

Masterarbeit

**In situ Untersuchung der ersten
Schmelzphasenbildung von infiltrierten
Feuerfestprodukten mittels
Hochtemperatur- Konfokalmikroskopie**

am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde der
Montanuniversität Leoben

vorgelegt von

Selina Riedler

eingereicht

Leoben, August 2017

Betreuer:

Dipl.-Ing. Volkmar Kircher

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Selina Riedler, erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe nach bestem Gewissen verfasst, andere als die ausgewiesenen Quellen nicht benutzt und inhaltlich übernommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Leoben, August 2017

Selina Riedler

Danksagung

Zuerst gebührt mein Dank all denjenigen, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Danken möchte ich dem Lehrstuhlleiter für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont Harald Harmuth für die Ermöglichung und Bereitstellung des Themas dieser Masterarbeit.

Ganz besonders gilt dieser Dank meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Volkmar Kircher, für seine ausgiebige Unterstützung, hilfreichen Anregungen und konstruktiven Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit. Danke für deine Zeit und Mühen.

Ich möchte den Mitarbeiter/innen des Institutes für Gesteinshüttenkunde für die Unterstützung bei der Probenpräparation, der Durchführung der REM-Untersuchungen und der Mithilfe bei der Durchführung der HT-LSCM Versuche danken.

Auch der Materials Center Leoben Forschung GmbH danke ich für die administrative Betreuung und die finanzielle Unterstützung dieser Masterarbeit.

Weiters möchte ich der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie der Standortagentur Tirol, für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms danken.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie für die liebevolle Unterstützung und Hilfe während der gesamten Studienzeit. Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten Anton Holzer der mir stets helfend zur Seite stand, mir viel Liebe und Kraft gegeben hat und mir stets mit Rat und Tat zu Seite stand.

Kurzfassung

Feuerfeste Produkte sind für viele industrielle Prozesse, die hohe Temperaturen benötigen, unverzichtbar. Ohne sie könnten Stahl, Nichteisenmetalle, Zement, Branntkalk und vieles mehr nicht hergestellt werden. Im Allgemeinen spricht man bei feuerfesten Erzeugnissen von nichtmetallischen keramischen Werkstoffen, deren Erweichungspunkt, der sogenannte Segerkegelfallpunkt, nach genormten Prüfverfahren (DIN 51060) über 1500°C liegt.

Die Lebensdauer feuerfester Erzeugnisse ist durch den Verschleiß begrenzt, der durch mechanische, thermische oder chemische Beanspruchungen entsteht. Eine Unterteilung des Verschleißes erfolgt üblicherweise in die Mechanismen der Erosion und Korrosion, wobei die Infiltration maßgebend beteiligt ist. Infiltration kann zu einer völligen Gefügeumbildung und –verdichtung führen, was zusammen mit Temperaturwechselbeanspruchungen zu Rissen und Abplatzungen führt.

Ziel dieser Arbeit war es die Eignung des Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskops für die Bestimmung von invarianten Punkten zu prüfen, wofür die erste Schmelzphasenbildung von drei infiltrierten Ausbausteinen untersucht wurde. Dafür wurden folgenden drei Praxisfälle herangezogen: ein Magnesiastein, ein Magnesiaspinellstein und ein Magnesiachromitstein. Zu Beginn wurden ca. 1x3x3 cm³ große Probenquader aus den infiltrierten Ausbausteinen präpariert, in Kunstharz getränkt und anschließend Anschliffe hergestellt. Danach wurden ca. 5x5x1 mm³ kleine Probenplättchen aus den Anschliffen herausgeschnitten. Um die genaue Phasenzusammensetzung der einzelnen Probenstücke zu analysieren wurden sie am Rasterelektronenmikroskop inklusive Röntgenmikroanalyse untersucht. Die infiltrierten Ausbausteine wurden dann nach Anzahl der Phasen gereiht und nach Ausheizen des Kunstharzes, beginnend bei dem Stein mit dem niedrigsten Phasenvorkommen, mittels HT-LSCM untersucht. Dazu wurden die Proben in einen Platintiegel eingelegt und unter Laborbedingungen analysiert. Um eine genaue Probertemperatur zu erhalten, wurde ein zusätzliches Thermoelement in den Ofen eingeführt und dort direkt auf den Probenstücken positioniert. Die Hochtemperaturkammer wurde mit einem definierten Heizprogramm beheizt und die Schmelzphasenbildung wurde in situ beobachtet und aufgezeichnet. Bei der Auswertung wurden die Temperaturen der ersten Schmelzphasenbildung aus den aufgezeichneten Videos ermittelt und die dazugehörigen Phasen wurden denen der REM- Untersuchungen zugeordnet. Anschließend wurden die Ergebnisse mit Phasendiagrammen und thermochemischen Berechnungen verglichen.

Die erste infiltrierte Steinqualität, die die niedrigste Anzahl an Phasen aufweist, war ein Magnesiastein aus einem Hochbrandofen. Die Ergebnisse ergaben eine erste Schmelzphasenbildung von Monticellit neben den Nachbarphasen Merwinit und Periklas bei einer Temperatur von 1456°C. Durch Vergleich mit dem invarianten Punkt aus dem CMS-Phasensystem, der bei 1490°C liegt, ergibt sich ein Temperaturunterschied von 34°C. Somit ist das Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskop für Untersuchungen der ersten Schmelzphasenbildung nachweisbar sehr gut geeignet. Der Temperaturunterschied ist darauf zurückzuführen, dass im Stein kein reines 3-stoff System vorliegt. FactSage Berechnungen zeigen, dass der höhere Al₂O₃- Gehalt des Ausbausteins den invarianten Punkt deutlich herabsetzt.

Als zweiter Praxisfall wurde ein Magnesiaspinellstein aus einem Normalschachtofen untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass feuerseitig MA- Spinell und C₂S in einem Temperaturbereich von 1291°C bis 1319°C die ersten Schmelzphasen bilden. Kurz vor der Infiltrationsgrenze ist eine erste Schmelzphasenbildung von Monticellit, Merwinit und MA-Spinell bei 1351°C zu beobachten. Diese Ergebnisse stimmen mit den FactSage Berechnungen überein. Der niedrigste invariante Punkt von 1061°C wurde direkt an der Infiltrationsgrenze ermittelt. Dieser niedrige invariante Punkt konnte auf ein Eutektikum von Nephelin und Kalifeldspat zurückgeführt werden.

Der dritte infiltrierte Ausbaustein, der die höchste Anzahl an Phasen besitzt, war ein Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter. Die erste Versuchsreihe bei der infiltrierte, entkohlte Proben untersucht wurden zeigte, dass bereits beim Ausheizen des Kunstharzes im Carbolite Ofen, bei Temperaturen unter 450°C, erste Reaktionen stattgefunden haben. Da die Sulfide bereits während der Probenvorbereitung rösten, wurden auch Versuche mit Kunstharz, durchgeführt. Die Auswertung ergab, dass ab einer Temperatur von 319°C ein Röstprozess der sulfidhaltigen Phasen beginnt. Bei diesem Röstprozess nimmt der als Sulfid gebundene Schwefel den Sauerstoff aus der Atmosphäre auf und oxidiert zum gasförmigen Schwefeldioxid. Während diese Versuche unter normalen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wurden, wurden zusätzlich Versuche mit Argonspülung durchgeführt um das Schmelzen der Sulfide zu beobachten. Die Schmelzphasenbildung der Sulfide konnte in einem Temperaturbereich von 431°C bis 742°C beobachtet werden. Im Zuge der letzten Versuchsreihe wurde der uninfiltrierte Bereich, direkt nach der Infiltrationsgrenze des Magnesiachromitsteins untersucht. Dabei wurde eine erste Schmelzphasenbildung von Monticellit in Kontakt mit Periklas und Chromit bei einer Temperatur von 1332°C ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 PROBLEMSTELLUNG	1
2 STAND DER TECHNIK	2
2.1 Feuerfeste Erzeugnisse	2
2.1.1 Basische feuerfeste Erzeugnisse	3
2.2 Verschleiß feuerfester Erzeugnisse	4
2.3 Produktion und Verwendung von Kalk	5
2.3.1 Produktion von Branntkalk	6
2.3.2 Verwendung von Kalkstein und Kalk	6
2.3.3 Aufbau und Funktionsweise von Kalkschachtöfen	7
2.3.4 Feuerfeste Zustellung von Kalkschachtöfen	9
2.4 Produktion und Verwendung von Nickel	9
2.4.1 Produktion von Nickel	9
2.4.2 Verwendung von Nickel	10
2.4.3 Schwebeschmelzverfahren	10
2.4.4 Feuerfeste Zustellung eines Top Blown Rotary Converters	11
2.5 Untersuchungs- und Berechnungsmethoden für die Bestimmung von invarianten Punkten	12
2.5.1 Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie	12
2.5.2 Heitzschmikroskopie	13
2.5.3 Differential- Thermoanalyse	13
2.5.4 Thermochemische Berechnung mittels FactSage	13
2.5.5 Zusätzliche Prüfmethode für chemische und mineralogische Analysen	13
3 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN	16
3.1 Probencharakterisierung	16
3.1.1 Magnesiastein	16
3.1.2 Magnesiaspinellstein	18
3.1.3 Magnesiachromitstein	19
3.2 Probenvorbereitung	20
3.3 Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse	20
3.4 Untersuchung der ersten Schmelzphasenbildung mittels Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie	21
3.4.1 Probenvorbereitung	21
3.4.2 Versuchsdurchführung mit dem HT- LSCM	21
3.4.3 Datenauswertung	24
4 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	26
4.1 Ergebnisse des Magnesiasteins	26
4.1.1 Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiasteins	26
4.1.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse des Magnesiasteins	26
4.1.3 Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung des Magnesiasteins	27
4.1.4 Thermochemische Berechnung des Magnesiasteins	29

4.2	Ergebnisse des Magnesiaspinellsteins	30
4.2.1	Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiaspinellsteins	30
4.2.2	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgen-mikroanalyse des Magnesiaspinellsteins	30
4.2.3	Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung des Magnesiaspinellsteins	34
4.2.4	Thermochemische Berechnungen des Magnesiaspinellsteins	36
4.3	Ergebnisse der Untersuchung des Magnesiachromitsteins	37
4.3.1	Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiachromitsteins.....	37
4.3.2	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse des Magnesiachromitsteins.....	38
4.3.3	Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung des Magnesiachromitsteins	42
4.3.4	Thermochemische Berechnung des Magnesiachromitsteins.....	49
5	RESUMEE	50
6	LITERATUR.....	I

Abkürzungsverzeichnis

OT	Ofentemperatur
PT	Probentemperatur
HT- LSCM	High Temperature Laser Scanning Microscope
DTA	Differential- Thermoanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RDA	Röntgendiffraktometeranalyse
HPS Hochbrandofen	High Performance Shaft Kiln
TBRC	Top Blown Rotary Converter

1 Problemstellung

Feuerfeste Erzeugnisse sind für viele industrielle Prozesse, wie zum Beispiel die Stahl-, Aluminium-, Kupfer-, Nichteisenmetall-, Branntkalk- und Glaserzeugung, unverzichtbar. Je nach Anwendung und Einsatzort halten feuerfeste Erzeugnisse Temperaturen über 2000°C stand.

Ziel dieser Arbeit ist es die Eignung eines Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskops für die Bestimmung von invarianten Punkten zu prüfen. Zusätzlich soll ein Setup erprobt werden, dass repräsentative Ergebnisse ermöglicht. Die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung soll mit einem externen Thermoelement überprüft werden. Um die Genauigkeit der Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie in Bezug auf die Ermittlung von invarianten Punkten zu gewährleisten, sollen die Ergebnisse mit Phasendiagrammen und thermochemischen Berechnungen verglichen werden.

Hierzu soll die erste Schmelzphasenbildung von drei Praxisfällen untersucht werden. Bei den zu untersuchenden infiltrierten Ausbausteinen handelt es sich um einen Magnesiastein aus einem HPS Hochbrandofen, einen Magnesiaspinellstein aus einem Normalschachtofen und einen Magnesiochromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter. Die verschiedenen Steinqualitäten sollen nach Anzahl der Phasen gereiht und beginnend bei dem Stein mit dem niedrigsten Phasenvorkommen mittels HT-LSCM untersucht werden.

2 Stand der Technik

2.1 Feuerfeste Erzeugnisse

Bei feuerfesten Erzeugnissen spricht man von nichtmetallischen keramischen Werkstoffen, deren Erweichungspunkt, der sogenannte Segerkelgelfallpunkt, nach den genormten Prüfverfahren (DIN 51060) über 1500°C liegt. Erweicht der Probenkörper über 1800°C handelt es sich um hochfeuerfeste Werkstoffe. Je nach Einsatzgebiet halten feuerfeste Werkstoffe Temperaturen bis zu 2500°C stand.

In der Praxis unterscheidet man zwischen geformten und ungeformten feuerfesten Erzeugnissen. Die geformten Produkte sind Steinerzeugnisse oder Fertigteile, die hauptsächlich als Formteilelemente produziert werden. Diese Baustoffe werden in den meisten Fällen durch sintern thermisch vorbehandelt, um ein bestimmtes Gefüge zu erhalten. Dazu werden die Steine in einem ca. 100-150m langen Tunnelofen je nach Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 1250°C und 1800°C gebrannt. Mit Ausnahme der Feuerbetonerzeugnisse ist der Anteil der kaltgebundenen geformten Erzeugnisse gering. Bezüglich der Formgestaltung der geformten feuerfesten Baustoffe ist anzumerken, dass 90% der Produktion standardisierte Produkte sind. Vorteile liegen dabei in der leichteren Austauschbarkeit, kleinere Lagerhaltung, kürzere Lieferzeiten und größere Gleichmäßigkeit der Qualität.

Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse bestehen aus einem Zuschlagstoff und einem oder mehreren Bindemitteln. Die Verarbeitung erfolgt direkt im Anlieferungszustand oder nach Zugabe von Flüssigkeiten. Ein Vorteil der Zustellung mit ungeformten Erzeugnissen ist, dass wesentlich weniger Dehnfugen entstehen, was sich positiv auf den Korrosionswiderstand auswirkt. In Bezug auf Rohstoffeinsatz und Chemismus entsprechen ungeformte Erzeugnisse den geformten Baustoffen. Eine Einteilung aufgrund der verschiedenen Bindungsarten ist sowohl für geformte als auch für ungeformte feuerfeste Erzeugnisse möglich. Man unterscheidet zwischen keramischer, hydraulischer, organischer und chemischer Bindung. [1]

Eine weitere übliche Einteilung feuerfester Baustoffe erfolgt in basische und nicht basische feuerfeste Erzeugnisse. Nicht basische feuerfeste Produkte bestehen hauptsächlich aus SiO_2 und Al_2O_3 . Dazu zählen z. Bsp. Silikasteine, Schamotte, Sinter- und Schmelzmullit, Sinterbauxit oder hochtonerdehaltige Bau- und Rohstoffe. Da im Rahmen dieser Arbeit basische feuerfeste Produkte untersucht werden, wird in Abschnitt 2.1.1 näher darauf eingegangen.

Die Einsatzmöglichkeiten feuerfester Erzeugnisse sind vielfältig. In Tabelle 1 sind einige Steine mit deren Verwendungsmöglichkeit aufgelistet.

Tabelle 1: Verwendungsmöglichkeiten verschiedener feuerfester Erzeugnisse

Typ	Einsatzgebiet
Silikastein	Glasofen- Gewölbe
Schamottestein	Ofenbau, Heizkessel
Tonerreicher Stein	Pfannen, Winderhitzer
Zirkonsilikastein	Glasofen
Siliciumcarbidstein	Müllverbrennung
Kohlenstoffstein	Hochofengestell
Magnesiastein	Gasspülstein, Kalkschachtofen
Magnesiaspinellstein	Kalkschachtofen
Magnesiazirkonstein	Glaskammergitterung
Magnesiachromitstein	Zementdrehrohr
Schmelzmagnesiastein	Konverterabstich
Magnesiagrafitstein	Stahlkonverter

2.1.1 Basische feuerfeste Erzeugnisse

Basische feuerfeste Erzeugnisse werden Produkte genannt, die in unterschiedlichen Mengen als Hauptoxid Magnesium- und/oder Calciumoxid enthalten. Die Rohstoffe für die Herstellung basischer feuerfester Produkte sind vorrangig die Karbonate Magnesit und Dolomit. Zu den basischen feuerfesten Erzeugnissen werden auch Chromit- Spinell- und Forsteritsteine zugeordnet, obwohl diese nahezu neutral sind.

Als natürlicher Rohstoff kommt Magnesit als Spatmagnesit mit hohem Eisengehalt oder als kryptokristalliner Magnesit mit niedrigem Eisengehalt vor. Der natürlich vorkommende Magnesit ($MgCO_3$) wird durch Brennen in Sintermagnesia überführt. Magnesia kann auch synthetisch aus Seewasser gewonnen werden. Durch Zugabe von Kohlenstoff als Bindemittel und Rohstoff zu Sinter- und/oder Schmelzmagnesia können Kohlenstoff gebundene Magnesiasteine oder Magnesiacarbonsteine mittels Tempern produziert werden. Gebrannte Magnesiasteine entstehen durch Zugabe eines Bindemittels, welches durch den Brennvorgang bei hohen Temperaturen eine keramische Bindung zwischen den Periklaskristallen herstellt.

Weitere basische Erzeugnisse sind Doloma- und Forsteritsteine. Die Herstellungsverfahren der Dolomasteine sind gleich jenen der Magnesiasteine, jedoch mit Dolomit als Rohstoff. Forsteritsteine werden durch Brennen von eisenarmen Olivin mit feinkörniger Sintermagnesia erzeugt. Damit technisch einwandfreier Sinterdolomit wirtschaftlich erzeugt werden kann, muss dieses gebirgsbildende Mineral folgende Anforderungen erfüllen: homogene Verteilung von Fremdoxiden, kaum Verunreinigungen, MgO- Gehalt größer 18%, Kristallgröße kleiner $200\mu m$ und gute Festigkeit.

Zu basischen feuerfesten Erzeugnissen zählen auch die in dieser Arbeit untersuchten Magnesia-, Magnesiachromit- und Magnesiaspinellsteine. Eingesetzt werden basische feuerfeste Steine in der Zement- und Kalkindustrie sowie in der Schwermetall- Metallurgie. Wesentlich bei diesen Steinen ist die hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber basischen Schlacken, Alkalien und Eisenoxid. [2]

Magnesiasteine werden durch Brennen von natürlichem Magnesit ($MgCO_3$) bei $1800^\circ C$ oder synthetische Seewassermagnesia bei $2000^\circ C$ erzeugt. Der Sinter wird zerkleinert, gepresst und bei Temperaturen von $1600^\circ C$ gebrannt. Die Feuerfestigkeit wird maßgebend von den niederschmelzenden Silikaten Monticellit (CMS) und Merwinit

(C_3MS_2) beeinflusst. Um möglichst wenig Silikatphasen zu erhalten muss der SiO_2 -Gehalt niedriger sein, damit sich das feuerfestere Dicalciumsilicat (C_2S) bilden kann. Eisenreiche Magnesia besitzen meist invariante Punkte unter $1400^\circ C$. Bei reduzierten Verhältnissen (Feuerseitig) ist das zweiwertige Eisen jedoch in der Magnesia löslich und bildet Magnesiawüstit (Mf), der den invarianten Punkt auf bis zu $1850^\circ C$ anhebt. In Abbildung 1 sind die Phasenbeziehungen zwischen den Hauptkomponenten MgO , CaO , SiO_2 und Fe_2O_3 dargestellt.

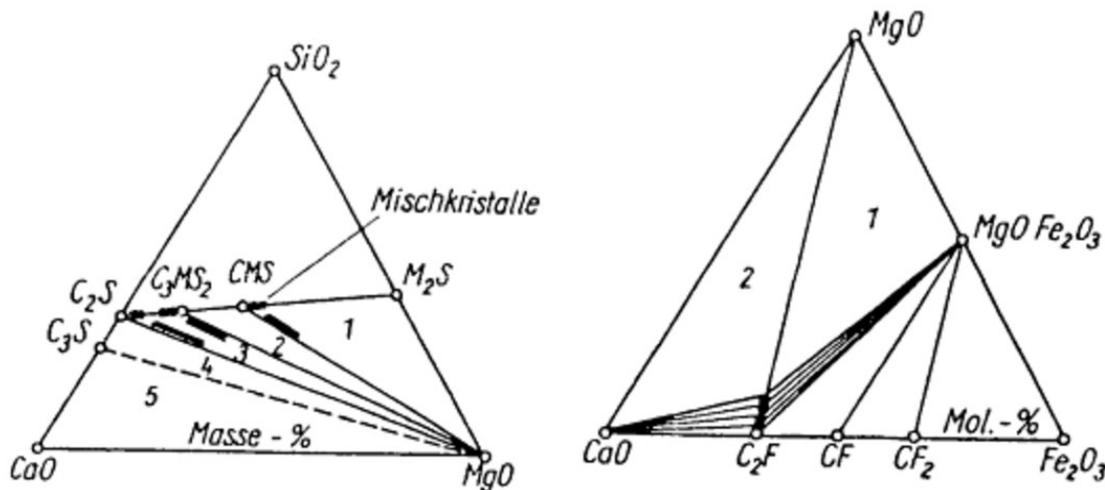


Abb. 1: Phasenbeziehungen zwischen MgO , CaO , SiO_2 und Fe_2O_3 nach Rankin und Greig [2].

Eine Sonderstellung der basischen feuerfesten Erzeugnisse haben Spinell- und Cr_2O_3 -Erzeugnisse. Diese Erzeugnisse zeigen ein neutrales Verhalten gegenüber basischen und sauren Medien. [2]

Magnesiaspinellsteine sind Steine auf Basis von Sintermagnesia mit Anteilen an Spinellen, die durch Tonerdezusatz (Al_2O_3) erzeugt werden. Der geringere Ausdehnungskoeffizient der Spinelle gegenüber der Magnesia führt zu einer verbesserten Temperaturwechselbeständigkeit. Ein Magnesiaspinellstein weist auch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf. [2]

Magnesiachromitsteine bestehen aus Chromerz und Sintermagnesia und verfügen über eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren Schlacken. Des Weiteren weisen Magnesiachromitsteine eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf. [2]

2.2 Verschleiß feuerfester Erzeugnisse

Die Lebensdauer feuerfester Werkstoffe wird durch den Verschleiß begrenzt, der durch eine Vielzahl an Faktoren entstehen kann:

Mechanische Belastung (Druck)

- Eigengewicht des Aufgabegutes
- Thermische Dehnung der Zustellung

Thermische Belastung

- Temperaturwechsel
- Mögliche Überhitzung

Chemischer Angriff

- Chemische Einwirkung von Schmelzen, Stäuben oder Gasen

Dynamische Belastung

- Befüllen von Aggregaten
- Bewegte Schmelzen

- Partikel-beladene Gase

Der Verschleiß feuerfester Werkstoffe wird üblicherweise in die Mechanismen Erosion und Korrosion unterteilt. Abb. 2 zeigt ein Verschleißmodell eines feuerfesten Steins mit den Verschleißarten und Folgen für den Stein.

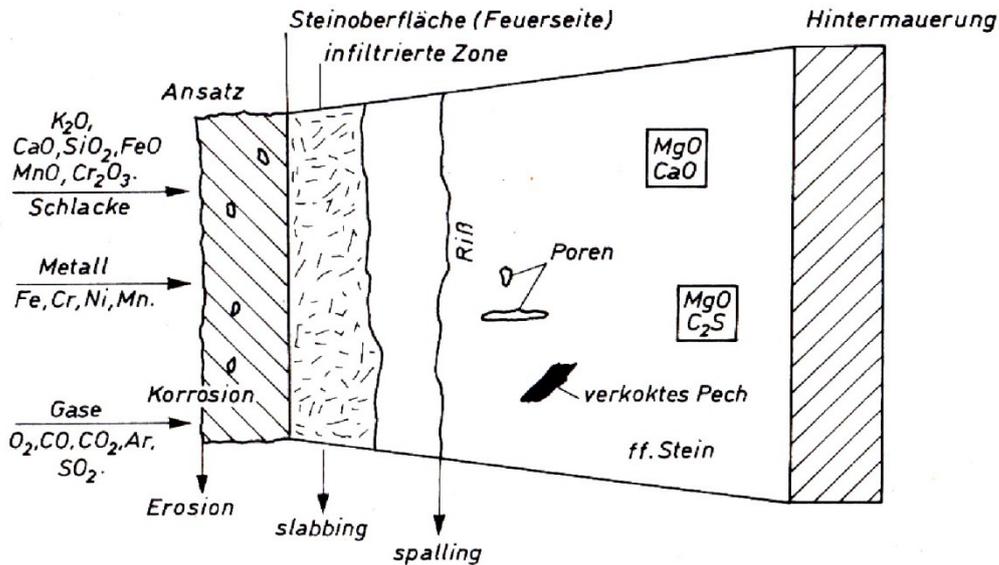


Abb. 2: Verschleißmodell bei feuerfesten Steinen [3].

Korrosion ist ein Vorgang, bei dem Gase, Metalle und/oder Oxide über die Kontaktfläche durch Poren und über Diffusion in das Steingefüge eindringen. Im Stein reagieren sie mit den relativ reaktionsträgen Komponenten, was zu Ansätzen und infiltrierten Bereichen mit niederschmelzenden Phasen führt. Erosion und Korrosion sind miteinander gekoppelt da durch den Lösungsangriff von Schlacken die keramische Bindung verloren geht, wodurch Partikel erosiv abgetragen werden können. Zusammen mit thermomechanischer Belastung führt Korrosion zum Abschälen (Slabbing) der stark veränderten Bereiche. Erosion beschreibt den Vorgang von Auswaschen und Abtragen fester Substanzen durch flüssige oder gasförmige Medien. Begünstigt wird dieser Vorgang durch hohe Porosität oder einem lockeren Gefügebautbau mit lockeren oder lose eingebundenen Körnungen. [3]

Infiltration kann zu einer völligen Gefügeumbildung und -verdichtung führen, was sich bei Temperaturwechselbeanspruchungen in Abplatzungen (Spalling) äußert. Das ist eine Rissbildung an der Grenze zwischen infiltriertem und nicht infiltriertem Bereich. Auch mechanische Schwächezonen, wie Risse, verbunden mit Temperaturwechsel haben Abplatzungen zur Folge. [3]

2.3 Produktion und Verwendung von Kalk

Calciumcarbonat (CaCO_3) kommt als dritthäufigstes Sedimentgestein in nahezu allen geologischen Formationen der Erdkruste vor, wobei Calcit (CaCO_3) und Dolomit ($(\text{CaMg})\text{CO}_3$) die wichtigsten Industriemineralien sind. Die Zusammensetzung der Kalksteine unterliegt je nach Entstehungsbedingungen starken Schwankungen und kann mineralische Verunreinigungen wie z. Bsp. Quarz, Feldspat, Hämatit und andere Minerale enthalten. Eine wichtige Eigenschaft der Carbonate ist deren Zersetzung in ein Oxid und CO_2 bei erhöhten Temperaturen, was die Produktion von z. Bsp. Branntkalk und Magnesia ermöglicht.

2.3.1 Produktion von Branntkalk

Nach dem Abbau und den üblichen aufbereitungstechnischen Prozessen wird ein Teil des Kalksteins (CaCO_3) direkt als Schotter, Splitt, Sand oder Mehl verkauft. Für den Großteil der Anwendungen muss er jedoch zu Branntkalk (CaO) gebrannt werden. Für den Brennvorgang werden in der Industrie Schacht- oder Drehrohröfen verwendet. Branntkalk wird durch Entsäuern des Kalksteins bei Temperaturen zwischen 900°C und 1300°C hergestellt. Die Gleichung (1) beschreibt die endotherme Zerfallsreaktion bei der Kalkstein unter Wärmezufuhr zu Calciumoxid und gasförmigem Kohlendioxid zerfällt.



Die Qualität des Branntkalkes hängt von diversen Parametern wie dem Brennstoff, der Brenntemperatur und der Verweilzeit im Ofen ab.

Dieser Stückkalk kann durch weiteres Mahlen und Veredelung zu einem Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gelöscht werden. Bei der Herstellung des Kalkhydrates wird dem Branntkalk flüssiges oder dampfförmiges Wasser zugesetzt. Diese exotherme Reaktion (siehe Gleichung (2)) wird in der Praxis als Kalklöschen bezeichnet.



Die starke Wärmeentwicklung bei dieser Reaktion führt zur teilweisen Verdampfung des eingesetzten Wassers. Das Löschverhalten wird von verschiedenen Einflussgrößen wie der Temperatur des Löschwassers und des Branntkalkes sowie dem Brenngrad des Kalkes beeinflusst. Je höher die Temperatur des Branntkalkes und des Löschwassers ist, desto höher ist auch die Hydratisierungsgeschwindigkeit. Hart gebrannter Kalk hat eine kleinere spezifische Oberfläche und eine geringere Porosität als weicher gebrannter Kalk, daher sinkt die Löschgeschwindigkeit mit steigendem Brenngrad. Des Weiteren beeinflussen auch Verunreinigungen im Branntkalk und Löschwasser das Löschverhalten. Bei der Recarbonatisierung bildet Löschkalk mit CO_2 wieder Kalkstein. Dabei löst sich das CO_2 der Luft in Wasser und wird dann vom Löschkalk aufgenommen. [4]

2.3.2 Verwendung von Kalkstein und Kalk

Kalk und Kalkstein sind unersetzbare Grundstoffe deren Einsatzgebiete als naturbelassener Kalkstein, als gebranntes Calciumoxid, als gelöstes Kalkhydrat oder als chemisch gefälltes Calciumcarbonat vielfältig sind.

In Industrieländern wird rund ein Drittel der gesamten Branntkalkproduktion in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. Kalkprodukte werden als Schlackenbildner eingesetzt, die das Roheisen oder den Rohstahl „reinigen“ in dem sie unerwünschte Elemente oder oxidische Einschlüsse aus dem Stahl in die Schlacke überführen.

Ein weiterer großer Abnehmer der Kalkprodukte ist die Bauindustrie. Im Mauerbau findet er als Kalksandstein oder Porenbetonstein seine Anwendung und hält als Mörtel Steine zusammen. Eine wichtige Einsatzmöglichkeit von Kalkstein ist die Verwendung als Zuschlag im Beton, wo er im Straßen- und Hochbau ein unersetzbarer Baustoff ist.

Eine wichtige Rolle spielt Kalk bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der der Härtegrad durch Zugabe von Kalk reguliert und der pH-Wert eingestellt werden kann. Auch Schwermetalle im Wasser können durch verschiedene Kalkprodukte gebunden und somit entsorgt werden.

Der Umweltschutz ist ebenfalls ein wichtiges Einsatzgebiet, bei dem Kalk viele Aufgaben wie die Reinigung von Abgasen, den Einsatz als Hilfsstoff in Kläranlagen u.v.m. übernimmt.

In der Land- und Forstwirtschaft ist Kalk unentbehrlich. Neben dem Humusgehalt hängt die Fruchtbarkeit eines landwirtschaftlich genutzten Bodens vor allem vom Kalkgehalt ab, da das Element Calcium ein lebensnotwendiger Nährstoff für alle Pflanzen ist.

Auch im Alltag ist Kalk durch die chemische Industrie in vielen verschiedenen Produkten wie Zahnpasta, Seife und Toilettenpapier enthalten. Außerdem werden viele Lebensmittel und pharmazeutische Produkte wie z. Bsp. Kopfschmerztabletten unter Einsatz von Kalk produziert. [5]

2.3.3 Aufbau und Funktionsweise von Kalkschachtöfen

High Performance Shaft Kiln

Der HPS Hochbrandofen (High Performance Shaft Kiln) wird für Mittel- und Hartbrandkalk verwendet und liefert niedrigaktiven Branntkalk. Dabei wird der HPS Hochbrandofen mit kleinstückigem Kalkstein beschickt, welcher in der Vorwärmzone durch die Verbrennungsgase vorgewärmt wird. In der Brennzone erfolgt der Entsäuerungsprozess (siehe Kap. 2.3.1, Glg. (1)), bei dem der Branntkalk entsteht. In der Kühlzone kühlt der Branntkalk ab und wärmt dabei die Verbrennungsluft vor. Der Austrag des Branntkalkes befindet sich an der Unterseite des Ofens. Das Befeuersystem kann aus bis zu 3 Brennebenen bestehen. Die von außen eingeführten Brennerlansensysteme ermöglichen Temperaturen von bis zu 2000°C im Ofeninneren. [6] In Abbildung 3 ist ein HPS Hochbrandofen der Firma März dargestellt.

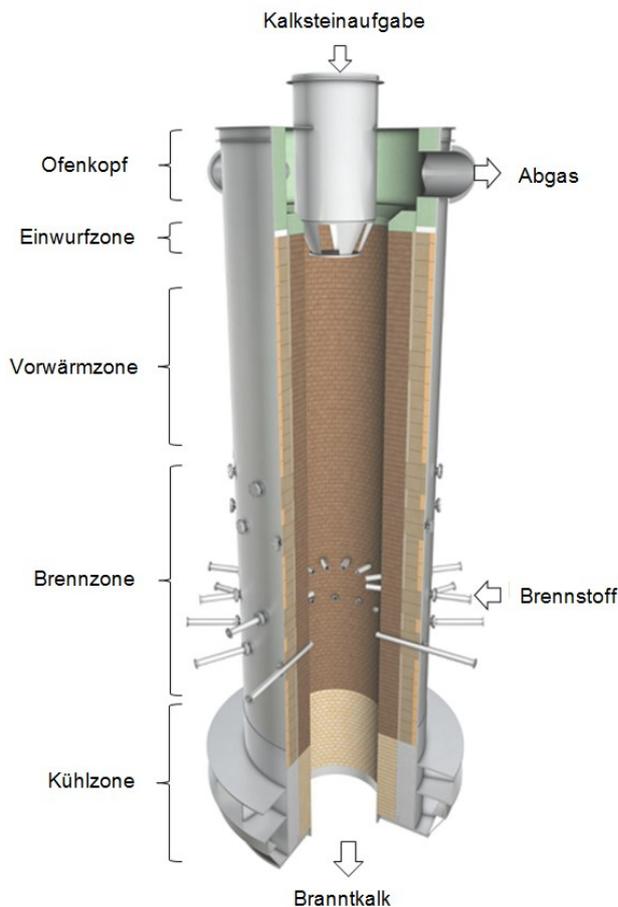


Abb. 3: HPS Hochbrandofen für die Herstellung von Branntkalk [7].

Normalschachtofen

Der Normalschachtofen ist das verbreitetste Ofensystem für die Herstellung von Branntkalk, obwohl es eine Vielzahl an Schachtofenformen gibt. Ein Normalschachtofen wird von oben kontinuierlich geschickt. Das Rohgut durchläuft langsam rutschend die verschiedenen Temperaturbereiche und wird unten als Branntkalk ausgetragen. Der Aufbau eines Normalschachtofens ist in Abbildung 4 dargestellt. Im Gegensatz zum HPS Hochbrandofen mit dem Brennerlanzensystem wird im Normalschachtofen als Energieeintrag für die Entsäuerung Koks verwendet. [7]



Abb. 4: Normalschachtofen für die Herstellung von Branntkalk [7].

2.3.4 Feuerfeste Zustellung von Kalkschachtöfen

Der Aufbau des Feuerfestfutters eines Schachtofens kann im Gegensatz zu einem Drehrohrofen mehrschichtig gestaltet werden, was zu einer besseren Isolierung und einem geringeren Wärmeverlust durch die Schachtwand führt.

In der Vorwärmzone liegt die Temperatur in einem Bereich von 20 bis 650°C. Aufgrund der Feuchte des Aufgabegutes, der relativ geringen Temperatur und dem hohen Abrieb in dieser Zone wird vorwiegend hochabriebfeste Schamotte als Verschleißfutter eingesetzt. Magnesisches Feuerfestfutter würde durch feuchtebedingte Hydratationserscheinungen angegriffen werden.

Die Brennzone stellt die höchsten Anforderungen an die Feuerfesttechnik. Neben dem hohen Abrieb ist hier die hohe thermische Beanspruchung die Hauptverschleißursache. Aufgrund der durchschnittlichen Temperatur von 1250°C werden hier magnesitische Produkte eingesetzt. Eine weitere Verschleißursache ist die Infiltration der Steine durch niedrigschmelzende Phasen. An der Grenze zwischen infiltriertem und nicht infiltriertem Stein entsteht ein unterschiedliches Dehnungsverhalten was Scherspannungen zur Folge hat. Dies führt beim Abkühlen zum Abplatzen der infiltrierten Schicht.

Brantkalk ist relativ weich, weshalb in der Kühlzone kein besonders hoher Abrieb auftritt. Darüber hinaus ist auch die Temperatur mit 100°C bis 400°C relativ gering. In dieser Zone ist die Kaltdruckfestigkeit für die Auswahl des richtigen Materials von Bedeutung, da das gesamte Gewicht der Ausmauerung auf den untersten Steinen lastet. [6]

2.4 Produktion und Verwendung von Nickel

Im Nickelerzbergbau sind sulfidische Nickelerzlagerstätten sowie lateritische Verwitterungslagerstätten von wirtschaftlicher Bedeutung. Lateritische Nickelerze sind im Gegensatz zu den Erzen der sulfidischen Nickelerzlagerstätten leichter zu gewinnen, da die Erze weich und nahe der Erdoberfläche zu finden sind. Das bergmännische Abbauverfahren wird dem jeweiligen Lagerstättentyp, das Aufbereitungsverfahren der mineralogischen Zusammensetzung und der Korngröße angepasst. [8]

2.4.1 Produktion von Nickel

Nickel wird hauptsächlich aus nickel- und kupferhaltigen Eisenerzen gewonnen. Zunächst wird durch Flotation der Nickelgehalt auf etwa 5% angereichert. Danach wird das Erz vorgeröstet, um einen Teil des Eisensulfids in Eisenoxid umzuwandeln. Das vorgeröstete Material wird mit Koks und Silikaten aufgeschmolzen, um das Eisenoxid als Eisensilikat zu verschlacken. Neben der Eisensilikat-Schlacke bildet sich auch ein flüssiger **Kupfer-Nickel-Rohstein** (Schmelze aus NiS, Cu₂S und FeS) aus. Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte von Rohstein und Schlacke können diese getrennt abgestochen werden. Nach dem Abstechen des Rohsteins wird er in einem Konverter durch Einblasen von Sauerstoff vom übrigen Eisen befreit und anschließend mit Siliciumdioxid verschlackt. Ergebnis ist ein eisenfreier Kupfer-Nickel-Feinstein, der zu 80% aus Kupfer und Nickel und zu 20% aus Schwefel besteht.

Für die Gewinnung von **Rohnickel (metallischem Nickel)** muss jedoch das Nickel vom Kupfer getrennt werden. Hierzu wird der Feinstein mit Natriumsulfid und Koks verschmolzen und es entstehen zwei einfach zu trennende Phasen aus Kupfer-Natriumsulfid und Nickelsulfid. Das Nickelsulfid wird zu Nickeloxid geröstet und mit Koks zu metallischen Nickel reduziert.

Das Rohnickel kann auf elektrolytischem Wege oder durch das Mond-Verfahren gereinigt werden. Dieses Spezialverfahren beruht auf der Bildung und Zersetzung des Nickeltetracarbonyls. [9]

2.4.2 Verwendung von Nickel

Ein großer Teil der Nickelproduktion wird für die Herstellung von nichtrostenden Stählen und Legierungen verwendet. Besonders bei Legierungen mit Eisen, Kupfer und hochschmelzenden Metallen verbessert er das Korrosionsverhalten und die mechanisch-physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit, Zähigkeit, Elastizität und Temperaturbeständigkeit. Als Metall wird Nickel in geringeren Mengen benötigt, wie z. Bsp. als Katalysator bei der Hydrierung von Fettsäuren. Auf Grund seiner vor Oxidation schützenden Eigenschaft wird Nickel auch als Korrosionsschutz eingesetzt. [8]

2.4.3 Schwebeschmelzverfahren

Das Schwebeschmelzverfahren wird hauptsächlich für die Gewinnung von Nickel und Kupfer verwendet. Bei diesem Verfahren wird das das Erzkonzentrat mit Heißwind vorgewärmt und zu Nickelstein geschmolzen. Neben dem flüssigen Nickelstein entsteht auch Eisensilikat-Schlacke. Aufgrund ihrer unterschiedlichen spezifischen Gewichte können die zwei Schichten getrennt voneinander abgestochen werden. Abb. 5 zeigt schematisch das Schwebeschmelzverfahren. [10]

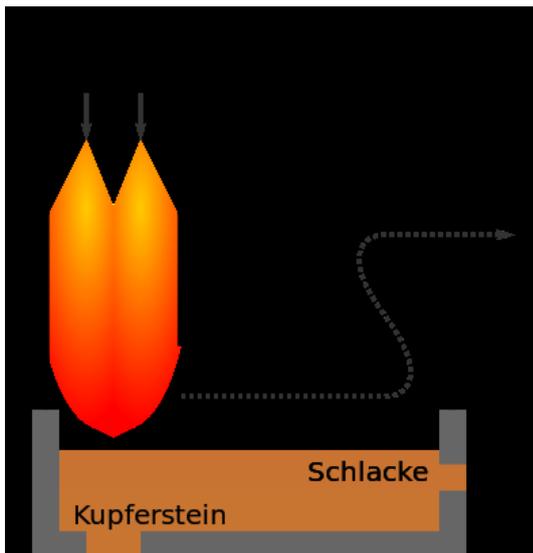


Abb. 5: Schwebeschmelzverfahren für die Gewinnung von Kupfer oder Nickel [10].

Der Nickelstein wird in einem Konverter durch Einblasen von Luft zu Kupfer-Nickelfeinstein umgewandelt. Für diesen Prozess kann ein TBRC (Top Blown Rotary Converter) verwendet werden. Die Befüllung des Converters mit Nickelstein erfolgt in senkrechter Position. Danach wird der Ofen in Betriebsposition gefahren und beginnt sich zu drehen. Sauerstoff wird durch eine Sauerstoffflanze eingeleitet und auf das Material aufgeblasen. Am Ende des Prozesses entsteht Matte (75% Cu und Ni, 2% Fe, 20% S) und Schlacke, die aufgrund ihrer unterschiedlichen spezifischen Gewichte getrennt abgestochen werden. Matte ist eine geschmolzene Metall-Sulfid Phase aus der die typischen Metalle für weitere Prozesse entnommen werden. Abbildung 6 zeigt den Aufbau eines TBRCs. [11]

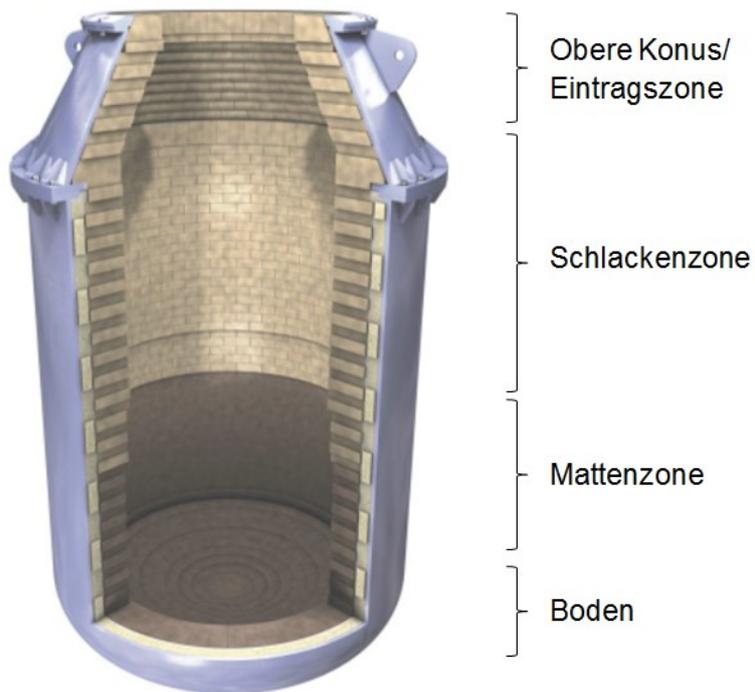


Abb. 6: TBRC mit Zonenbeschreibung [7].

2.4.4 Feuerfeste Zustellung eines Top Blown Rotary Converters

Die Feuerfestzustellung eines TBRCs ist außer den üblichen Belastungen wie Heißerosionen, chemischen Angriffen und Thermoschocks auch noch einer Rotation ausgesetzt. Üblicherweise werden für die Feuerfestzustellung hochgebrannte MgO-Steine auf Basis von hochgebrannter Sinter- oder Schmelzmagnesia und Magnesiachromitsteine verwendet. Diese Steine weisen gegenüber basischen Schlacken eine hohe Beständigkeit auf. [7]

2.5 Untersuchungs- und Berechnungsmethoden für die Bestimmung von invarianten Punkten

Um die Feuerfestzustellung in Öfen optimieren zu können, ist es wichtig die erste Schmelzphasenbildung von infiltrierte Ausbausteine zu untersuchen und zu berechnen. Gängige Untersuchungs- und Berechnungsmethoden dazu werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.5.1 Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie

In situ Untersuchungen mittels dem HT- LSCM (High Temperature Laser Scanning Confocal Mikroskope) eignen sich für die Untersuchung der ersten Schmelzphasenbildung sehr gut, da es einige Vorteile gegenüber anderen Methoden bietet:

- Hohe Temperaturen erreichbar
- Hohe Heiz- und Kühlraten
- Schutzgasatmosphäre einstellbar
- Gute grafische Auflösung auch bei hohen Temperaturen
- Leichte Ofensteuerung und direkte Proben temperaturmessung

Aufgrund dieser Vorteile, insbesondere da hochauflösende Bilder einer Probe bei sehr hohen Temperaturen aufgenommen werden können, werden im Zuge dieser Arbeit Versuche mittels HT- LSCM durchgeführt.

Bei einem HT- LSCM wird zur Belichtung der Probe ein He- Ne Laser verwendet. Der Vorteil des Lasers liegt darin, dass er verglichen mit der Wärmestrahlung der Probe eine viel höhere Beleuchtungsintensität aufweist. Das Laserlicht wird auf die Probe fokussiert und das von der Probe reflektierte Licht wird von einem lichtempfindlichen Sensor detektiert. In dieser Arbeit wird ein Mikroskop verwendet, das mittels Linienscanner die Probenoberfläche abscannt. Das erzeugte Bild wird auf einem Monitor dargestellt und auf einer Festplatte gespeichert. Eine Besonderheit des HT- LSCM gegenüber herkömmlichen Mikroskopen ist eine zusätzliche Blende. Durch diese Blende kann der Detektor nur jene Lichtstrahlen erfassen, die die Blende passieren können. Folglich wird ein sehr dünner optischer Schnitt erschaffen, der ein hochauflösendes Bild erzeugt. [12] [13]

Die Hochtemperaturkammer des HT-LSCMs befindet sich unter dem Objektiv. In diesem wassergekühlten, elliptischen Spiegelofen befindet sich der Probenträger im oberen Brennpunkt des Ellipsoids. Im unteren Brennpunkt ist eine Halogenlampe angebracht, die durch einen Gasstrom gekühlt wird. Aufgrund der Goldbeschichtung der ellipsoidischen Hochtemperaturkammer wird die Strahlung dieser Lampe auf die Probe im oberen Brennpunkt gebündelt. Dadurch können hohe Temperaturen und Heizraten erreicht werden. Versuche können außerdem unter Vakuum oder in verschiedenen Atmosphären durchgeführt werden. Um die Ofenatmosphäre einzustellen, kann die Hochtemperaturkammer mit verschiedenen Gasen gespült werden. [14]

2.5.2 Heitzschmikroskopie

Die Heitzschmikroskopie ist ein weiteres Hochtemperaturprüfverfahren zur Charakterisierung von Proben während des Aufheizens. Bei dieser Untersuchungsmethode kann z. Bsp. Kohlenstoffabbrand, die erste Schmelzphasenbildung und die Bildung von homogenen Schmelzphasen in Gießpulverproben für den Strangguss von Stahl beobachtet werden. Außerdem kann während des Abkühlens das Erstarrungsverhalten transparenter Schlacken und die Bildung erster Kristalle untersucht werden.

Bei der Versuchsdurchführung wird die Probe in den Ofenraum eingelegt. Bei Bedarf kann ein Thermoelement zur Messung der genauen Proben temperatur eingelegt werden. Während der Untersuchung wird ein Video aufgezeichnet und mittels Software werden Zeit- und Temperaturinformationen in das Video integriert. Die Heiz- und Kühlraten vom Heitzschmikroskop sind im Vergleich zum dem HT- LSCM deutlich geringer. [15]

2.5.3 Differential- Thermoanalyse

Die DTA (Differential- Thermoanalyse) ist ein thermisches Messverfahren, mit dem endo- oder exotherme Umwandlungen in einer Probe untersucht werden. Sie ist eine Möglichkeit um das Aufschmelzverhalten von Pulvern und Schlacken in Bezug auf Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen zu untersuchen.

Das Messprinzip der DTA besteht aus der gleichzeitigen Erhitzung und Temperaturmessung einer Probensubstanz und einem Referenzmaterial. Die Temperaturdifferenz der Probe und des Referenzmaterials wird in einem Thermogramm als Funktion der Temperatur dargestellt. Entsteht während der Messung eine endo- oder exotherme Reaktion, ist dieser Vorgang im Thermogramm als Peak erkennbar. Der invariante Punkt einer Schlacke ist an einem endothermen Peak zu erkennen, da für die Schmelzphasenbildung Energie benötigt wird. [16]

2.5.4 Thermochemische Berechnung mittels FactSage

Mittels einer FactSage Berechnung (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) kann die Temperatur des invarianten Punktes eines Phasensystems berechnet und somit die Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung bestimmt werden.

FactSage ist aus einer Verschmelzung von zwei Programmen, Fact-Win/F*A*C*T und ChemSage/SOLGASMIX, im Jahr 2001 entstanden. Das Programm bietet eine Reihe an Modulen zur Berechnung von chemischen Reaktionen, Gleichgewichten und Phasenzuständen. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen der thermochemischen Berechnung von Phasengleichgewichten und Phasendiagrammen, sowie den einzigartigen Möglichkeiten der Prozesssimulation und komplexen chemischen Gleichgewichten machen FactSage für Universitäten sowie für die Industrie unentbehrlich. [17]

2.5.5 Zusätzliche Prüfmethode n für chemische und mineralogische Analysen

Mit diesen Untersuchungsmethoden werden vor den Schmelzversuchen mikroskopische Untersuchungen und chemischen Analysen durchgeführt, um allgemeine Aussagen über die Phasenzusammensetzung der infiltrierten Ausbausteine zu ermöglichen.

Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse

Nach einer makroskopischen Beurteilung der infiltrierten Ausbausteine werden Bereiche in denen Risse, Infiltration und/oder Ausbrüche auftreten mikroskopisch untersucht. Dazu werden Proben im Auflichtmikroskop oder im REM (Rasterelektronenmikroskop) begutachtet.

Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops beruht darauf, dass die Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abgetastet wird. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf das zu untersuchende Material entstehen Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und Röntgenstrahlung. Die Energie der Röntgenstrahlung ist von der Ordnungszahl des emittierenden Atoms abhängig und somit für das betreffende Element charakteristisch. Mit einem energie- oder wellenlängendispersiven Detektorsystem kann die Strahlung aufgezeichnet und anschließend analysiert werden. Außerdem können morphologische Merkmale bei sehr hoher Vergrößerung und Tiefenschärfe erstellt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein REM mit einem energiedispersiven Detektorsystem verwendet. [18]

Diese Untersuchungsmethode eignet sich sehr gut um Proben von Ausbausteinen hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung zu untersuchen. Ebenso ist durch Stufenglühen eine Eingrenzung von invarianten Punkten möglich. Dabei wird die Probe auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt, abgequencht und anschließend untersucht. Durch Vergleich der Untersuchungen kann ein Temperaturbereich der ersten Schmelzphasenbildung ermittelt werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Diese Untersuchungsmethode wird für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe und somit auch für eine chemische Analyse von feuerfesten Produkten verwendet.

Bei der RFA wird die Materialprobe durch eine Röntgenstrahlung angeregt, wobei aus kernnahen Schalen Elektronen herausgeschlagen werden. Wird die entstandene Lücke durch ein Elektron einer höheren Schale nachbesetzt entsteht Röntgenfluoreszenzstrahlung. In der Gerätetechnik werden zwei verschiedene Detektionsprinzipie unterschieden: EDRFA energiedispersiven und WDRFA wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Der Hauptunterschied liegt darin, dass bei der WDRFA dem Detektor nur eine Wellenlänge eines Spektrums zugeführt wird. In der EDRFA wird die Probe mittels Röntgenstrahlung angeregt und die Röntgenfluoreszenzstrahlung wird von einem Halbleiterdetektor analysiert. [19]

Röntgendiffraktometrie

Die RDA (Röntgendiffraktometeranalyse) stellt eine grundlegende Methode zur mineralogischen Bestimmung von Proben dar. Mittels der RDA können auch Informationen über die Art der Bindung, die Kristallstruktur und Phasen erhalten werden.

Die Messung wird mit Hilfe eines Röntgenstrahls durchgeführt. Beim Auftreffen des Strahls auf die Probe findet Röntgenbeugung nach der Bragg'schen Gleichung (siehe Gleichung 3) statt, wenn eine Kristallgitterebene mit dem Gitterabstand d eines Minerals bei der Wellenlänge λ oder einem ganzzahligen Vielfachen von λ im Winkel Θ zum Strahl liegt.

$$n * \lambda = 2d * \sin(\Theta) \quad (3)$$

Der gebeugte Röntgenstrahl trifft auf den Detektor auf, welcher die detektieren Phasen als Peaks in einem Diffraktogramm, in dem die Strahlung über dem Streuwinkel aufgetragen

wird, erkennbar macht. Die weitere Auswertung erfolgt computerunterstützt auf Basis einer Datenbank. [20] [21]

Analysen sind auch in Abhängigkeit der Temperatur möglich. Dabei wird eine RDA in Kombination mit einer Heizkammer verwendet. Bei dieser Versuchsmethode werden auf verschiedenen Temperaturstufen Messungen durchgeführt. [22]

Die Pulverdiffraktometrie ist eine spezielle Variante der Röntgendiffraktometrie und wird zur Strukturanalyse polykristalliner Proben herangezogen. Dabei können einzelne vorkommende Mineralphasen qualitativ und mit der Rietveld-Analyse quantitativ bestimmt werden.

3 Durchführung der Untersuchungen

3.1 Probencharakterisierung

Im Zuge dieser Arbeit wurden Untersuchungen an drei infiltrierten Ausbausteinen durchgeführt. Untersucht wurden ein Anschliff eines Magnesiasteins aus einem Kalkschachtofen, vier Anschliffe eines Magnesiaspinellsteins aus einem Normalschachtofen und zwei Anschliffe eines Magnesiachromitsteins aus einem Top Blown Rotary Converter. Anschliffe dieser Steine wurden vom Technology Center Leoben der Firma RHI AG zur Verfügung gestellt.

3.1.1 Magnesiastein

Bei der ersten Probe handelt es sich um einen gebrauchten Magnesiastein aus einem HPS Hochbrandofen. Dieser Stein war ca. 20cm oberhalb der Brennzone eingebaut und weist einen vorzeitigen Verschleiß auf. Obwohl die heißeste Zone dieses Ofentyps unterhalb in der Brennzone liegt, zeigt dort die feuerfeste Zustellung keinen frühzeitigen Verschleiß. Der defekte Ausbaustein weist klare Zeichen hoher thermischer Belastungen auf. Anstatt unterschiedlicher Korngrößen und variierender Kristallgrößen ist eine geschmolzene und verdichtete Mikrostruktur vorhanden. Abbildung 7 zeigt einen gebrauchten und einen ungebrauchten Magnesiastein im Vergleich.

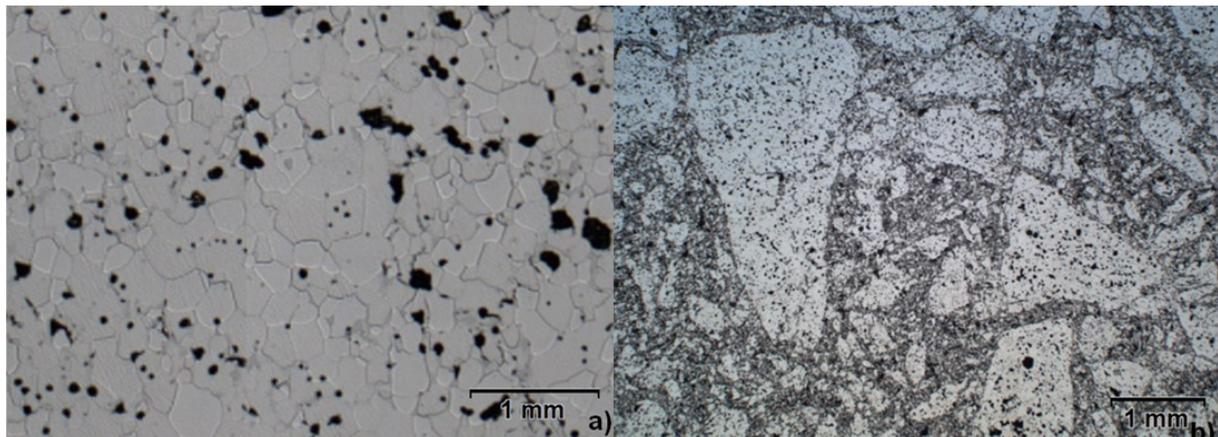


Abb. 7: Auflichtmikroskopische Darstellung des Magnesiasteins a) gebrauchter Stein mit thermisch veränderter Mikrostruktur und b) Originalstein mit unterschiedlichen Korngrößen.

Die chemische Zusammensetzung des originalen Magnesiasteins sowie REM- Analysen stellte die Firma RHI AG (Technology Center Leoben) zur Verfügung. Die chemische Analyse ist in Tabelle 2 angegeben. Die erhaltenen REM- Untersuchungen ergeben eine Phasenvergesellschaftung von drei Phasen: Periklas (M, MgO), Monticellit (CMS, CaMgSiO_4) und Merwinit (C_3MS_2 , $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). Ein ausschlaggebender Grund für die Auswahl des Magnesiasteins war, dass der invariante Punkt (IP) dieser Phasenvergesellschaftung aus dem CaO-MgO-SiO₂- Phasensystem abgelesen werden kann (siehe Abb. 8 und 9). Die HT- LSCM IP- Versuche des Magnesiasteins sollen somit diese Untersuchungsmethode verifizieren.

Tabelle 2: chemische Zusammensetzung des originalen Magnesiasteins, gemessenen mittels RFA

Ungebrauchter Magnesiastein		
MgO	Gew%	97
SiO ₂	Gew%	0,6
CaO	Gew%	1,9
Fe ₂ O ₃	Gew%	0,1
Summe	Gew%	99,6

Das Kreuz in Abb. 8 markiert die Zusammensetzung des Magnesiasteins und die rote Markierung ist in Abb. 9 vergrößert dargestellt. Die einzelnen Phasen der zu erwartenden Paragenese sind hier folgendermaßen eingefärbt: Rot entspricht Periklas, gelb Merwinit und blau Monticellit. Der invariante Punkt dieser 3 Phasen ist als Punkt d ersichtlich und liegt bei 1490°C.

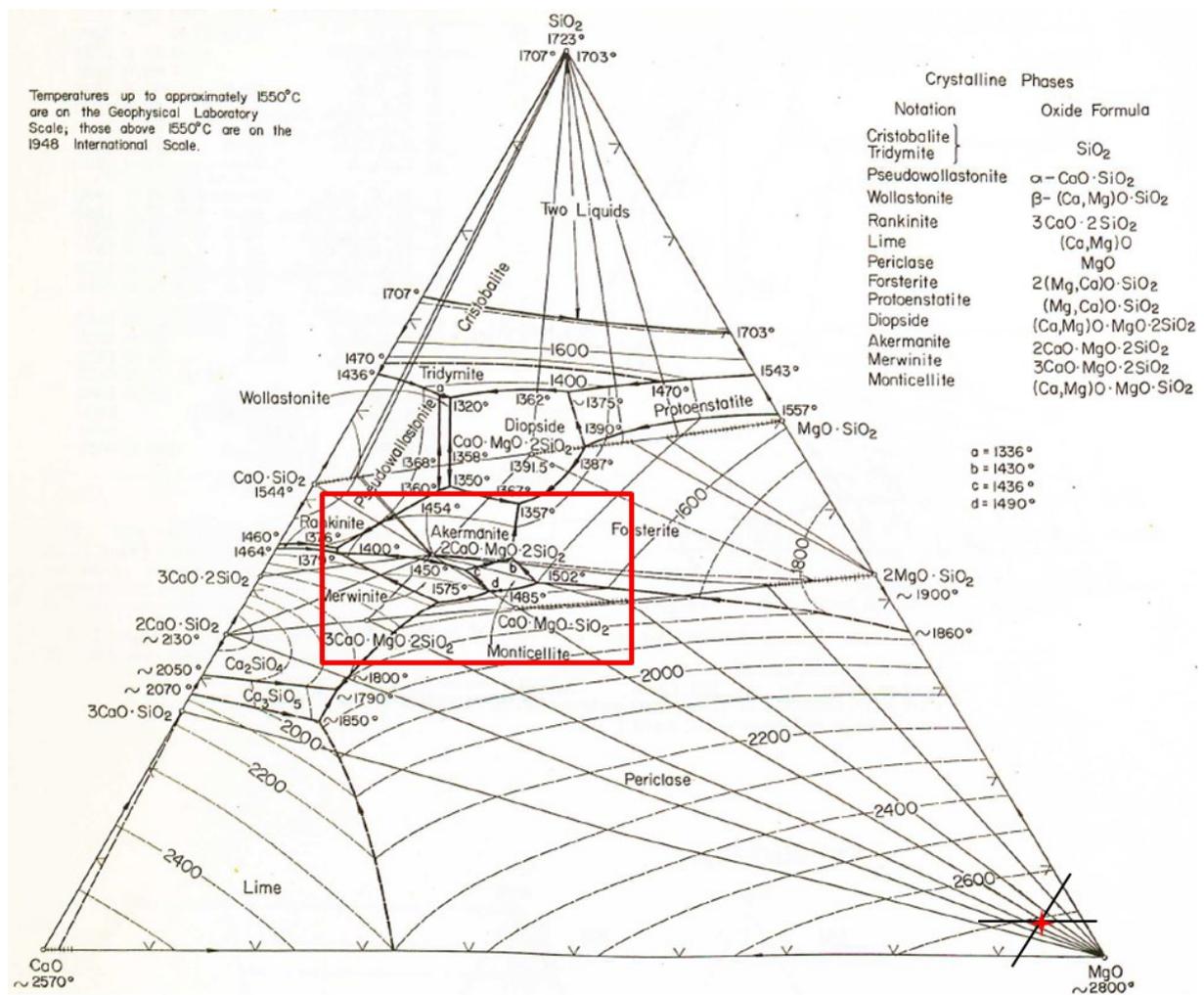


Abb. 8: CaO-MgO-SiO₂ Phasensystem [23].

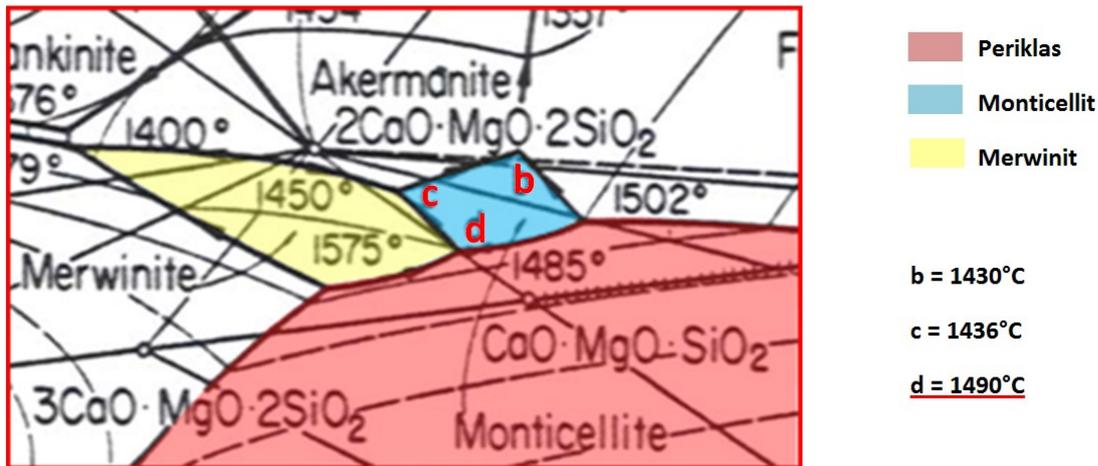


Abb. 9: Auszug aus dem CaO-MgO-SiO₂ Phasensystem mit eingefärbten Phasen.

3.1.2 Magnesiaspinellstein

Neben dem Stein aus dem HPS- Hochbrandofen wurde auch ein Ausbaustein eines Normalschachtofens untersucht. Bei diesem Ofen zeigt sich im Bereich der Brennzone bis hin zum Übergang zur Kühlzone ein diskontinuierliches Verschleißbild und abgeplatzte Steinköpfe der Magnesiaspinellzustellung sind erkennbar.

Abbildung 10 a) zeigt die Entnahmestellen der Anschliffe und b) stellt die Bereiche für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und der chemischen Analysen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Anschliffe S2, S3, S4 und S5 aus den Zonen C1, C2 und C3 untersucht.



Abb. 10: Fotografische Darstellungen des Magnesiaspinellsteins mit Kennzeichnungen der a) Schliffentnahme und b) Bereiche der chemischen Analyse und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

Tabelle 3 zeigt die chemische Zusammensetzung des originalen Magnesiaspinellsteins. Die Analysedaten wurden von der Fa. RHI AG aus dem Datenblatt entnommen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3: chemische Zusammensetzung des Magnesiaspinellsteins laut Datenblatt

Ungebrauchter Magnesiaspinellstein		
MgO	Gew%	90,9
Al ₂ O ₃	Gew%	5,1
SiO ₂	Gew%	1,0
CaO	Gew%	0,5
Fe ₂ O ₃	Gew%	1,7
Summe	Gew%	99,2

Bei Betrachtung des Ausbausteins ist durch einen Farbwechsel eine Schmelzphaseninfiltration zu erkennen. Durch die mikroskopischen Untersuchungen ist ein völliges Auslöschten des ursprünglichen Steingefüges an der Feuerseite zu erkennen. Es besteht weder ein Korn/Matrix- Gefüge noch ist die Spinellkomponente ersichtlich. Erkennbar ist nur ein verdichtetes Magnesiagefüge das von einzelnen Poren durchzogen ist. In der Anschliffprobe S4 (siehe Abbildung 10) ist ein Wechsel in der Farbe von braun zu grau zu erkennen. Dies geht mit einem starken Absinken des C/S- Verhältnisses einher.

3.1.3 Magnesiachromitstein

Beim dritten zu untersuchenden Stein handelt es sich um einen Magnesiachromitstein aus einem Top Blown Rotary Converter. Durch Infiltration der Matte (Cu-Fe-Ni- Sulfide) und einer Ca- ferritischen Schlacke weist der Stein einen vorzeitigen Verschleiß auf. Eine Veränderung der Mikrostruktur sowie Rissbildung entlang der Infiltrationsgrenze sind zu erkennen. In Abbildung 11 ist der infiltrierte Magnesiachromitstein dargestellt. Im Zuge dieser Arbeit wurden Anschliffe der Bereiche 1 und 2 (siehe Abb. 11) untersucht.

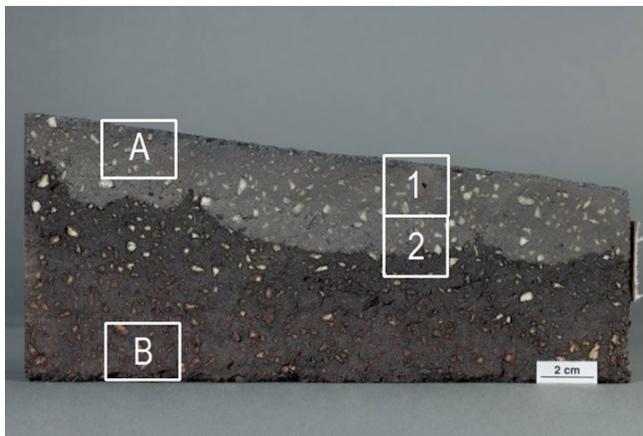


Abb. 11: Photographische Darstellung des Magnesiachromitsteins mit Kennzeichnungen der Schliffentnahme (1, 2) und Bereiche der chemischen Analyse (A, B).

Die chemische Zusammensetzung der Bereiche A und B wurde vom Technology Center Leoben der Firma RHI AG ermittelt und ist in Tabelle 4 angegeben. Da der Bereich A eine Anreicherung an Ni- Cu- und Fe- Sulfiden aufweist ist daraus zu schließen, dass dieser Bereich die Feuerseite des Magnesiachromitsteins darstellt. Der Farbwechsel von hell- zu dunkelgrau zeigt die Infiltrationsgrenze.

Tabelle 4: chemische Zusammensetzung der Bereiche A und B des Magnesiachromitsteins, gemessenen mittels RFA

		A	B
MgO	Gew%	48,8	61,4
Al ₂ O ₃	Gew%	6,1	6,8
SiO ₂	Gew%	1,6	1,2
SO ₃	Gew%	5,6	
CaO	Gew%	5,0	0,9
TiO ₂	Gew%	0,2	0,2
Cr ₂ O ₃	Gew%	13,8	18,3
MnO	Gew%	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	Gew%	16,0	10,9
CoO	Gew%	0,1	
CuO	Gew%	1,9	
NiO	Gew%	3,6	
V ₂ O ₅	Gew%	0,1	
Summe	Gew%	100	100

3.2 Probenvorbereitung

Die erhaltenen Anschliffe der Ausbausteine wurden mit einem Mikroskop der Herstellerbezeichnung Olympus Ax70 betrachtet. Dabei wurden infiltrierte und nicht infiltrierte, repräsentative Stellen auf den Anschliffen markiert um Probenstücke für weitere Untersuchungen herzustellen. Dafür wurde von den eingebetteten, geschliffenen und polierten Proben eine ca. 1mm dicke Scheibe herunter geschnitten und danach die markierten Stellen mit ca. 5mm Durchmesser ausgeschnitten (siehe Abb. 12).

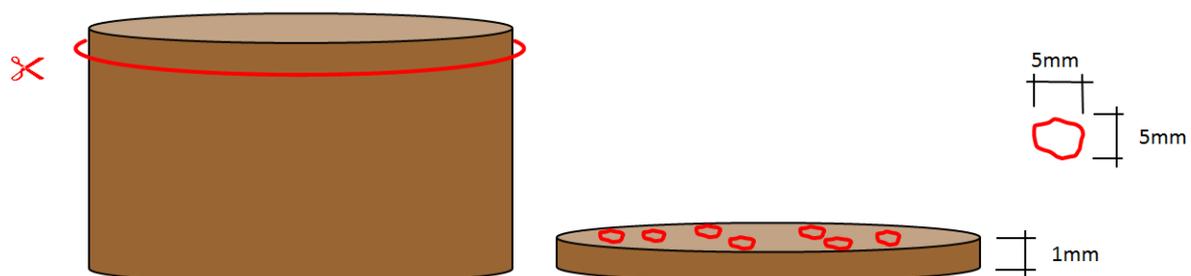


Abb. 12: Skizze der Probenpräparation für REM und HT- LSCM Versuche.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse

Um die genaue Phasenzusammensetzung der einzelnen Probenstücke zu analysieren wurden sie am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein REM des Typs EVO MA 15 der Firma Zeiss AG verwendet. Das verwendete REM ist mit einem backscatter electron detektor (BSD) und mit einem INCA DryCool Detektor für die Röntgenmikroanalyse der Firma Oxford Instruments ausgestattet. Für die Untersuchung wurde eine Kathodenspannung von 15 kV eingestellt und ein Hochvakuum erzeugt um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten. Damit eine Untersuchung der kleinen Probenstücke im Vakuum möglich war, wurden diese auf einen Aluminiumstempel aufgeklebt. Um leitfähige Proben zu erhalten wurden sie mit Kohlenstoff bedampft.

Bei der Durchführung der REM- Analyse wurde pro Probenstück eine Übersichtsaufnahme mit zwei weiteren Aufnahmen (500- und 1000-facher Vergrößerung) erstellt. Für eine genaue Analyse der verschiedenen Phasen wurden sowohl Flächenscans als auch Punktanalysen

durchgeführt. Für die Auswertung der chemischen Analyse wurden die Daten ausgelesen und in ein Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL der Firma Microsoft eingetragen. Dort wurden aus atomaren Gew%, Oxide in Gew% und anschließend Oxide in Mol% berechnet. Die berechneten Oxide (MgO, CaO, ...) wurden mit ihrem Mineralnamen versehen und in einer weiteren Spalte die Nachbarphasen eingetragen. Nach der Auswertung wurden die ermittelten Phasen in dem jeweiligen rasterelektronenmikroskopischen Rückstreuелеktronenbild gekennzeichnet.

3.4 Untersuchung der ersten Schmelzphasenbildung mittels Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie

3.4.1 Probenvorbereitung

Für die Versuchsdurchführung im HT- LSCM wurden Tiegel aus Platin verwendet (siehe Abb. 16, Kap. 3.4.2). Um bei hohen Temperaturen Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Platin zu verhindern, mussten die einzelnen Probenstücke entkohlt werden. Dazu wurden sie in einen Ofen der Firma Carbolite gelegt, welcher mit 10°C/min auf 450°C aufgeheizt wurde. Nach einer Haltezeit von 4h wurden die Proben auf Raumtemperatur gekühlt.

Für die sulfidreichen Probenstücke des Magnesiachromitsteins wurden zwei zusätzliche Versuchsreihen mit Proben durchgeführt, die zuvor nicht entkohlt wurden.

3.4.2 Versuchsdurchführung mit dem HT- LSCM

Die Versuche wurden mit Hilfe der Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie durchgeführt. Verwendet wurde ein Mikroskop inklusive Laserkopf, des Typs VL 2000 DX von der Firma Lasertec Corporation in Verbindung mit einer Hochtemperaturkammer des Typs SVF 175 SP der Firma Yonekura Manufacturing Co, LTD. In Abbildung 13 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

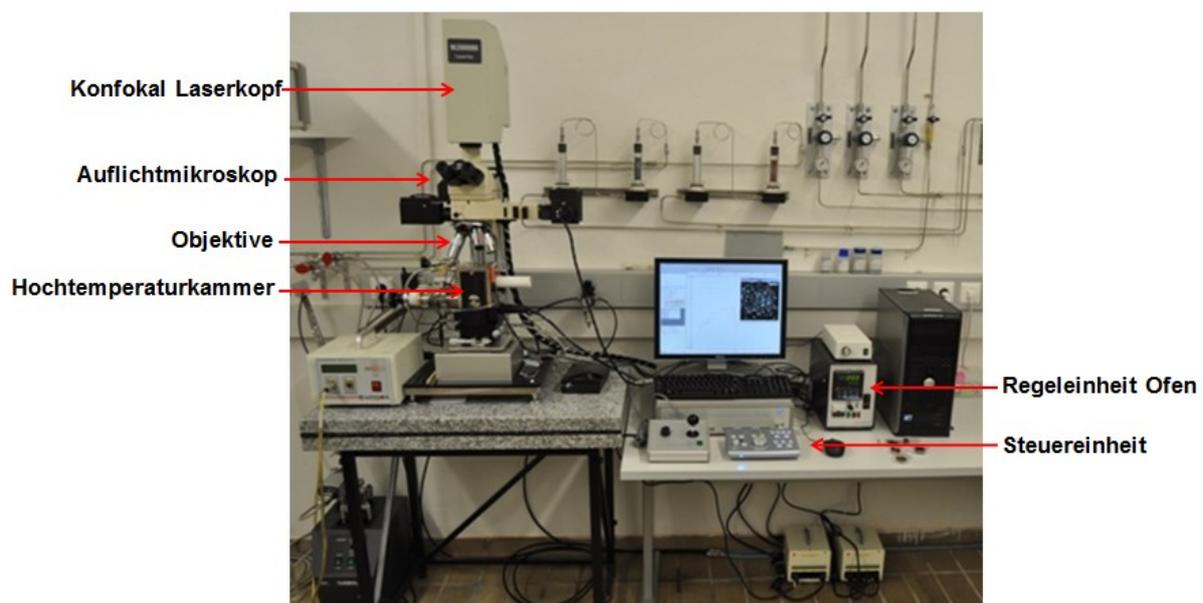


Abb. 13: HT- LSCM Aufbau [24].

Zur Beleuchtung der Probe wurde ein He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405\text{nm}$ eingesetzt. Dabei wurde die Eigenstrahlung der Probe beim Glühen ausgeblendet. Die Bildwechselfrequenz beträgt 60Hz und die Auflösung der einzelnen Bilder beträgt 1024×1024 Pixel. Die Bildrate wurde mit 2 Bildern pro Sekunde festgelegt. Der im HT- LSCM eingebaute Infrarotofen ermöglicht Untersuchungen bei Temperaturen bis zu 1650°C mit einer maximal erlaubten Heizrate von $380^\circ\text{C}/\text{min}$. Im Inneren der Heizkammer befindet sich eine Halogenlampe deren Strahlung durch den goldbeschichteten ellipsoiden Ofenraum auf die Probe gebündelt wird. Diese 1500 Watt starke Lampe wird mit einem Luftstrom gekühlt. Da die Heizkammer auf einem kardanisch gelagerten und beweglichen Tisch montiert ist, konnten mit Hilfe einer Steuereinheit verschiedene Bildausschnitte der Probe untersucht werden. Abbildung 14 zeigt einen Schnitt durch die Hochtemperaturkammer eines HT-LCSMs.

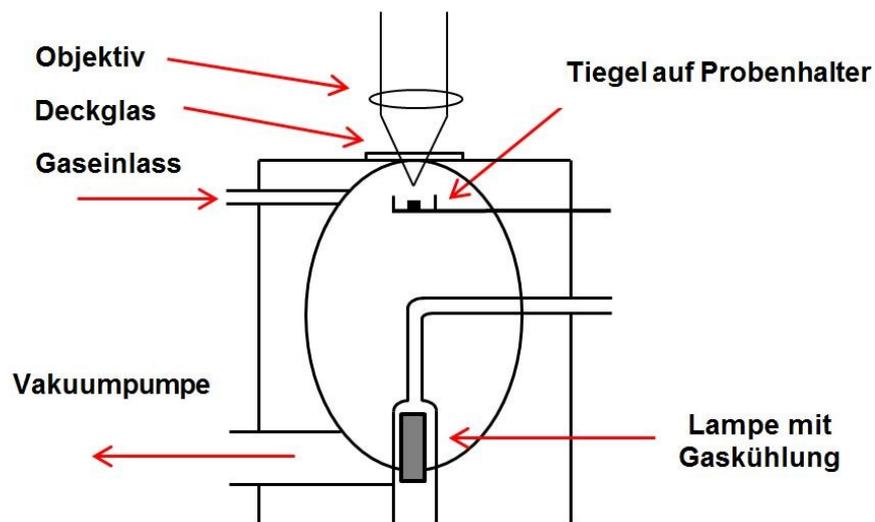


Abb. 14: Schematische Darstellung einer Hochtemperaturkammer eines HT- LSCMs [14].

Bei der Durchführung einer Untersuchung wurde auf den Probenträger ein Korundplättchen gelegt, damit der Platintiegel bei hohen Temperaturen nicht mit dem Platinprobenträger zusammenschmilzt. In dem, auf dem Korundplättchen gestellten, Platintiegel wurden die jeweiligen Probenstücke platziert. Die Proben wurden so ausgerichtet, dass sie mit den Bildern der REM- Analysen vergleichbar waren. Abbildung 15 zeigt den Versuchsaufbau in der Heizkammer.

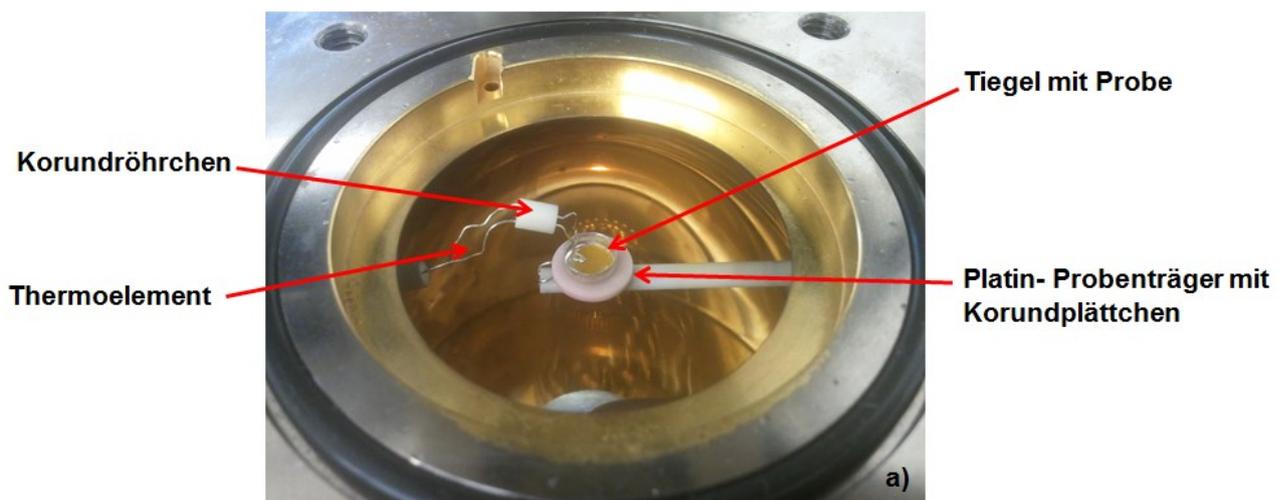


Abb. 15: Versuchsaufbau in der Hochtemperaturkammer des HT-LSCMs.

Für die externe Proben temperaturmessung wurde in den Ofen ein zusätzliches Thermoelement des Typ S eingeführt und direkt auf den Probenstücken positioniert. Für ein Typ S Thermoelement mit Pt und Pt-Rh10 Thermodrähten liegt die Genauigkeit im Messbetrieb bei 1600°C laut Irrgang und Michalowsky [25] bei $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Der Temperaturgradient innerhalb der Heizkammer sollte auf eine Probe mit 5 mm Durchmesser keinen großen Einfluss besitzen, vor allem da die Temperatur in unmittelbarer Nähe des zu beobachtenden Probenbereiches gemessen wird. Damit eine exakte Proben temperaturmessung möglich war und das Thermoelement fest auf der Probe auflag, wurde es mit zwei Korundröhrchen beschwert (siehe Abb. 16).

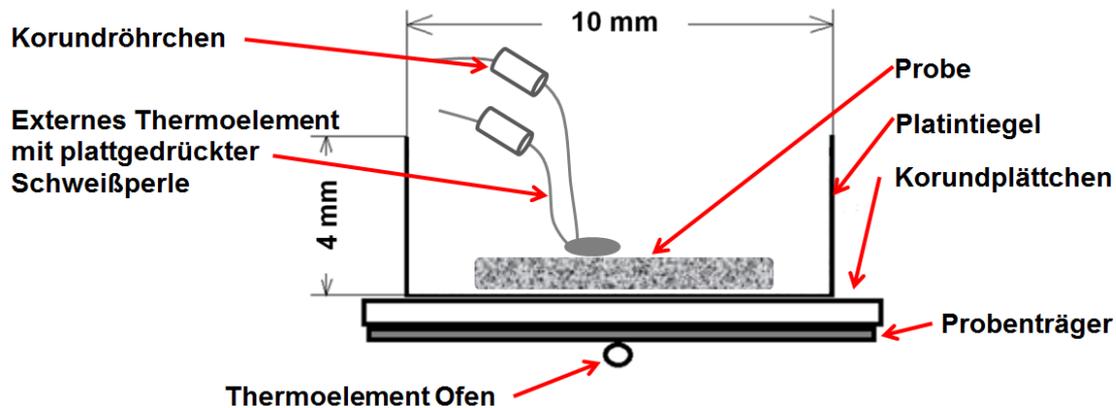


Abb. 16: Darstellung des Probenträgers mit Tiegel, Probe und externem Thermoelement.

Im Anschluss an Proben- und Thermoelementpositionierung wurde der Ofenraum verschlossen und die Wasserkühlung des Ofens sowie die Luftkühlung der Halogenlampe aufgedreht. Die Temperaturbehandlung erfolgte mit dem Programm HiTOS-D der Firma Yonekura. Eingestellt wurde folgendes Heizprogramm:

Die Proben wurden mit $50^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 150°C erwärmt und für 1min bei dieser Temperatur gehalten, um die Halogenlampe im Ofen zu schonen. Danach wurden die Proben mit der maximal erlaubten Heizrate von $380^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1000°C erhitzt. Um die erste Schmelzphasenbildung deutlich zu erkennen, wurde von 1000°C bis 1200°C die Heizrate auf $20^\circ\text{C}/\text{min}$ und von 1200°C bis 1650°C auf $10^\circ\text{C}/\text{min}$ reduziert. Nach einer Haltezeit von 1min bei 1650°C wurden die Proben mit $400^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur gekühlt. Dieses Temperaturprogramm ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Tabellarische Darstellung des Temperaturprogramms

Heizrate	Temperatur	Haltezeit
$50^\circ\text{C}/\text{min}$	150°C	1 min
$380^\circ\text{C}/\text{min}$	1000°C	
$20^\circ\text{C}/\text{min}$	1200°C	
$10^\circ\text{C}/\text{min}$	1650°C	1 min
$-400^\circ\text{C}/\text{min}$	Raumtemperatur	

Dieses Heizprogramm resultierte aus der Überlegung, dass die erste Schmelzphasenbildung des Magnesiasteins laut dem CMS- Phasensystem bei einer Temperatur von 1490°C zu erwarten war. Des Weiteren ergaben die FactSage- Berechnungen des Magnesiaspinnellsteins und des Magnesiachromitsteins erste Schmelzphasen in einem Temperaturbereich von 1311°C bis 1359°C .

Bei der Versuchsdurchführung der sulfidhaltigen Magnesiachromitproben war ersichtlich, dass bereits bei der Entkühlung im Ofen ein Röstprozess stattgefunden hat, da diese Proben bereits vor den HT-LSCM Untersuchungen Veränderungen der sulfidhaltigen Phasen

zeigten. Um diesen Röstprozess, bei dem der als Sulfid gebundene Schwefel zu gasförmigen Schwefeldioxid oxidiert, beobachten zu können, wurden sulfidhaltige Proben, die zuvor nicht entkohlt wurden, im HT- LSCM unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Um die erste Schmelzphasenbildung der sulfidhaltigen Phasen zu analysieren, unter gleichzeitiger zusätzlicher Verhinderung des Röstprozesses, wurden Versuche unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde folgendes Heizprogramm gewählt:

Tabelle 6: Tabellarische Darstellung des Temperaturprogramms für die sulfidhaltigen Magnesiachromitsteine

Heizrate	Temperatur	Haltezeit
10°C/min	1400°C	1 min
-400°C/min	Raumtemperatur	

3.4.3 Datenauswertung

Die Bilder und Temperaturdaten der Untersuchungen wurden mit der Software HiTOS-D zusammengefügt und als Video ausgegeben. Abbildung 17 zeigt eine Schmelzphasenbildung einer Probe des Magnesiasteins im Bereich A.

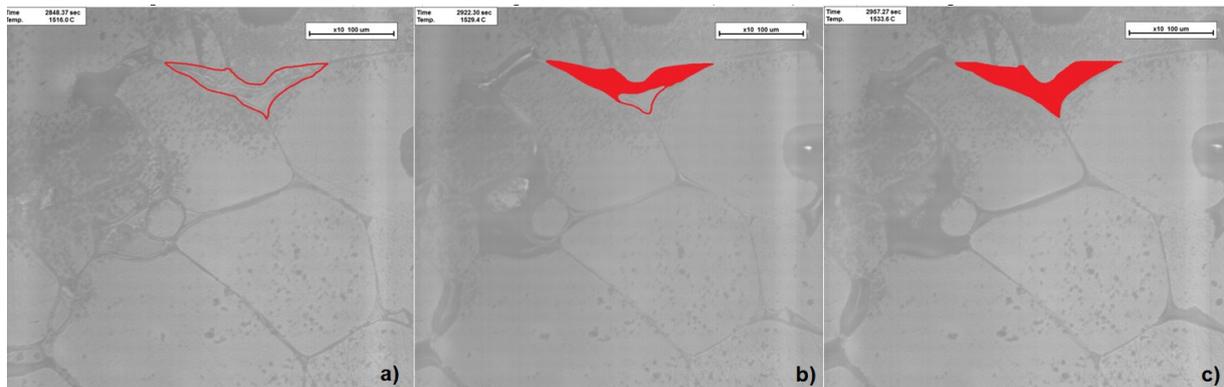


Abb. 17: HT- LSCM Bild, Schmelzphasenbildung: a) Bereich der Schmelzphasenbildung b) geschmolzener CMS und c) geschmolzener CMS und C_3MS_2 .

Um die Phasen der ersten Schmelzphasenbildung zu charakterisieren, wurden die Videos mit den REM- Bildern verglichen. In den jeweiligen REM- Bildern wurden diese Bereiche gekennzeichnet und die verschiedenen Phasen bezeichnet. Abbildung 18 veranschaulicht ein REM- Bild mit den gekennzeichneten Bereichen der ersten Schmelzphasenbildung. Für die Ermittlung der invarianten Punkte wurden Mittelwerte aus mindestens 3 repräsentativen Bereichen pro Probe berechnet. Die aus dem Video ermittelten Temperaturen der ersten Schmelzphasenbildung sowie die Phasenzusammensetzung wurden in eine Tabelle eingetragen. Bereiche in denen Proben mit dem vom Polieren entstandene Bleiabrieb überzogen waren, im REM- Bild weiß, wurden für die Auswertung nicht herangezogen, da der Bleiabrieb das Ergebnis verfälscht (die Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung erniedrigt) hätte. Den Ergebnissen des Magnesiasteins, des Magnesiaspinellsteins und des Magnesiachromitsteins wurden FactSage- Berechnungen gegenübergestellt. Die durch die Versuche erhaltenen Ergebnisse des Magnesiasteins wurden mit dem invarianten Punkt im CMS- Phasensystem verglichen.

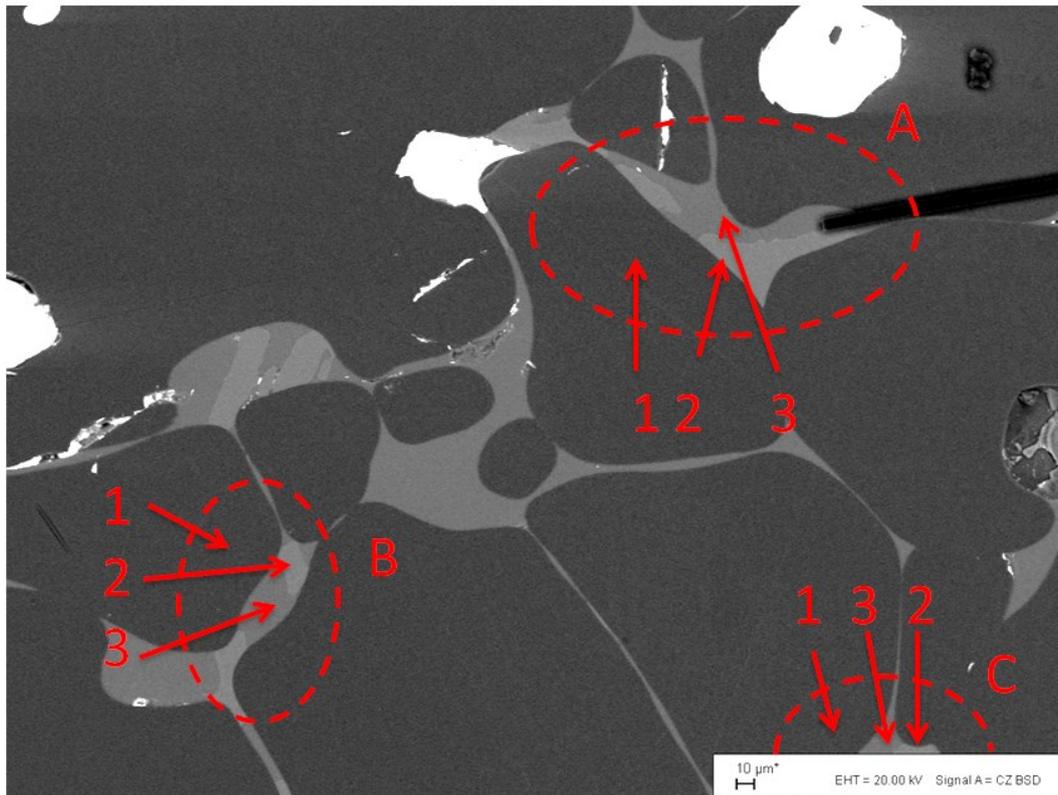


Abb. 18: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung des Magnesiasteins mit den gekennzeichneten Bereichen der ersten Schmelzphasenbildung (A), (B) und (C) und den Phasen (1) M, (2) C_3MS_2 und (3) CMS.

4 Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Ergebnisse des Magnesiasteins

4.1.1 Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiasteins

Die Zusammensetzung des originalen und gebrauchten Magnesiasteins, gemessen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, ist in Tabelle 7 angegeben. Ersichtlich ist, dass der MgO-Gehalt und das C/S-Verhältnis im gebrauchten Zustand sinken, während alle anderen Oxide, vor allem Al_2O_3 , zunehmen.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Magnesiasteins laut Datenblatt und nach Verwendung

Magnesiastein	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	C/S	Summe
Datenblatt	97	0,6	1,9	---	0,1	---	3,2	99,6
Gebraucht	92	3,2	4,0	0,4	0,3	0,1	1,3	100

*alle Angaben in Gew%

4.1.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse des Magnesiasteins

Die REM-Auswertungen der Proben des Magnesiasteins ergeben eine Vergesellschaftung von drei Phasen: Periklas (M), Merwinit (C_3MS_2) und Monticellit (CMS). Die Zusammensetzung der drei Phasen ist in Tabelle 8 angegeben. Abbildung 19 zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuелеktronenbild der Probe 1 des Magnesiasteins mit Phasenbezeichnungen.

Der durch das Polieren entstandene Bleiabrieb ist beim Erhitzen schmelzpunktniedrigend, mobil und kann große Flächen bedecken. Deshalb werden Bereiche, die vom Bleiabrieb beeinträchtigt werden, nicht für die Auswertung herangezogen.

Tabelle 8: Mittelwert der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Phasen

Phase	MgO	SiO ₂	CaO	Summe
M	99,8	0,2	0,0	100
C₃MS₂	12,3	38,8	48,9	100
CMS	28,2	40,2	31,6	100

*alle Angaben in Gew%

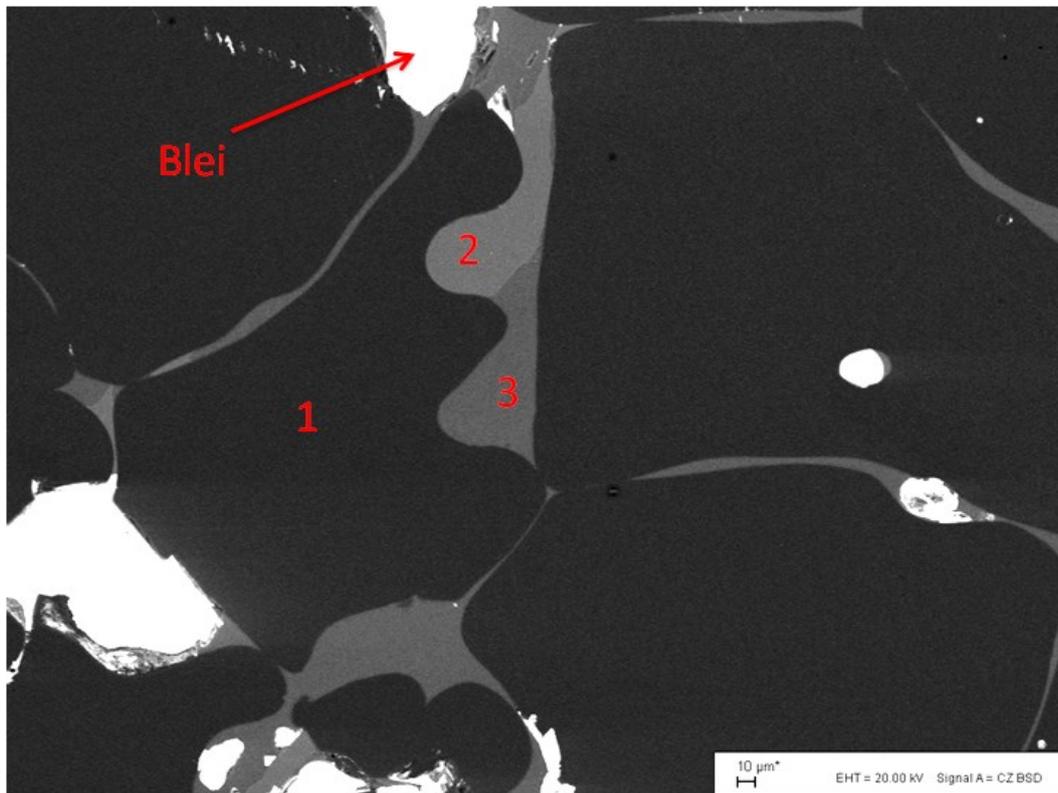


Abb. 19: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung der Probe 2 des Magnesiasteins mit den Phasen (1) M, (2) C_3MS_2 und (3) CMS.

4.1.3 Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung des Magnesiasteins

Mit dem Magnesiastein wurden 4 Experimente durchgeführt, wobei aufgrund des Bleiabriebs nur 3 Versuche für die Auswertung herangezogen werden konnten. In Bezug auf die erste Schmelzphasenbildung wurden insgesamt 14 Bereiche analysiert. Die mittleren Temperaturen der ersten Schmelzphasenbildung sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Schmelzphasen und Temperaturen erster Schmelzphasenbildung des Magnesiasteins inklusive Nachbarphasen

Schmelzphase	Nachbarphase	T_m [°C]	σ [°C]
Monticellit	CMS	M (s), C_3MS_2 (s)	1455,6
		M (s)	1461,3
Merwinit	C_3MS_2	M (s), CMS (l)	1463,7

Die erste Schmelzphasenbildung wurde für Monticellit neben Periklas und Merwinit bei einer mittleren Temperatur von 1456°C ermittelt. Diese Temperatur ist niedriger als erwartet, da der invariante Punkt für dieses System laut Phasendiagramm (siehe Abbildungen 7 und 8) bei einer Temperatur von 1490°C liegt. Dieser Temperaturunterschied ist darauf zurückzuführen, dass im Stein kein reines 3-stoff System vorliegt und Verunreinigungen die Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung herabsetzen. Eisen sollte sich in ausreichendem Maße in der Magnesia lösen und trägt dadurch kaum zur Schmelzpunkterniedrigung bei.

In Abb. 20 sind Ausschnitte aus den Videos von der Untersuchung der Probe 3 des Magnesiasteins dargestellt. Das erste Bild 20 a) zeigt bei einer Proben­temperatur von 680°C (Ofentemperatur (OT) 730°C) noch Zwickelphasen (1), die bereits bei Raumtemperatur zu Versuchsbeginn vorhanden waren. Dass der Bleiabrieb bei höheren Temperaturen sehr mobil wird ist in Abb. b) zu sehen. Bei einer Proben­temperatur von 973°C (OT 1013°C) sieht man, dass einige der Zwickelphasen von dem aufgeschmolzenen Bleiabrieb bedeckt beziehungsweise kontaminiert wurden. Diese Probenbereiche wurden von der Auswertung ausgeschlossen. In Bild c) ist eine von Bleiabrieb unbeeinträchtigte Zwickelphase (3) bei 1452°C Proben­temperatur (OT 1545°C) erkennbar, welche bei 1467°C Proben­temperatur (OT 1559°C) in Bild d) im aufgeschmolzenen Zustand (4) vorliegt.

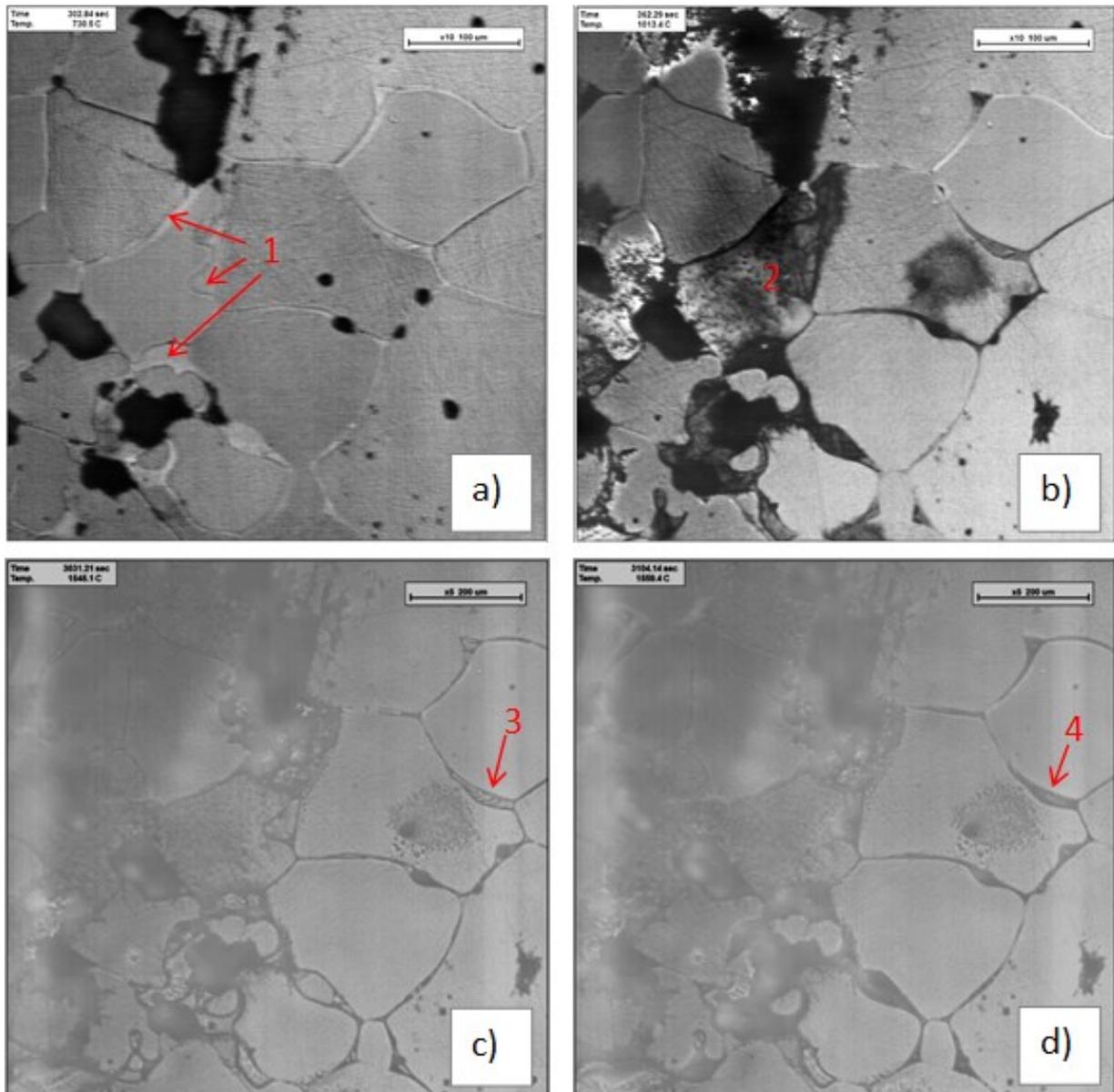


Abb. 20: HT- LSCM Bilder aus den Videos der Probe 3 des Magnesiasteins. A) Zwickelphasen (1) bei einer Ofentemperatur (OT) von 730°C, b) Bleiabrieb bedeckter Bereich (2) bei 1013°C OT, c) nicht kontaminierte Zwickelphase (3) bei 1545°C OT und d) Schmelzphase (4) bei 1559°C OT.

4.1.4 Thermochemische Berechnung des Magnesiasteins

Für die thermochemische Berechnung des Magnesiasteins mittels FactSage wurden die Datenbanken FToxid-SLAGA, FToxid-MeO-A, FToxid-WOLLA, FToxid-AC2S, FToxid-OlivA, FToxid-SPINA, FToxid-MeO-A, FToxid-oPyr, FToxid-WOLLA und FToxid-bC2S herangezogen. Laut dieser Berechnung beginnt Olivin, das hauptsächlich aus CMS besteht, bei einer Temperatur von 1505°C zu schmelzen.

Um sowohl Löslichkeit der Alumina in der Magnesia als auch Spinellbildung zu erlauben wurde zusätzlich die Datenbank FToxid-CORU herangezogen. Bei der Neuberechnung mit 0,4 Gew% Al_2O_3 sinkt der invariante Punkt von Olivin drastisch auf 1385°C.

Der geringere invariante Punkt lässt sich somit höchstwahrscheinlich auf den erhöhten Al_2O_3 - Gehalt des gebrauchten Steins zurückzuführen.

4.2 Ergebnisse des Magnesiaspinellsteins

4.2.1 Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiaspinellsteins

Die chemische Analyse der 3 untersuchten Zonen wurde mittels RFA von der Firma RHI AG durchgeführt und ist Tabelle 10 angeführt und der Zusammensetzung aus dem Datenblatt des Magnesiaspinellsteins gegenübergestellt. Aus der chemischen Analyse ergibt sich in den Bereichen C1, C2 und C3 eine Zuwanderung an CaO. Die Zonen C2 und C3 zeigen auch eine Anreicherung an SiO₂, und Al₂O₃. Die Lage der einzelnen Bereiche im Stein ist in Abb. 10 (Kap. 3.1.2) ersichtlich.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung des Magnesiaspinellsteins der Zonen C1-C3 und laut Datenblatt

	C1	C2	C3	Datenblatt
Na₂O	0,01			
MgO	88,48	85,07	84,94	90,90
Al₂O₃	5,61	7,90	7,49	5,10
SiO₂	1,10	1,57	2,94	1,00
P₂O₅	0,01	0,02	0,03	
SO₃	0,11			
K₂O			0,01	
CaO	2,56	3,29	2,5	0,50
TiO₂	0,02	0,03	0,04	
Cr₂O₃	0,04	0,02	0,02	
MnO	0,53	0,56	0,56	
Fe₂O₃	1,51	1,52	1,45	1,70
ZrO₂	0,02	0,02	0,01	
Summe	100,0	100,0	100,0	99,2

*alle Angaben in Gew%

4.2.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse des Magnesiaspinellsteins

Bei den Untersuchungen wurden je Zone mindestens 3 Bereiche mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass sich abhängig von der Infiltrationstiefe die Phasenvergesellschaftung verändert. In den Bereichen C1-S2 und C2-S3, was der Feuerseite des Steins entspricht, wurden die Phasen Periklas, Dicalciumsilicat (C₂S, Ca₂SiO₄), Mayenit (C₁₂A₇, Ca₁₂Al₁₄O₃₂) und MA- Spinell (MgAl₂O₄-Spinell) ermittelt. Im Bereich C3-S4 wurden anstatt Dicalciumsilicat und Mayenit die Phasen Monticellit und Merwinat analysiert. Die Probe C3-S5 stammt aus dem Bereich der Infiltrationsgrenze. Die REM- Analyse ergibt, dass dort neben Periklas und Monticellit ein nephelinhaltiges Eutektikum, eine Entmischung von Nephelin und Kalsilit, vorhanden ist und kein reiner MA- Spinell vorzufinden ist. Eine Übersicht der Phasenvergesellschaftung, sowie der Zusammensetzungen der einzelnen Phasen sind in den Tabellen 11 und 12 angegeben. Die darauffolgenden Abbildungen 21 bis 24 enthalten für jeden Bereich ein rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild mit Phasenbezeichnungen.

Tabelle 11: Phasenvergesellschaftung in den Bereichen S2, S3, S4 und S5 (Infiltrationsgrenze) des Magnesiaspinellsteins

Phasen	C1-S2	C2-S3	C3-S4	C3-S5
M	x	x	x	x
MA- Spinell	x	x	x	
C₂S	x	x		
C₁₂A₇	x	x		
CMS			x	x
C₃MS₂			x	
Eutektikum				
Nephelein/ Kalsilit				x

Tabelle 12: Zusammenfassung der Röntgenmikroanalysen des Magnesiaspinellsteins

Phase	Bereich	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
M	C1-S2		95,8	2,6					1,7
	C2-S3		98,6	0,7				0,1	0,5
	C3-S4		97,2	1,3				0,3	1,3
	C3-S5		97,1	1,1				0,7	1,4
C₂S	C1-S2				37,5		61,7		
	C2-S3		1,6		35,7		62,0		
C₁₂A₇	C1-S2		4,1	45,1	6,5		45,3		
	C2-S3	1,7	2,0	48,8	1,5		44,1		2,0
MA-Spinell	C1-S2		28,7	64,2				0,1	6,6
	C2-S3		31,4	60,6				0,7	7,2
	C3-S4		28,6	60,9				2,1	7,0
CMS	C3-S4		25,9		38,6		35,3	0,6	
	C3-S5		26,6		39,6		33,0	0,2	
C₃MS₂	C3-S4		13,1		38,4		47,4		0,7
Eutektikum	C3-S5	10,0	12,4	21,9	34,6	18,8	0,5	0,2	1,7
Nephelein/ Kalsilit									

*alle Angabe in Gew%

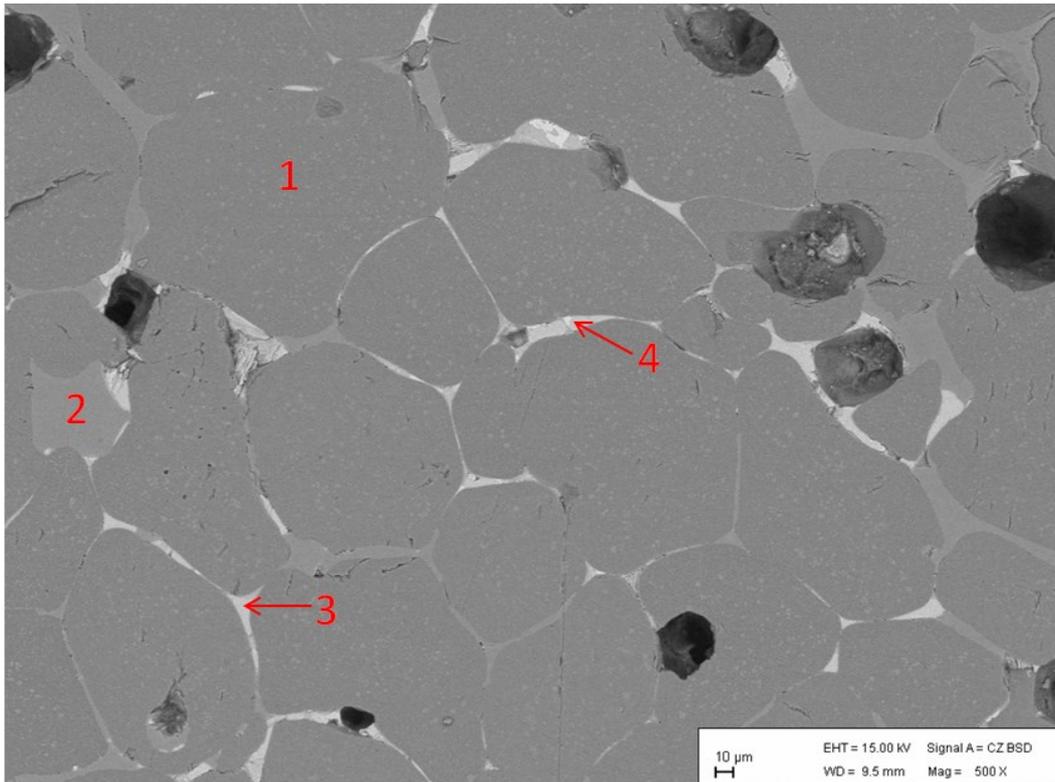


Abb. 21: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung des feuerseitigen Bereichs C1-S2 des Magnesiaspinellsteins (ca. 5mm Tiefe): (1) M, (2) MA-Spinell, (3) C_2S und (4) $C_{12}A_7$.

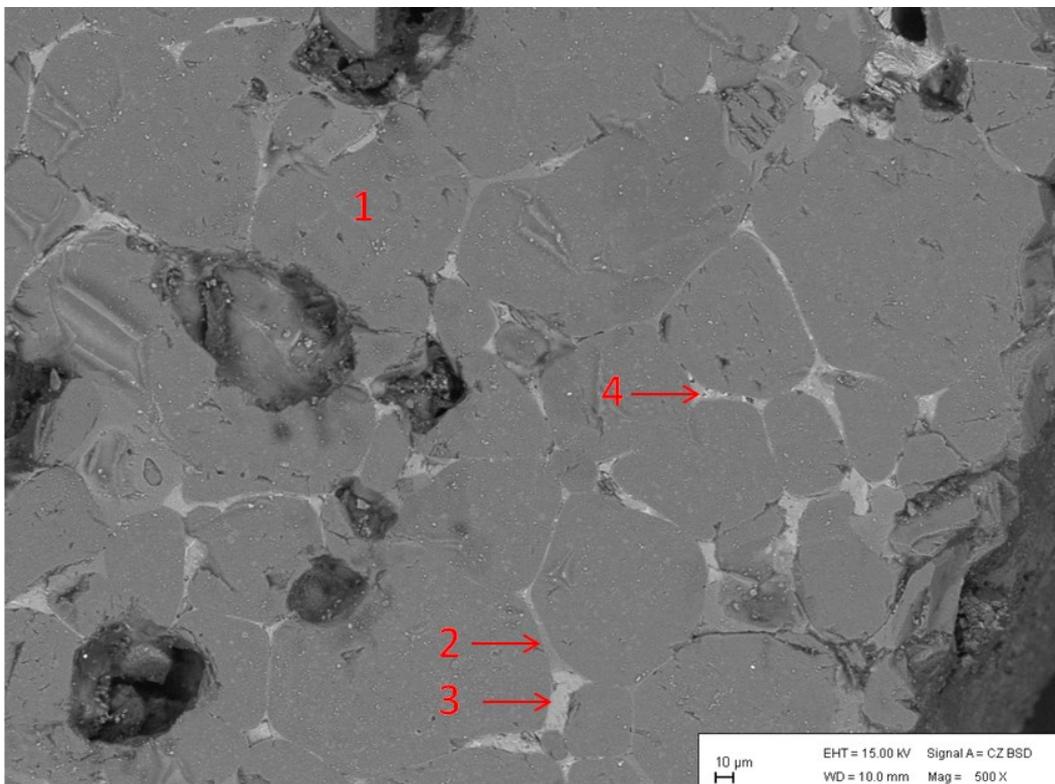


Abb. 22: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung des Bereichs C2-S3 des Magnesiaspinellsteins (ca. 40mm Tiefe): (1) M, (2) MA-Spinell, (3) C_2S und (4) $C_{12}A_7$.

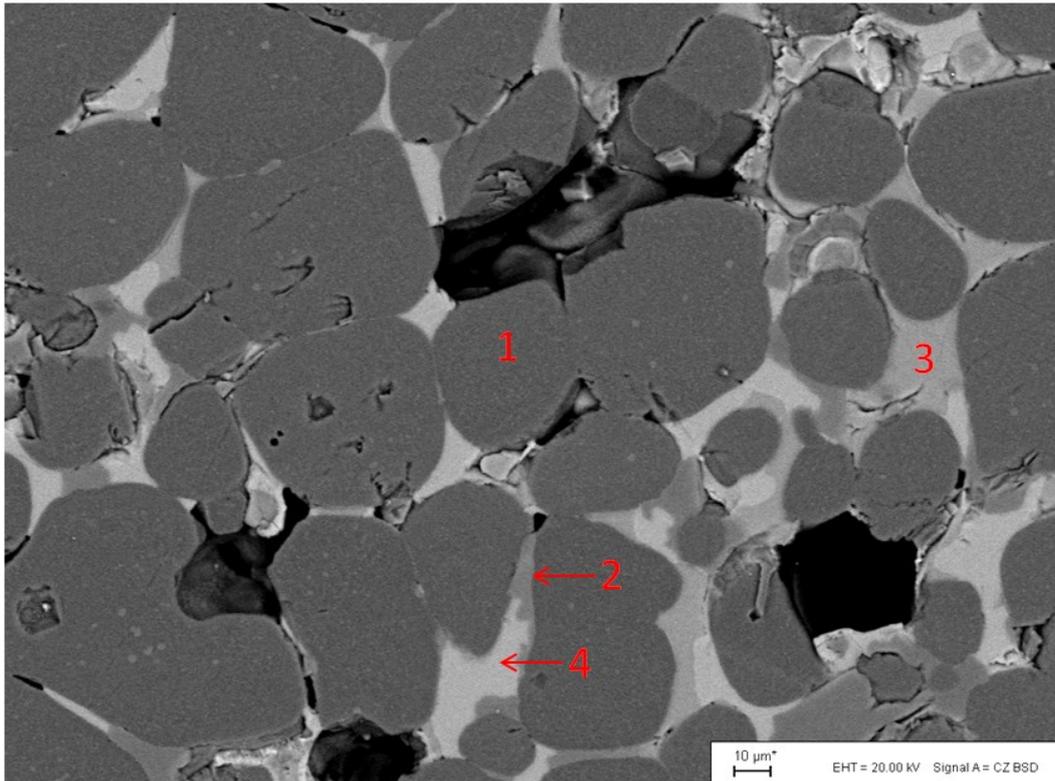


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung des Bereichs C3-S4 des Magnesiaspinellsteins (ca. 65mm Tiefe): (1) M, (2) MA-Spinell, (3) CMS und (4) C_3MS_2 .

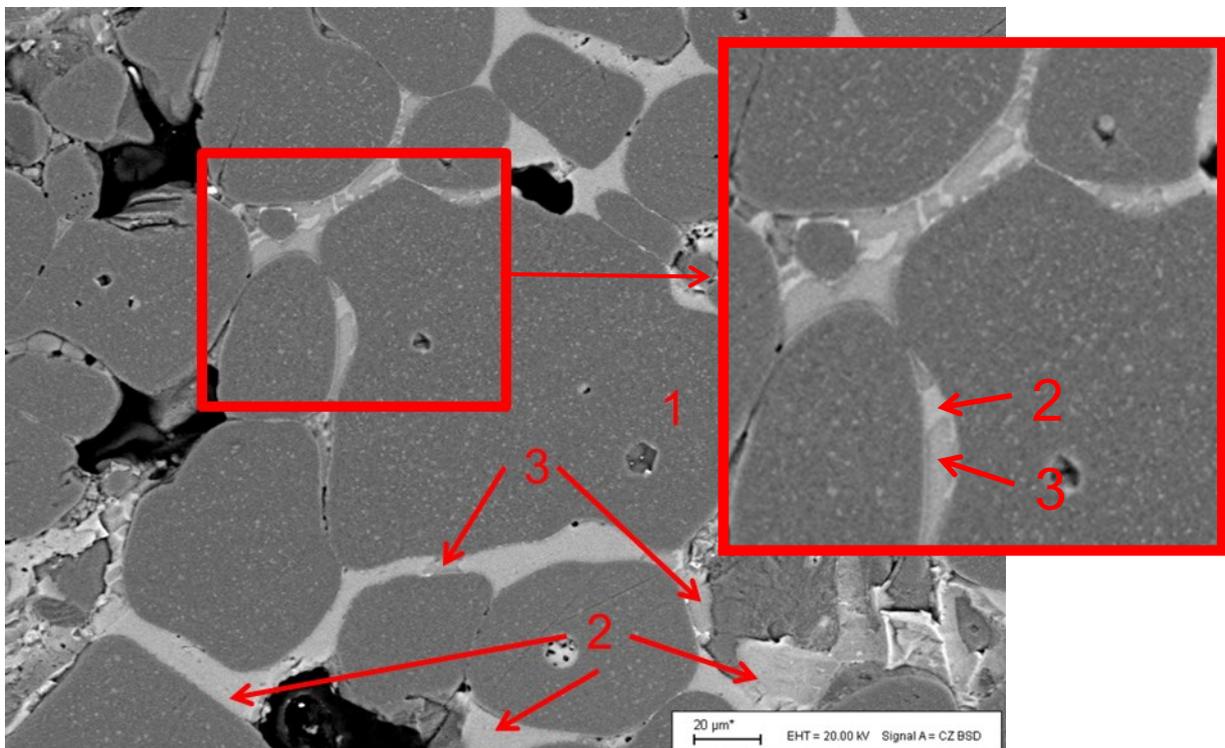


Abb. 24: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuelektronenbild der Phasenzusammensetzung des Bereichs C3-S5 des Magnesiaspinellsteins (ca. 95mm Tiefe): (1) M, (2) CMS und (3) Eutektikum Nephelin/ Kalsilit.

4.2.3 Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung des Magnesiaspinellsteins

Mit Proben des Magnesiaspinellsteins wurden insgesamt 12 Experimente durchgeführt und 36 Bereiche analysiert. Auswertungen der Versuche der Zone C1 und C1/2 (S3 zwischen C1 und C2) zeigen erste Schmelzphasen von Dicalciumsilikat in einen Temperaturbereich von 1291°C bis 1300°C. In diesen Zonen beginnt MA- Spinell in einem Temperaturbereich von 1306°C bis 1319°C zu schmelzen. Aufgrund der Änderung der Phasenparagenese in der Zone C3/S4 ist hier eine erste Schmelzphasenbildung bei einer Temperatur von 1351°C ermittelt worden. Aufgrund des niedrig schmelzenden Eutektikums in der Zone C3/S5 liegt dort der ermittelte invariante Punkt bei einer Temperatur von 1061°C. Tabelle 13 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Proben S2, S3, S4 und S5.

Tabelle 13: Schmelzphasen und Temperaturen erster Schmelzphasenbildung des Magnesiaspinellsteins inklusive Nachbarphasen

Bereich	Schmelzphase	Nachbarphasen	T _m [°C]*	σ [°C]	T _f [°C]**
Zone C1					1311°C
S2	C ₂ S	M (s), MA- Spinell (s), C ₁₂ A ₇ (s)	1300,1	10,7	
S2	MA- Spinell	M (s), C ₁₂ A ₇ (l), C ₂ S (l)	1318,9	20,3	
Zone C1/2					1311°C
S3	C ₂ S	M (s), MA- Spinell (s), C ₁₂ A ₇ (s)	1290,9	11,6	
S3	MA- Spinell	M (s), C ₁₂ A ₇ (l), C ₂ S (l)	1306,2	19,6	
Zone C3					1329°C
S4	CMS, MA- Spinell, C ₃ MS ₂	M (s)	1350,7	5,2	1359°C
Zone C3					
S5	Eutektikum Nephelin/ Kalsilit	M (s)	1060,9	19,7	

*T_m steht für mittlere Temperatur der Versuchsergebnisse

**T_f steht für mittels FactSage errechnete Temperatur

In den Zonen C1 und C1/2 ist anzumerken, dass ab einer Temperatur von 1175°C erste Veränderungen der C₁₂A₇- Phasen zu erkennen sind. In jenen Bereichen, in denen C₁₂A₇ neben der Phase C₂S auftritt, sind Veränderungen ab 1250°C zu erkennen. Die frühzeitigen Veränderungen lassen darauf schließen, dass C₁₂A₇ als C₁₀A₇Ca(OH)₂ und nicht als C₁₂A₇CaF₂ vorliegt, da dies durch das gebundene Wasser thermisch nicht stabil ist. Die oberflächlichen Veränderungen sind auf das Austreiben von Wasser zurückzuführen und sind keine Schmelzphasen.

In der folgenden Abbildung 25 sind die drei Schmelzphasenbildungen des Magnesiaspinellsteins dargestellt. In den Bildern 25 a) und b) ist die Schmelzphasenbildung der Probe S2_3 der Zone C1/2 von Dicalciumsilikat dargestellt. (1) markiert die C₂S-Phase bei einer Proben temperatur von 1107°C (OT 1246°C) und (2) markiert die aufgeschmolzene C₂S-Phase bei einer Proben temperatur von 1337°C (OT 1412°C).

Abbildung 25 c) und d) zeigen die Schmelzphasenbildung von Monticellit, MA- Spinell und Merwinit der Zone 3 der Probe S4_1. (3) markiert diese Phasenvergesellschaftung im festen Zustand bei einer Proben temperatur von 1331°C (OT 1344°C) und (4) markiert die bereits flüssige Phase bei einer Proben temperatur von 1369°C (OT 1390°C).

Die Bilder 25 e) und f) zeigen die frühzeitige Schmelzphasenbildung des nephelinhaltigen Eutektikums der Probe S5_3, Zone C3. Dabei markiert (5) ein nephelinhaltiges Eutektikum bei einer Proben temperatur von 1044°C (OT 1046°C) und (6) die bereits aufgeschmolzenen alkalienreichen Zwickelphasen bei einer Proben temperatur von 1110°C (OT 1115°C).

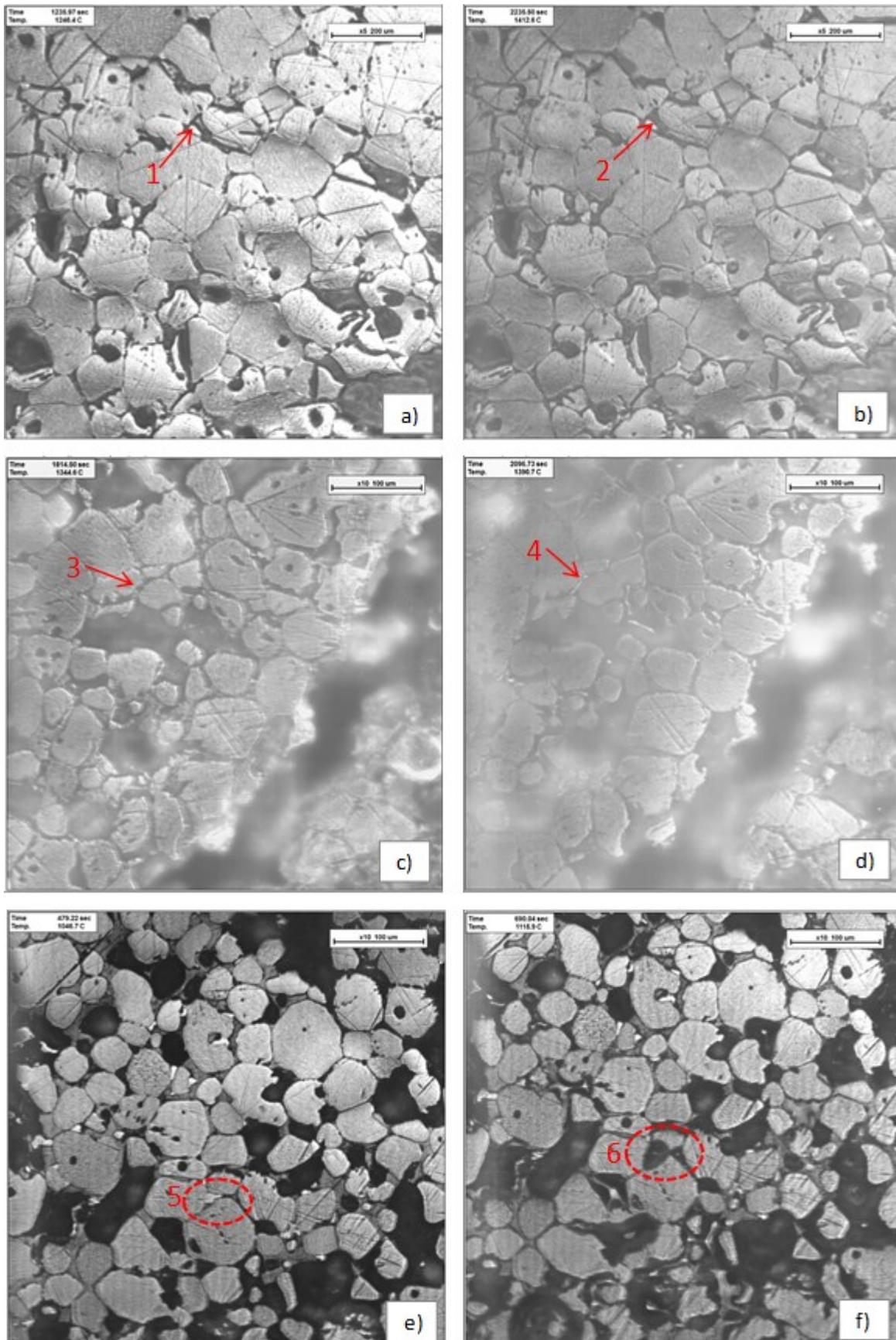


Abb. 25: HT- LSCM Bilder aus den Videos der Untersuchung des Magnesiaspinellsteins. Die Beschreibung der einzelnen Bilder ist den drei Absätzen davor zu entnehmen.

4.2.4 Thermochemische Berechnungen des Magnesiaspinellsteins

Thermochemische Berechnung mittels FactSage für die Zone C1/2

Für die thermochemische Berechnung der Zone C1/2 wurde eine Paragenese von MgO-Mischkristallen, MgAl_2O_3 - Mischkristallen, C_2S und C_{12}A_7 angenommen. Im Zuge der Berechnung wurde Eisen eliminiert. Verwendet wurden die Datenbanken FToxid-SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-bC2S, FToxid-aC2S, FToxid-Bixb, FToxid-Brau, FToxid-Rhod und FToxid-SLAGA. Laut dieser Berechnung beginnt bei einer Temperatur von 1311°C C_2S und MA-Spinell zu schmelzen.

Die mittels der HT- LSCM Versuche ermittelten Temperaturen der ersten Schmelzphasenbildung liegen in der Zone C1 in einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1319°C und in der Zone C1/2 in einem Temperaturbereich von 1291°C bis 1306°C . Diese Temperaturen liegen nahe an der mittels FactSage ermittelten Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung von 1311°C .

Thermochemische Berechnung mittels FactSage für die Zone C3

Für die thermochemische Berechnung der Zone C3 wurde eine Phasenvergesellschaftung von MgO- Mischkristallen, MgAl_2O_3 - Mischkristallen und Olivinmischkristallen hier etwa C_3MS_2 und CMS angenommen. Für die Berechnung wurden eine silikatische Schlacke mit geringem Mangan Gehalt und normale atmosphärische Bedingungen berücksichtigt. Die Lösung von MnO wurde entsprechend der chemischen Analyse der Zone C3 ermöglicht. Für die Berechnung wurden die Datenbanken FToxid-OlivA, FToxid-Bixb, FToxid-AISp, FToxid-MeO-A und FToxid-SLAGA herangezogen. Dabei ergibt sich eine erste Schmelzphasenbildung von MnO bei einer Temperatur von 1329°C . Die Schmelzphasenbildung von MnO konnte bei den Untersuchungen mit dem HT- LSCM nicht beobachtet werden, da diese Phase nicht separat erkennbar war. Olivin, der hauptsächlich aus Monticellit besteht, beginnt laut der Berechnung bei einer Temperatur von 1359°C zu schmelzen. Die Temperatur der FactSage Berechnung stimmt mit der ermittelten Temperatur von 1351°C der HT- LSCM Versuche sehr gut überein.

Im Bereich S5 der Zone C3 wurde der niedrigste invariante Punkt bei einer Temperatur von 1061°C mit dem HT- LSCM ermittelt. Dies ist auf die Oxide K_2O und Na_2O zurück zu führen, die an der Infiltrationsgrenze angereichert vorliegen. Aufgrund der stark geänderten chemischen Zusammensetzung in diesem kleinen Bereich wurde keine FactSage Berechnung durchgeführt.

4.3 Ergebnisse der Untersuchung des Magnesiachromitsteins

4.3.1 Ergebnisse der chemischen Analyse des Magnesiachromitsteins

Im Zuge dieser Arbeit wurden für den Magnesiachromitstein mit Hilfe von REM- Analysen zwei Infiltrationsprofile erstellt. In Abb. 26 ist das Infiltrationsprofil der Matte (Cu-Fe-Ni-Sulfide) dargestellt. Ersichtlich ist, dass die Sulfide mit der Infiltrationstiefe zunehmen und bei der Infiltrationsgrenze ein Maximum erreichen. Im uninfiltierten Bereich sind keine Sulfide mehr enthalten. Dies ist auch am Farbwechsel von hell- zu dunkelgrau zu erkennen. In Abb. 27 ist das Infiltrationsprofil der Ca-ferritischen Schlacke dargestellt. Feuerseitig folgt durch den höheren Ca- Gehalt auch ein höheres C/S- Verhältnis. An der Infiltrationsgrenze ist ein plötzliches Abfallen des Ca-Gehalts zu erkennen. Des Weiteren ist eine Fe- Zuwanderung im infiltierten Bereich ersichtlich. Eine signifikante silikatische oder aluminatische Zuwanderung ist nicht detektierbar.

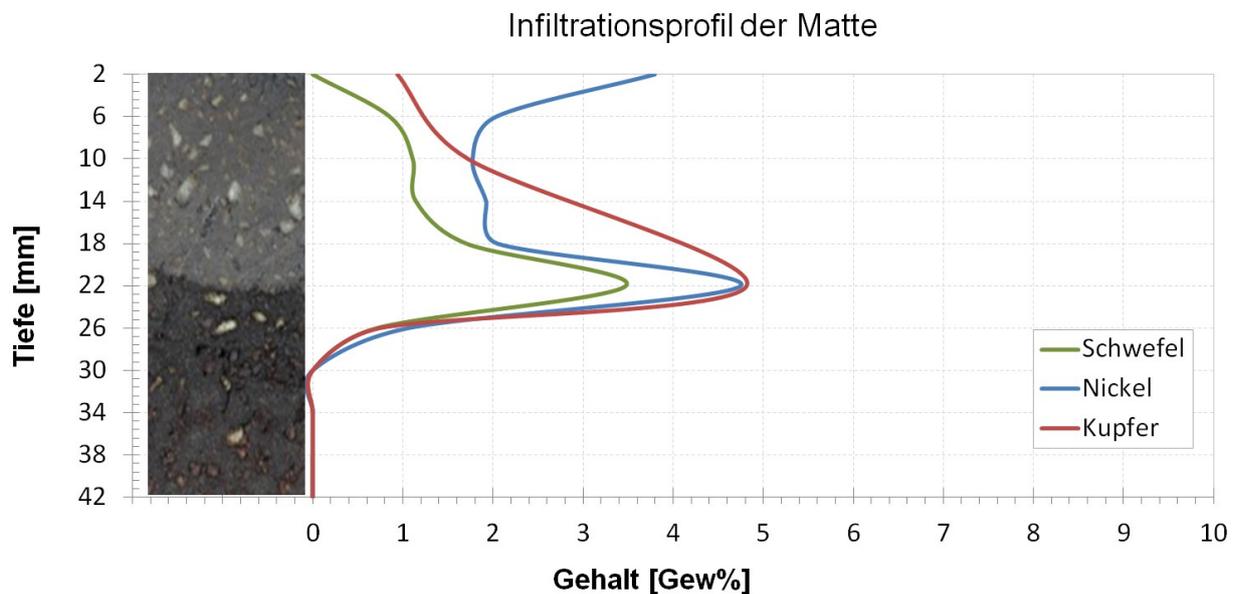


Abb. 26: Infiltrationsprofil der Matte von der Heißseite bis 42mm Tiefe.

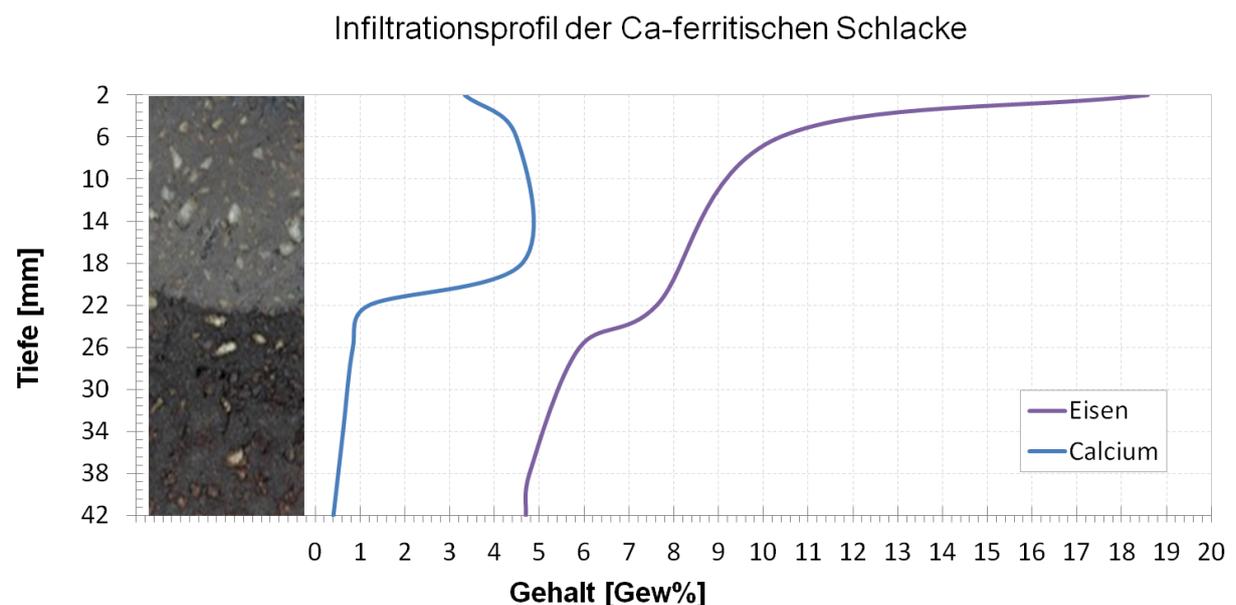


Abb. 27: Infiltrationsprofil der Ca- ferritischen Schlacke von der Heißseite bis 42mm Tiefe.

4.3.2 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse des Magnesiachromitsteins

Für die Durchführung der Untersuchungen des Magnesiachromitsteins wurden die Anschliffe in 4 Zonen a-d unterteilt (siehe Abb. 28). In jeder Zone wurden mindestens 3 Bereiche mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Periklas und Chromit wurden in jedem Bereich detektiert. Dicalciumsilicat wurde in den Bereichen a und b, Monticellit in den Bereichen c und d analysiert. Im Bereich c konnten die meisten Sulfide ermittelt werden. Ein Überblick über die auftretenden Phasen ist in Tabelle 14 angegeben. Die Tabellen 15 und 16 zeigen eine Zusammenfassung der Röntgenmikroanalysen.

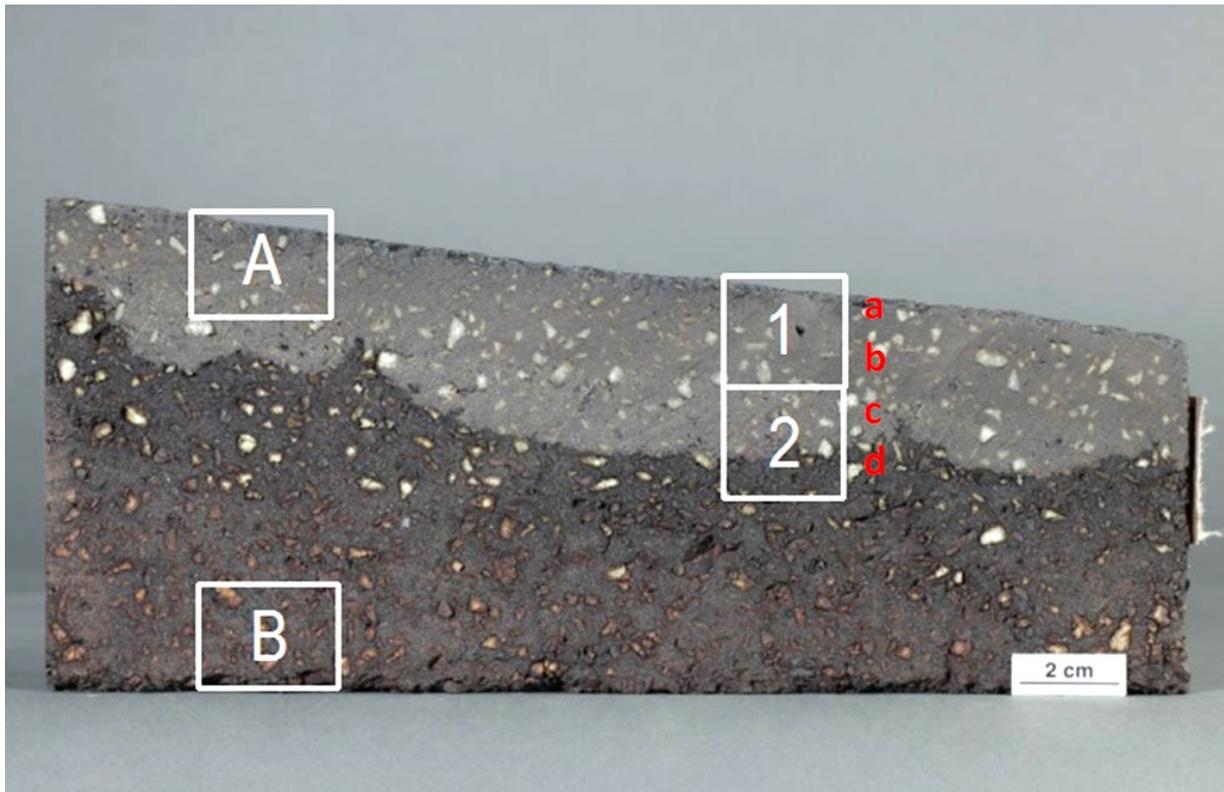


Abb. 28: Fotografische Darstellungen des Magnesiachromitsteins mit Kennzeichnungen der Schliffentnahme (1, 2), Bereiche der chemischen Analyse (A, B) und Kennzeichnung der untersuchten Zonen (a, b, c und d).

Tabelle 14: Phasenvergesellschaftung in den Bereichen a, b, c und d des Magnesiachromitsteins

	a	b	c	d
M	x	x	x	x
Chromit	x	x	x	x
CMS			x	x
C₂S	x	x		
Ca- Al Ferrit	x	x		
Cu- Fe Sulfid	x	x	x	
Cu- Ni- Fe Sulfid		x	x	
Ni- Fe Sulfid			x	

Tabelle 15: Zusammenfassung der Oxide der Röntgenmikroanalysen des Magensiachromitsteins

Phase	Bereich	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NiO
M	a	78,4	1,3	0,1		0,3		4,8	12,0		3,2
	b	76,0	1,8	0,1		0,8		5,3	12,2		3,8
	c	81,8	1,0	0,1				5,6	9,9		1,6
	d	89,2	0,6	0,3				4,0	5,9		
CMS	c	26,6	0,4	39,5		32,1		0,9	0,4		
	d	32,2	0,2	36,8		29,1		0,6	1,2		
Chromit	a	29,3	16,0	0,1		1,2	0,1	36,7	15,8		0,9
	b	24,9	16,6	0,2	0,1	0,8	0,2	43,8	13,1		0,2
	c	25,1	16,2					40,1	18,5		0,1
	d	25,4	14,9	0,1			0,4	41,8	17,5		
C₂S	a	1,0	1,4	31,9	0,7	62,0	0,2	0,1	1,3	1,43	
	b	2,4	2,1	30,8	0,9	57,9		2,3	2,4	0,84	0,1
Ca- Al	a	1,9	16,6	2,1		45,3	3,2	3,7	27,2		
Ferrit	b	1,4	17,7	2,2		44,3	3,0	5,5	26,0		

*alle Angaben in Gew%

Tabelle 16: Zusammenfassung der Sulfide der Röntgenmikroanalysen

Phase	Bereich	Mg	Al	S	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	O
Cu- Ni- Fe Sulfid	c	0,3		21,1			5,7	24,0	48,4	
	b	0,2		28,3	0,1	0,6	14,8	22,6	32,6	
Cu- Fe Sulfid	c			21,4			7,3	1,8	69,5	
	b	2,1	0,7	22,2	2,3	0,9	9,2		56,7	5,9
	a	0,1		23,2	0,1		9,6	0,5	62,0	3,9
Ni- Fe Sulfid	c	0,3		29,2			10,7	57,8		

*alle Angabe in Gew%

Die folgenden Abbildungen 29 bis 32 zeigen rasterelektronenmikroskopische Rückstreuelektronenbilder der 4 Zonen. Da die sulfidreichen Phasen an ihrer hellen Färbung sehr gut zu erkennen sind, ist ersichtlich, dass sie mit der Infiltrationstiefe zunehmen. Dieses Ansteigen der Sulfide bis hin zur Infiltrationsgrenze ist auch aus dem Infiltrationsprofil (siehe Kap. 4.3.1) abzulesen. Die ersten 5mm von der Feuerseite, Bereich a, sind infiltrierte und zeigen eine degenerierte Mikrostruktur. Durch Rekristallisation in großem Ausmaß ist die ursprüngliche Mikrostruktur mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung nicht mehr erkennbar. Von Bereich b bis c nehmen vor allem die Sulfide zu. Im Bereich d sind keine Sulfide mehr enthalten. In Abb. 30 ist die poröse Struktur des Bereichs d, direkt nach der Infiltrationsgrenze, dargestellt. Alle Poren und Risse sind aufgrund der Probenpräparation mit Kunstharz gefüllt. Anzumerken ist, dass nur sehr wenige und vor allem kleine Monticellitphasen vorhanden sind.

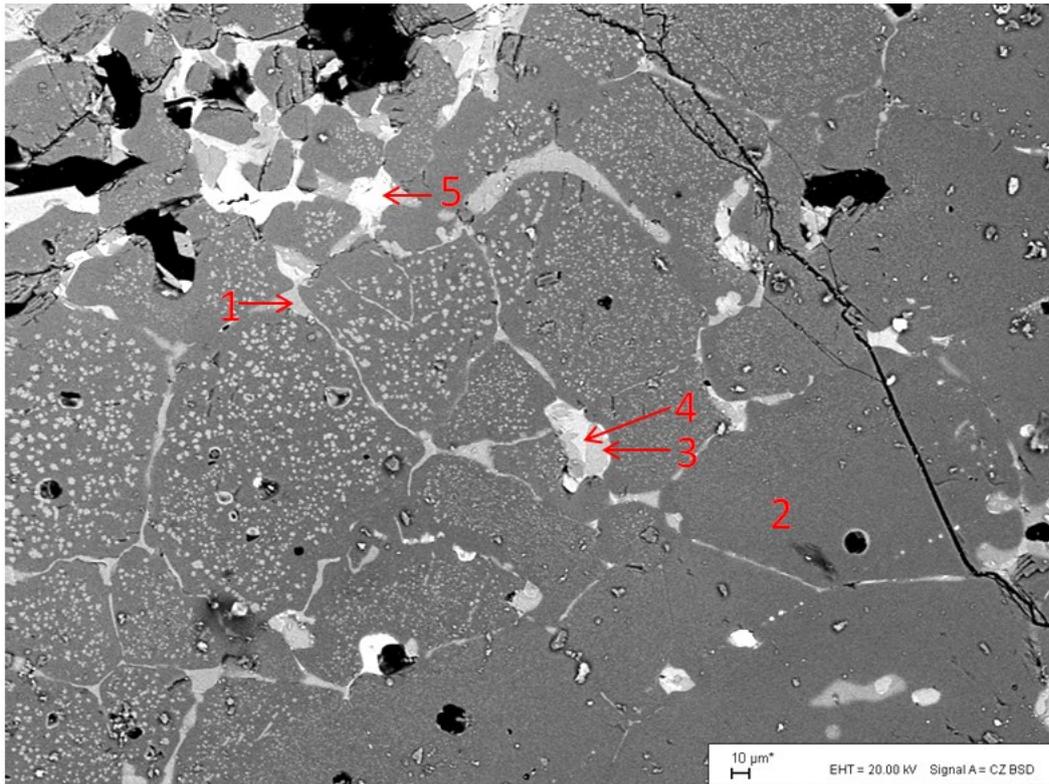


Abb. 29: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Phasenzusammensetzung der Zone a des Magnesiachromitsteins: (1) Chromit, (2) M, (3) C₂S, (4) Ca-Al Ferrit und (5) Cu-Fe Sulfid.

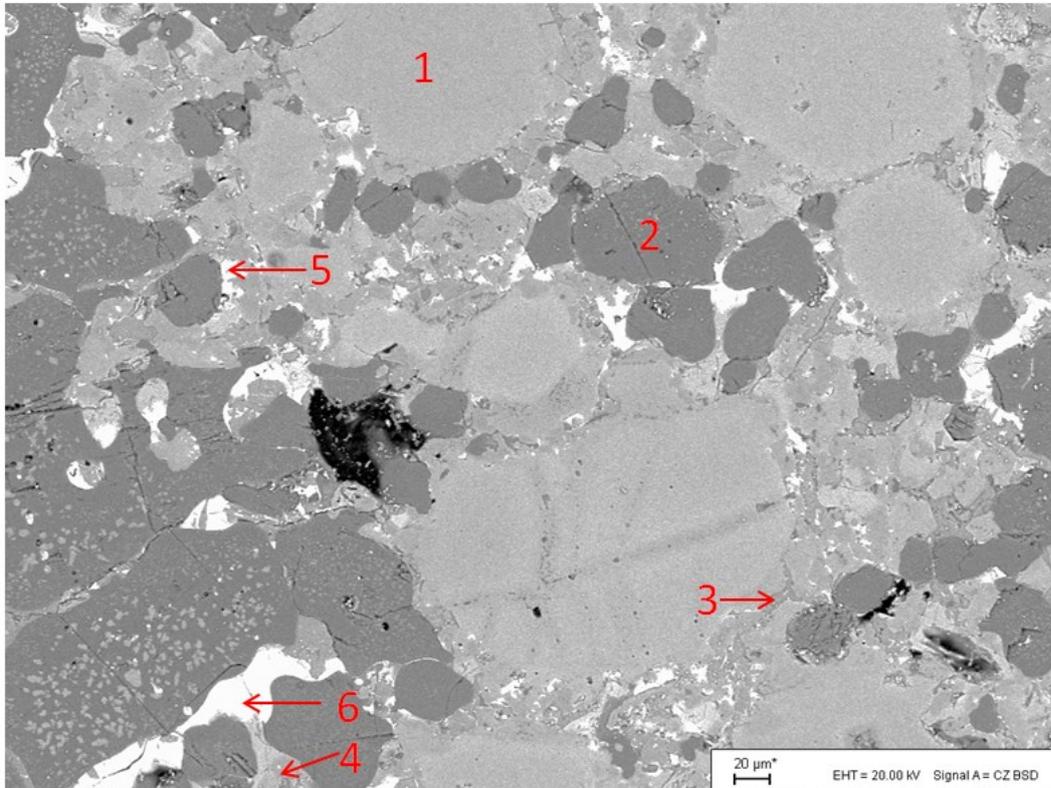


Abb. 30: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Phasenzusammensetzung der Zone b des Magnesiachromitsteins: (1) Chromit, (2) M, (3) C₂S, (4) Ca-Al Ferrit, (5) Cu-Fe Sulfid und (6) Cu-Fe-Ni Sulfid.

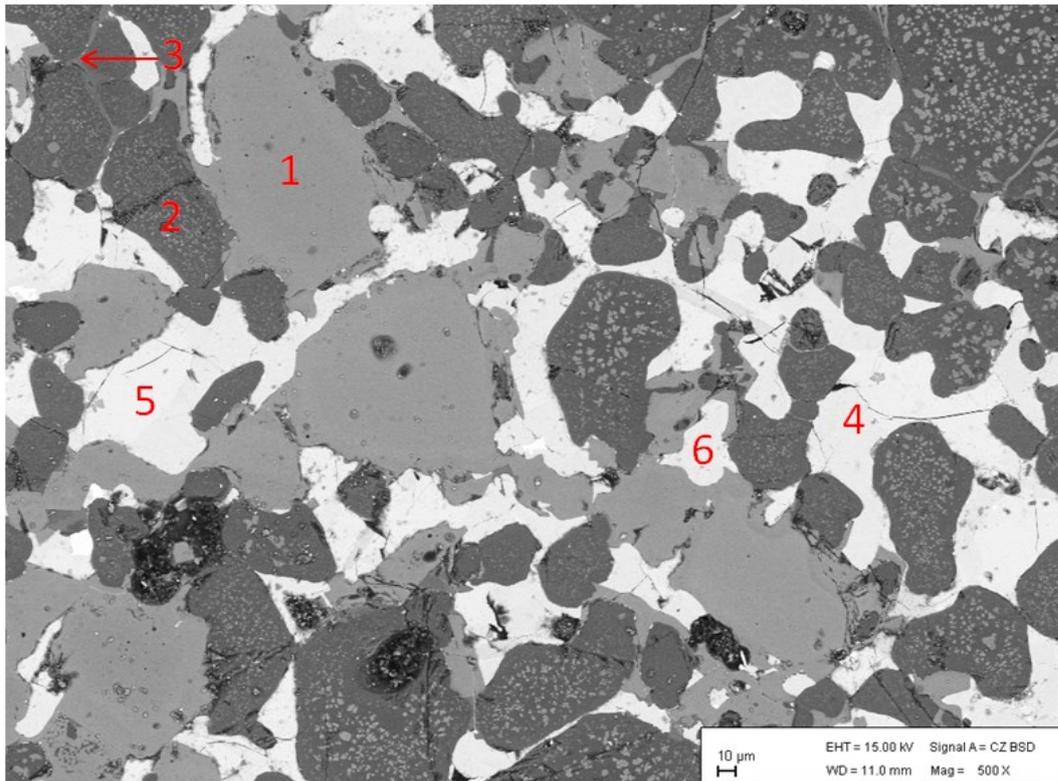


Abb. 31: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Phasenzusammensetzung der Zone c des Magnesiachromitsteins: (1) Chromit, (2) M, (3) CMS, (4) Cu-Fe Sulfid, (5) Cu-Fe-Ni Sulfid und (6) Fe-Ni Sulfid.

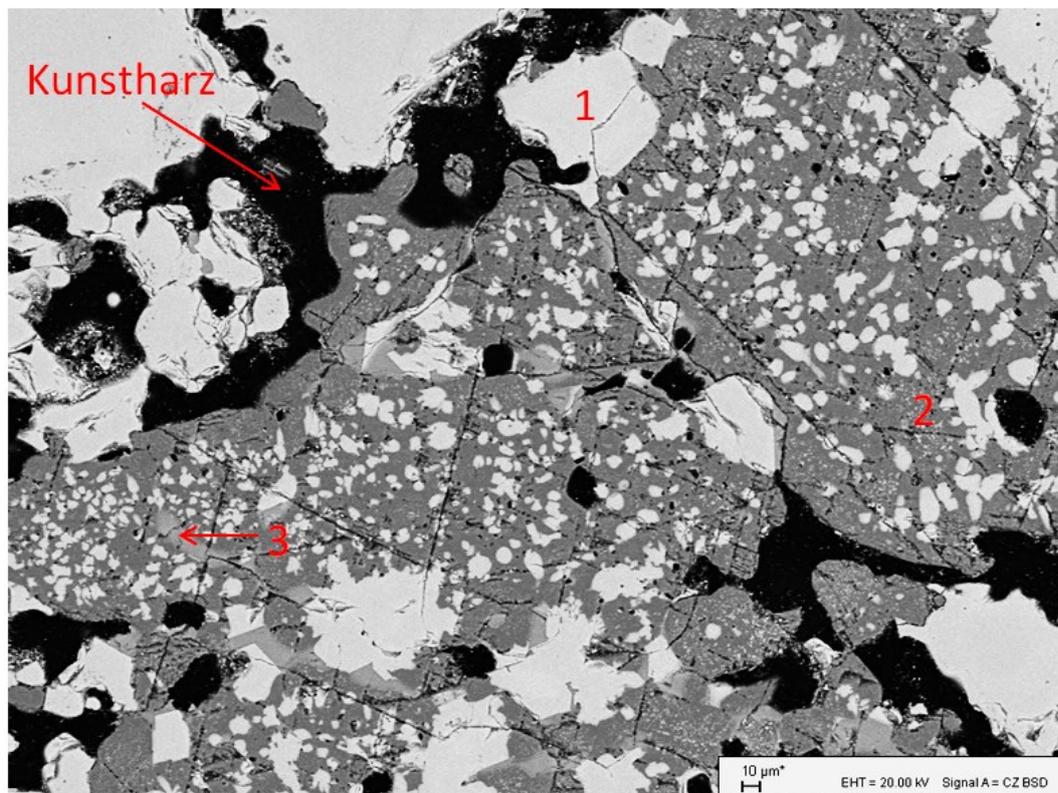


Abb. 32: Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Phasenzusammensetzung der Zone d des Magnesiachromitsteins: (1) Chromit, (2) M und (3) CMS.

4.3.3 Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung des Magnesiachromitsteins

Mit den Proben des Magnesiachromitsteins wurden vier verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden entkohle Proben der infiltrierten Bereiche a, b und c unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Um den Röstprozess der Sulfide beobachten zu können, wurden Untersuchungen an zuvor nicht entkohlten Proben des Bereiches c unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Die dritte Versuchsreihe erfolgte an unentkohlten Proben des Bereichs c unter Argonatmosphäre. Dabei konnte die Schmelzphasenbildung der Sulfide beobachtet werden. In der letzten Versuchsreihe erfolgte die Untersuchung des uninfilierten Bereichs d. Insgesamt wurden mit dem Magnesiachromitstein 39 Experimente durchgeführt.

a) Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 1

In der ersten Versuchsreihe wurden entkohlte Proben der Bereiche a, b und c unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Bei der Versuchsdurchführung waren bereits bei Versuchsbeginn Veränderungen der sulfidhaltigen Phasen erkennbar. Daraus resultiert, dass bereits beim Entkohlen im Carbolite Ofen bei einer Temperatur von 450°C ein Röstprozess stattgefunden hat. Um diesen Röstprozess, bei dem der als Sulfid gebundene Schwefel zu gasförmigen Schwefeldioxid oxidiert, beobachten zu können, wurden unentkohlte sulfidhaltige Proben im HT- LSCM unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Abschnitt b) Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 2 beschrieben. Abb. 33 stellt die sulfidhaltige Probe c im unentkohlten und entkohlten Zustand gegenüber. Bei Vergleich der Bilder ist ersichtlich, dass die weißen sulfidhaltigen Phasen (1) nach dem Entkohlen bei der Probenpräparation nicht mehr vorhanden sind (2).

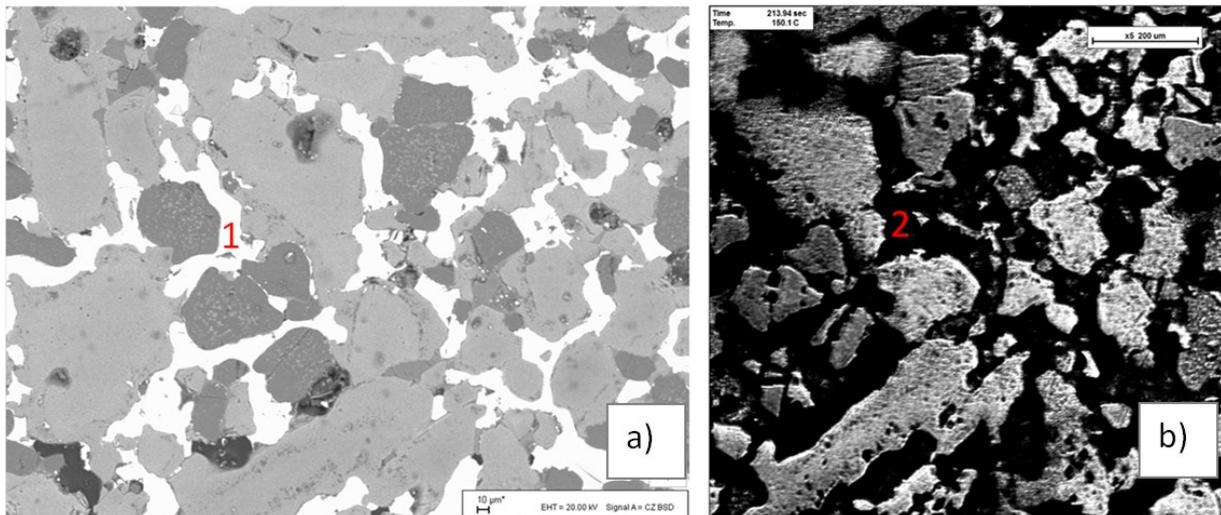


Abb. 33: a) Rasterelektronenmikroskopisches Rückstreuerelektronenbild der Probe c2 im unentkohlten Zustand mit (1) sulfidhaltigen Phasen und b) Ausschnitt aus HT- LSCM Video zu Versuchsbeginn bei 150°C Ofentemperatur mit (2) Poren der zuvor gerösteten sulfidhaltigen Phasen.

b) Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 2

Zur Untersuchung des Röstprozesses wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Dabei wurden drei unentkohlte Proben des sulfidhaltigen Bereichs c unter atmosphärischen Bedingungen untersucht.

Bei der Auswertung der Versuche ist ersichtlich, dass bei einer Temperatur <150°C Kunstharz von den unentkohlten Proben entweicht. Der tatsächliche Röstprozess der Cu-Fe- und Ni- Sulfide, die in den Videos nicht voneinander zu unterscheiden sind, beginnt bei einer Temperatur von 319°C. Dazu wurden nur jene Bereiche für die Auswertung herangezogen, welche nicht mit Kunstharz bedeckt waren. Der Röstprozess ist in Gleichung 4 am Beispiel Pyrit erläutert. Dabei nimmt der als Sulfid gebundene Schwefel den Sauerstoff aus der Atmosphäre auf und oxidiert zu gasförmigem Schwefeldioxid. [26]



Eine Schmelzphasenbildung der Sulfide konnte aufgrund des Röstprozesses nicht beobachtet werden. Dazu wurde die Versuchsreihe 3 unter Argonatmosphäre durchgeführt. Näheres dazu unter c) Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 3. Auch eine Schmelzphasenbildung anderer Phasen konnte nicht beobachtet werden. Grund dafür ist, dass während des Röstens der Sulfide ein Schmelzphasen- Gasmisch aus den entstandenen Poren aufsteigt, austritt und ab einer Temperatur von 517°C die Sicht auf andere Phasen verhinderte. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihe 2 ist in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Beobachtungen der Versuchsreihe 2 inklusive Temperaturen

Bereich	Beobachtung	T _m [°C]*	σ [°C]
c	Entweichen von Kunstharz	<150°C	
c	Röstbeginn	319,2	5,4
c	Aufsteigendes Fluid	517,1	14,1

*T_m steht für mittlere Temperatur der Versuchsergebnisse

Folgende Abbildungen stellen die verschiedenen Beobachtungen der Versuchsreihe 2 dar. Abb. 34 a) zeigt die unentkohlte Probe c1 zu Versuchsbeginn bei Raumtemperatur. Die sulfidhaltigen weißen Phasen sind dort gut zu erkennen. Aus dem Vergleich der Bilder a) und b) ist ersichtlich, dass die anfangs sulfidhaltigen weißen Phasen dunkler wurden und Poren entstanden sind. Die Proben temperatur des Bildes b) beträgt 607°C (OT 619°C). Das aufsteigende Fluid ist in Abb. c) bei einer Proben temperatur von 824°C (OT 843°C) gut zu erkennen. Abb. d) zeigt die verschlechterte Sicht auf andere Phasen bei einer Proben temperatur von 867°C (OT 901°C).

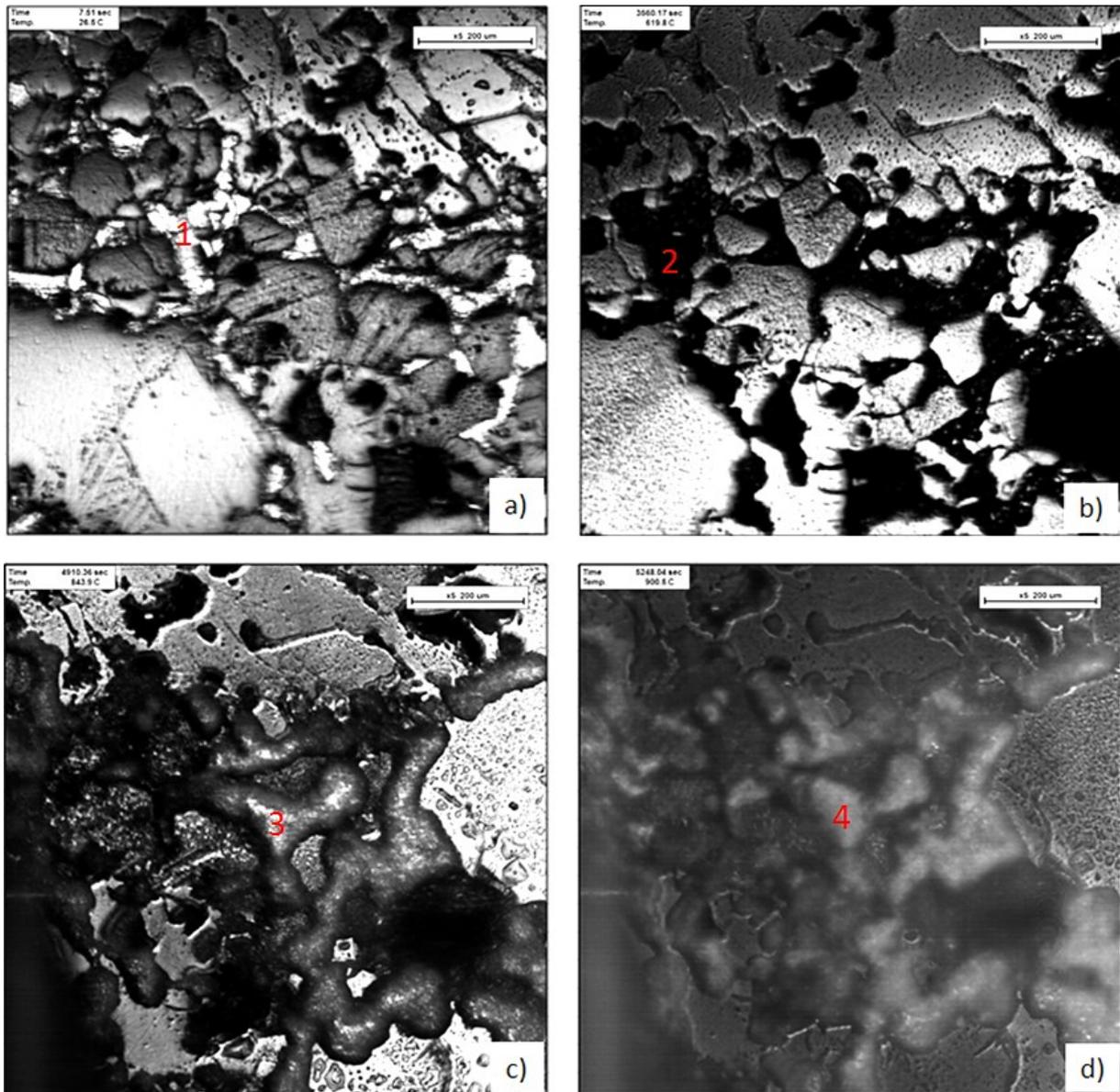


Abb. 34: HT- LSCM Bilder aus den Videos der Untersuchung der unentkohlten Probe c1 a) zu Versuchsbeginn bei einer Ofentemperatur von 25°C mit (1) sulfidhaltigen Phasen b) während der Röftung bei einer Ofentemperatur von 619°C mit (2) gerösteten sulfidhaltigen Phasen c) das aufsteigende Fluid (3) bei 843°C Ofentemperatur und d) der schlechten Sicht (4) bedingt durch den Röstprozess bei 901°C Ofentemperatur.

c) Ergebnisse der HT- LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 3

Zur Untersuchung der ersten Schmelzphasenbildung der sulfidhaltigen Phasen und gleichzeitigen Verhinderung des Röstprozesses wurden Versuche unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden drei unentkohlte Proben des Bereichs c untersucht.

Bei der Versuchsauswertung wurde ein Entweichen von Kunstharz bei niedrigen Temperaturen unter 150°C beobachtet. In einem Temperaturbereich von 150°C bis 430°C sind oberflächliche Veränderungen der sulfidhaltigen Phasen erkennbar. Diese Veränderungen des Reflexionsverhaltens deuten auf eine Modifikationsänderung hin. Reaktionen mit dem Restsauerstoff im Ofenraum können jedoch auch nicht komplett ausgeschlossen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass die vorhandenen Cu- Ni- und Fe- Sulfide in einem Temperaturbereich von 432°C bis 743°C zu schmelzen beginnen. Nachstehende Tabelle 18 zeigt eine Zusammenfassung der Beobachtungen der unentkohlten, sulfidhaltigen Proben, die in Argonatmosphäre untersucht wurden.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Beobachtungen der Versuchsreihe 3 inklusive Temperaturen

Bereich	Beobachtung	T _m [°C]*	σ [°C]
c	Entweichen von Kunstharz	<150	
c	Änderung der Reflexion	<430	
c	1. Schmelzphasenbildung	431,6	6,9
c	2. Schmelzphasenbildung	742,9	8,4

*T_m steht für mittlere Temperatur der Versuchsergebnisse

Sulfide zersetzen sich oder beginnen bei sehr niedrigen Temperaturen zu schmelzen. Einige für diese Versuchsreihe relevante Beispiele sind Covellin, Pyrit und Millerit. Das Kupfer(II)-sulfid Covellin mit der chemischen Formel CuS zerfällt unter Luftabschluss bei 507°C zu Kupfer(I)-sulfid und flüssigem Schwefel [27]. Pyrit hat die chemische Formel FeS₂ und gehört zur Mineralklasse der Sulfide. Sein Schmelzpunkt liegt bei 742°C [28]. Der Schmelzpunkt des Nickelsulfids Millerit mit der chemischen Formel NiS liegt bei einer Temperatur von 797°C [29]. Eine Zusammenfassung der Schmelzpunkte/ Zerfall der drei beschriebenen Sulfidminerale ist in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Schmelzpunkte/ Zerfall von relevanten Sulfidmineralen

Mineralname	Chemische Formel	T _s [°C]*
Covellin	CuS	507
Pyrit	FeS ₂	742
Millerit	NiS	797

*T_s steht für Schmelzpunkt/ Zerfallstemperatur für CuS

Die untersuchten Sulfide enthielten immer Kupfer, Nickel und Eisen, daher konnte das Aufschmelzen von reinen Cu-Sulfiden, Fe-Sulfiden oder Ni-Sulfiden nicht beobachtet werden. Dennoch ist bei Vergleich der Schmelzpunkte ersichtlich, dass die gemessenen in einem ähnlichen Temperaturbereich liegen wie die in der Literatur angegebenen.

In der folgenden Abb. 35 ist die Probe c4 in den vier beobachteten Zuständen dargestellt. In a) sind zu Versuchsbeginn bei Raumtemperatur die weißen sulfidhaltigen Phasen gut zu erkennen. Bild b) zeigt die Reflexionsänderungen bei einer Proben temperatur von 230°C (OT 252°C) und in Bild c) sind die ersten Schmelzphasen bei einer Proben temperatur von 626°C (OT 595°C) erkennbar. Die komplett aufgeschmolzenen sulfidhaltigen Phasen sind in d) bei einer Proben temperatur von 900°C (OT 893°C) dargestellt.

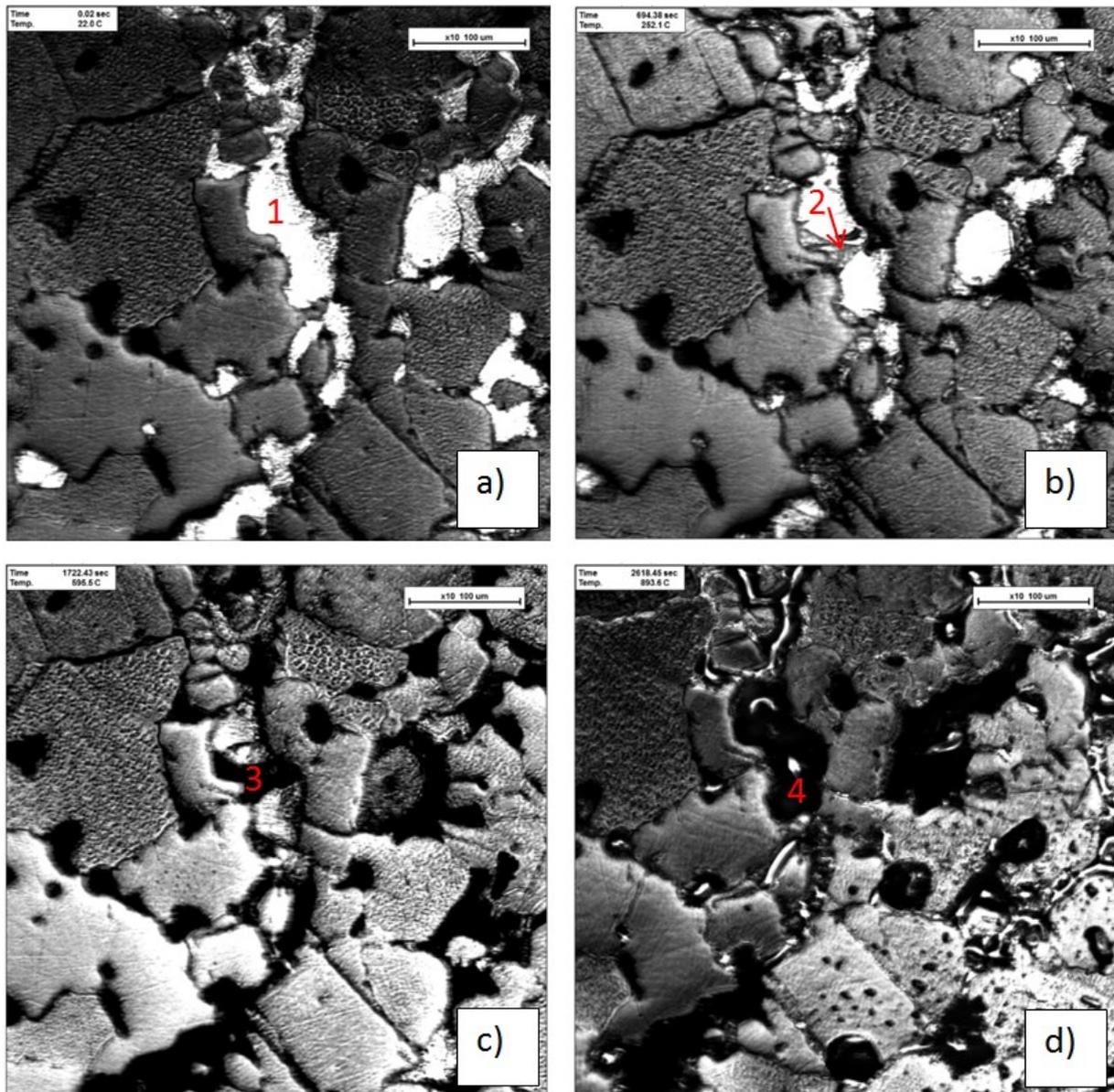


Abb. 35: HT- LSCM Bilder aus den Videos der Untersuchung der unentkohlten Probe c4 a) zu Versuchsbeginn bei 22°C Ofentemperatur mit (1) sichtbaren sulfidhaltigen Phasen b) bei 252°C Ofentemperatur mit (2) Reflexionsänderungen, c) bei 595°C Ofentemperatur mit (3) den ersten Schmelzphasen und d) bei 893°C Ofentemperatur mit (4) den zweiten Schmelzphasen.

d) Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchung der Versuchsreihe 4

In der vierten Versuchsreihe wurden entkohlte Proben des unfiltrierten Bereichs unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Aufgrund der porösen Struktur, direkt nach der Infiltrationsgrenze, war bereits das Einlegen der Proben im HT- LSCM mit Schwierigkeiten verbunden. Die Proben konnten aufgrund der Unebenheiten nur schwer fokussiert und somit auch nur schwer richtig ausgerichtet werden. Während der Versuchsdurchführung konnten die einzelnen Phasen kaum unterschieden werden. Dennoch konnten für den Bereich d, in dem keine Sulfide enthalten sind, 3 Experimente durchgeführt werden.

Im Zuge der Auswertung konnten 12 Bereiche analysiert werden. Ermittelt wurde eine erste Schmelzphasenbildung von Monticellit bei einer Temperatur von 1332°C. Die niederschmelzende Phase Monticellit war nur in geringen Mengen vorhanden, somit konnte die erste Schmelzphasenbildung nur viermal beobachtet werden. In Abb. 36 ist die Schmelzphasenbildung einer Monticellitphase dargestellt.

Eine weitere Schmelzphasenbildung konnte bei einer Temperatur von 1405°C beobachtet werden. Dieser Schmelzphasenbildung kann keine Phase eindeutig zugeordnet werden. Grund dafür ist, dass viele Bereiche während der REM- Analyse, welche vor der Entkohlung getätigt wurde, mit Kunstharz bedeckt waren und somit keine Phasenzusammensetzungen dieser Bereiche bekannt sind. Aufgrund der Phasenvergesellschaftung kann jedoch der Schluss gezogen werden, dass es sich bei der zweiten Schmelzphasenbildung um Chromit handeln muss. Des Weiteren ist die zweite Schmelzphasenbildung in sehr kleinen Bereichen beobachtet worden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Schmelzphasen und Temperaturen des unfiltrierten Bereichs des Magnesia-chromitsteins inklusive Nachbarphasen

Bereich	Schmelzphase	Nachbarphasen	T _m [°C]*	σ [°C]	T _f [°C]**
d	CMS (l)	M (s), Chromit (s)	1331,5	9,2	1349,7
d	Chromit (l)	M (s), CMS (l)	1404,6	10,7	

*T_m steht für mittlere Temperatur der Versuchsergebnisse

**T_f steht für mittels FactSage errechnete Temperatur

In Abb. 36 sind die Schmelzphasenbildungen dargestellt. In Bild a) ist die Monticellitphase im festen Zustand bei einer Proben temperatur von 1276°C (OT 1249°C) zu sehen. Evident ist, dass es sich dabei um eine kleine Monticellitphase handelt und dass keine weiteren dieser Phasen in diesem Probenstück gefunden und identifiziert werden kann. Bild b) zeigt die aufgeschmolzene Monticellitphase bei einer Proben temperatur von 1352°C (OT 1338°C). In den Bildern c) und d) ist die zweite Schmelzphasenbildung dargestellt. Bild c) zeigt eine weitere Phase im festen Zustand bei einer Proben temperatur von 1378°C (OT 1367°C) und in d) ist diese Phase nach Beginn der Schmelzphasenbildung bei einer Proben temperatur von 1432°C (OT 1429°C) dargestellt. Auch bei Abgleich mit den Bildern der REM- Analysen können der zweiten Schmelzphasenbildung keine eindeutigen Phasen zugeordnet werden.

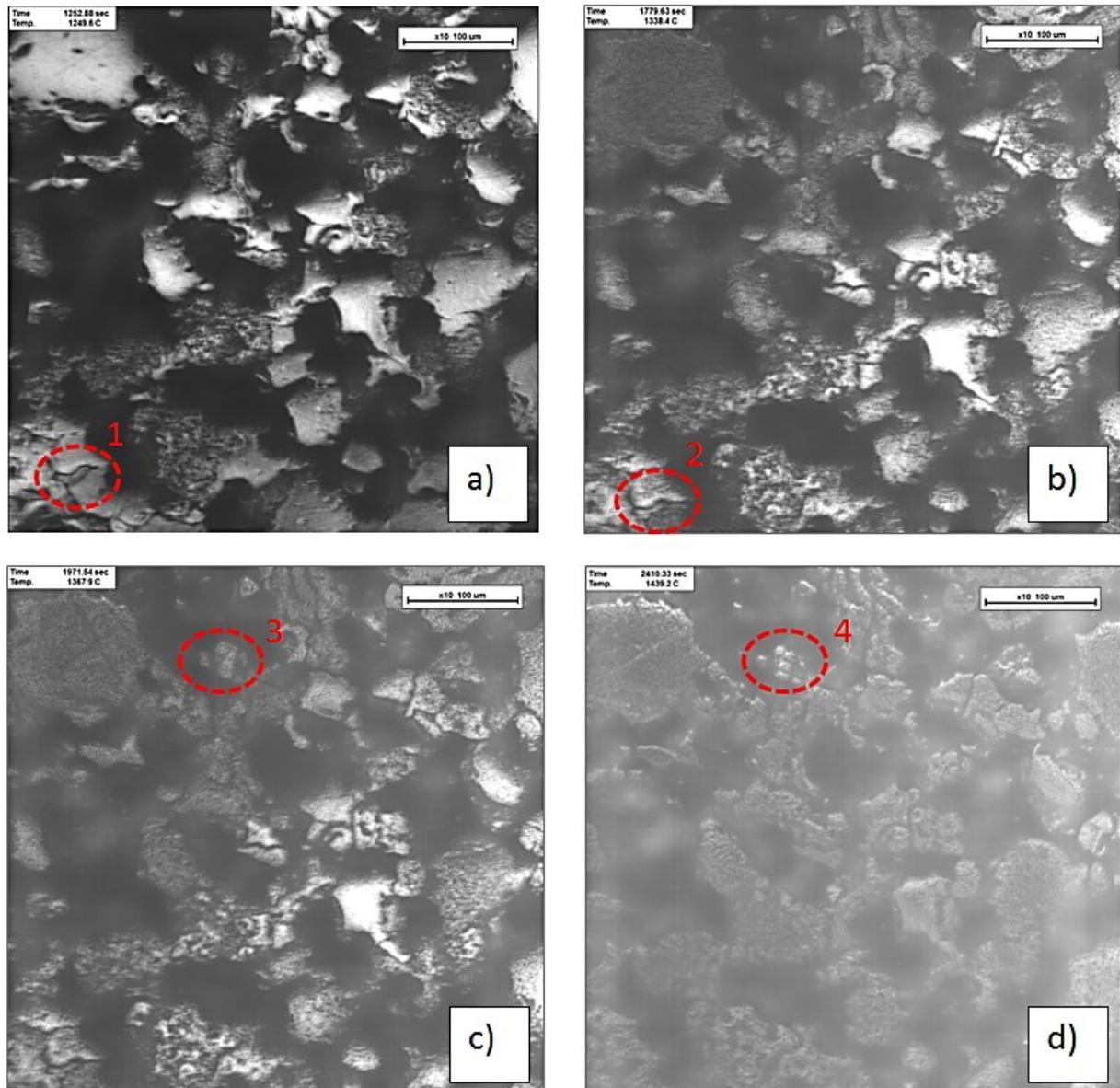


Abb. 36: HT- LSCM Bilder aus den Videos der Untersuchung der entkohlten Probe d3 a) bei 1249°C Ofentemperatur mit (1) CMS im festen Zustand b) bei 1338°C Ofentemperatur mit (2) der CMS Schmelzphase, c) bei 1367°C Ofentemperatur mit (3) Chromit im festen Zustand und d) bei 1429°C Ofentemperatur mit (4) der Chromit Schmelzphase.

4.3.4 Thermochemische Berechnung des Magnesiachromitsteins

Thermochemische Berechnung mittels FactSage für den Bereich d

Für die thermochemische Berechnung des unfiltrierten Bereichs d des Magnesiachromitsteins wurde eine Paragenese von MgO- Mischkristallen, MgAl₂O₃- Mischkristallen und Olivinmischkristallen hier etwa CMS angenommen. Des Weiteren wurde vorausgesetzt, dass Eisen als Fe₂O₃ vorliegt. Verwendet wurden die Datenbanken FToxid-MeO-A, FToxid-SPINA, FToxid-bC2S, FToxid-aC2S, FToxid-OlivA, FToxid-Bixb, FToxid-Brau, FToxid-Rhod und FToxid-SLAGA. Laut dieser Berechnung bildet Perovskit zusammen mit CMS, Forsterit und Spinell die erste Schmelzphase bei einer Temperatur von 1349°C.

Diese Berechnung wurde mit der gleichen Phasenparagenese ein zweites Mal durchgeführt, wobei hier Eisen als FeO vorliegt. Dabei beginnt die Schmelzphasenbildung der gleichen Phasen bei geringeren Temperaturen. Perovskit beginnt hier bei einer Temperatur von 1254°C zu schmelzen.

Die mittels der HT- LSCM Versuche ermittelte Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung liegt im Bereich d bei 1332°C. Diese Temperatur liegt nahe an der Temperatur von 1349°C der FactSage- Berechnung 1, bei der Eisen als Fe₂O₃ vorliegt.

5 Resumee

Methodik der Versuchsdurchführung

Die Eignung der Hochtemperatur Laser Scanning Konfokal Mikroskopie für die Bestimmung von invarianten Punkten konnte anhand dieser Arbeit bestätigt werden. Für die Untersuchung der verschiedenen Phasen, von drei infiltrierten Ausbausteinen, wurden diese präpariert und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie inklusive Röntgenmikroanalyse analysiert. Die Ausbausteine wurden dann nach Anzahl der Phasen gereiht und beginnend bei dem Stein mit dem niedrigsten Phasenvorkommen mittels HT-LSCM untersucht. Dazu wurde mit Hilfe des CMS Phasensystems die ersten Schmelztemperaturen abgeschätzt und ein Setup für das Temperaturprogramm erstellt. Für die Versuchsdurchführung wurden sowohl die hohen Heiz- und Kühlraten (380°C/min) als auch die maximale Ofenraumtemperatur von 1650°C, die mit diesem Setup erreicht werden kann, ausgenutzt. Die Proben temperatur wurde gemessen, indem ein externes Thermoelement direkt auf der Probe, in unmittelbarer Nähe des zu untersuchenden Bereiches, positioniert wurde. Je nach Phasenvergesellschaftung der einzelnen Proben wurde entschieden, ob das Temperaturprogramm angepasst und/oder eine Schutzgasatmosphäre eingestellt werden sollte. So konnten im Zuge dieser Arbeit Röst- und Schmelzvorgänge von Sulfiden beobachtet und einander gegenübergestellt werden.

Da der Vergleich der Ergebnisse mit thermochemischen Berechnungen nur geringe Temperaturunterschiede ergab, konnte somit die Genauigkeit der Temperaturmessungen nachgewiesen werden. Die geringen Differenzen sind dadurch erklärbar, dass die Berechnungen und die Phasendiagramme Gleichgewichtsbedingungen unterliegen, während die Proben bei den Versuchen durch die Heizraten zu einem geringen Grad im Ungleichgewicht sind.

Für die Untersuchung im HT- LSCM ist die Probenpräparation ein sehr wichtiges Kriterium. Nach dem Polieren der Anschliffe sollte unter dem Auflichtmikroskop auf den Proben kein Relief zu erkennen sein. Ein Relief führt bei der Versuchsdurchführung zu einer Verschlechterung der Sicht. Beim Ausschneiden der kleinen Probenstücke muss darauf geachtet werden, dass die Ober- und Unterseite der Proben planparallel sind. Wenn die Proben im HT- LSCM nicht eben eingelegt werden können, sind aufgrund der unterschiedlichen Fokussierungsebenen manche Phasen oder Phasengrenzen nicht mehr zu erkennen. Anzumerken ist, dass Proben mit wenigen Phasen einfacher zu untersuchen sind, da dort die Schmelzphasenbildung deutlicher zu erkennen ist und die Phasen leichter voneinander zu unterscheiden sind. Die Untersuchung von phasenreichen, porösen Proben ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da zu Beginn alle Poren und Risse mit Kunstharz gefüllt sind. Die REM- Untersuchungen werden vor dem Ausheizen des Kunstharzes getätigt, somit sind jene Phasen unter den mit Kunstharz bedeckten Bereichen später bei der Auswertung nicht bekannt. Des Weiteren sind nach der Entfernung des Kunstharzes poröse Proben sehr zerbrechlich. Befindet sich während der Versuchsdurchführung Bleiabrieb vom Polieren auf der Probe, dann kann dies zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Der Bleiabrieb schmilzt bei niedrigen Temperaturen, ist sehr mobil und kann somit große Flächen bedecken. Da Blei schmelzpunktniedrigend wirkt, dürfen diese Bereiche nicht für die Auswertung herangezogen werden.

Ergebnisse der HT-LSCM Untersuchungen eines Magnesia-, eines Magnesiaspinell und eines Magnesiochromitsteins

Bei den Untersuchungen der Proben des Magnesiateins aus einem High Performance Shaft Kiln waren die einzelnen Phasen gut erkennbar. Aufgrund der Probenpräparation befand sich schmelzpunktniedriger Bleiabrieb auf den Anschliffen, weshalb die beeinträchtigten Bereiche für die Auswertung nicht herangezogen wurden. Die Ergebnisse der HT- LSCM

Untersuchungen zeigten, dass die Phase Monticellit in der 3-Phasenvergesellschaftung von Periklas, Monticellit und Merwinit als erstes zu schmelzen beginnt. Die Schmelzphasenbildung von Monticellit wurde bei einer Temperatur von 1456°C ermittelt und liegt somit wie erwartet knapp unter dem invarianten Punkt von 1490°C des CMS-Phasensystems. Aufgrund von Verifikationen mit FactSage Berechnungen kann der Schluss gezogen werden, dass der geringere invariante Punkt höchstwahrscheinlich auf den erhöhten Al₂O₃- Gehalt des gebrauchten Steins zurückzuführen ist.

Die Untersuchung des Magnesiaspinellsteins aus einem Normalschachtofen zeigte, dass sich die Phasenvergesellschaftung in Abhängigkeit der Infiltrationstiefe ändert. Ebenso verändert sich auch die Temperatur des invarianten Punktes in Abhängigkeit der Infiltrationstiefe. Heißseitig wurde eine Schmelzphasenbildung bei 1300°C beobachtet. Diese Temperatur liegt nahe an der mittels FactSage ermittelten Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung von 1311°C. Kurz vor der Infiltrationsgrenze erhöhte sich die Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung auf 1351°C und stimmt mit der per FactSage berechneten Temperatur von 1359°C gut überein. Direkt an der Infiltrationsgrenze wurde der niedrigste invariante Punkt bei einer Temperatur von 1061°C ermittelt. Dieser niedrige invariante Punkt konnte auf ein Eutektikum von Nephelin und Kalifeldspat zurückgeführt werden.

Die Auswertung der Rasterelektronenmikroskopie des Magnesiochromitsteins ergab eine Infiltration durch eine Ca-ferritische Schlacke und einer sulfidischen Matte. Das Infiltrationsprofil zeigt eine Anreicherung von Cu- Ni- und Fe- Sulfiden an der Infiltrationsgrenze. Untersuchungen wurden sowohl unter atmosphärischen Bedingungen als auch unter Argonatmosphäre durchgeführt. Somit konnte der Röstprozess und der Schmelzvorgang der sulfidhaltigen Phasen beobachtet und verglichen werden. Ein Problem bei der Untersuchung des Röstprozesses war, dass während des Röstens ein aufsteigendes Fluid austrat und ab einer Temperatur von 517°C die Sicht auf andere Phasen verhinderte. Dadurch konnte die Schmelzphasenbildung weiterer Phasen nicht beobachtet werden. Die Untersuchung des uninfiltierten Bereichs, direkt nach der Infiltrationsgrenze, zeigte eine Schmelzphasenbildung der Phase Monticellit bei einer Temperatur von 1332°C, die mit der per FactSage berechneten Temperatur von 1349°C gut übereinstimmt.

6 Literatur

- [1] Schulle W. (1990): Feuerfeste Werkstoffe, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 166-330.
- [2] Schatt W., Simmchen E., Zouhar G. (1998): Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues, 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 258-262.
- [3] Trojer F., Obst K., Münchberg W. (1981): Mineralogie basischer Feuerfest-Produkte, Wien & New York, Verlag Springer-Verlag, 93.
- [4] Schiele E., Berens L.W. (1972): Kalk. Herstellung-Eigenschaften-Verwendung, Düsseldorf, Verlag Stahleisen m.b.H. 1-227.
- [5] Rückriem U. (2003): Kalk. Innovativ seit Jahrtausenden, Erkrath, Verlag Bau + Technik GmbH, 12-50.
- [6] Lechner S. (2014): Vorlesung „Thermische Verfahrenstechnik in der Bindemittel- und Baustoffindustrie- Brennaggregate für die Kalkindustrie“, Montanuniversität Leoben Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 77-119.
- [7] RHI AG, Produkte & Lösungen-Kalk Aggregate, Erhältlich im Internet unter: http://www.rhi-ag.com/internet_de/Produkte_solutions_de/lime_en/lime_agg_en/ [Stand: Oktober 2015]
- [8] Peters H. D. (1975): Nickel- Vorkommen Produktion Bedarfsdeckung im Rahmen der Wirtschaft, Essen, Verlag Glückauf GmbH, 12-65.
- [9] Lohninger H., Anorganische Chemie, Virtual Institute of Applied Science. Erhältlich im Internet unter: <http://anorganik.chemie.vias.org/nickel.html> [Stand: Dezember 2015]
- [10] Schema des Schwebeschmelzverfahrens. Erhältlich im Internet unter: <https://de.wikipedia.org/wiki/Schwebeschmelzverfahren> [Stand November 2015]
- [11] Roset G. K., Matousek J. W., Marcantonio P. J. (1992): Converting Practices at the Stillwater Precious Metals Smelter. In: Review of Extractive Metallurgy, 39-40.
- [12] Monaghan B.J., Chen L. (2006): Effect of changing slag composition on spinel inclusion dissolution. Iron and Steelmaking Vol.33 (4), 323-330.
- [13] Monaghan B. J., Nightingale S. A., Chen L., Brooks G.A. (25.- 28. January 2004): The dissolution behaviour of selected oxides in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 585-594.
- [14] Bernhard C., Schider S., Sormann A., Xia G., Ilie S. (2011): Erste Ergebnisse des neues Hochtemperatur Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie, In: BMH, Vol. 156(5), 162.
- [15] Kölbl N., Harmuth H. (8-11 June 2008): Hot stage microscopy for in situ observations of the melting and crystallisation behaviour of mould powders. In: SCANMET III- 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Luleå, Sweden, 73-81.
- [16] Groenbaum R.-H., Pischke J. (2007): Untersuchungen an Gießpulvern mittels der thermischen Analyse. In: Technik + Trends, H. 11, 51-56.

- [17] Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A, Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melancon J., Pelton A. D., Petersen S. (2002): FactSage Thermochemical Software and Databases. In: Calphad, Vol. 26, Nr. 2, 189.
- [18] CRB Analyse Service GmbH, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenmikroanalyse (EDX). Erhältlich im Internet unter: <http://www.crb-gmbh.de/rasterelektronenmikroskopie-rem-und-roentgenmikroanalyse-edx> [Stand: Dezember 2015]
- [19] Schramm R. (2012): Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis, Bedburg-Hau, Verlag: FLUXANA, 9-13.
- [20] Jackson M.L., Soil Chemical Analysis: Advanced Course, 2nd edition, University of Wisconsin_Madison Libraries, 11th printing 1985, 175.
- [21] Diener R. (2002): Die siliziklastischen Sedimente der synorogenen Hochwipfel-Formation im Karbon der Westkarawanken (Österreich/Slowenien/Italien): Sedimentgeologie, Geochemie und Provenienz, Dissertation an der Universität Stuttgart, 204-205.
- [22] Kromhout J., Boom R., Kawamoto M., Hanao M. (2009): Development of mould flux for high speed thin slab casting. In: Molten, 1041-1052.
- [23] Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. (1974): Phase Diagrams for Ceramists, 3rd edition, Herausgeber Margie K. Reser, 210.
- [24] Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurige: „HT-LSCM“. Erhältlich im Internet unter: [http://metallurgy.ac.at/en/index.php?menu=research & sub=equ_htlscm](http://metallurgy.ac.at/en/index.php?menu=research&sub=equ_htlscm) [Stand: Oktober 2015]
- [25] Irrgang K., Michalowsky L. (2004): Temperaturmesspraxis mit Widerstandsthermometern und Thermoelementen, Vulkan-Verlag Essen, 163.
- [26] Stoichiometry, 4th edition, Tata Mc Graw_Hill Publishing Company Limited, 5th reprint 2006, 162.
- [27] Blachnik A., Müller A. (2000): The formation of Cu₂S from the elements. I. Copper used in form of powders. In: Thermochemical Acta. 361, 1-52.
- [28] Chemie.de Information Service GmbH (GNU_Lizenz für freie Dokumentation), Pyrit. Erhältlich im Internet unter: <http://www.chemie.de/lexikon/Pyrit.html> [Stand: Dezember 2015]
- [29] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), GESTIS-Stoffdatenbank, Stoffdatenblatt für Nickel(II)-Sulfid. Erhältlich im Internet unter: <http://gestis.itrust.de>, Suchanfrage: Nickel(II)- Sulfid [Stand: Dezember 2015]