



Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde

Masterarbeit

Untersuchung des Einflusses von
Silikat/Borat-Additiven auf die
Eigenschaften und
Phasenzusammensetzung von feuerfesten
MgO-C Baustoffen

Maximilian Georg Glanzer, BSc

Juli 2022

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Danksagung

Mit dem Wissen, dass jedem Ende auch ein Anfang innewohnt, ist es meine tiefste Pflicht, mich bei all jenen zu bedanken, welche es mir überhaupt erst ermöglicht haben dieses Kapitel meines Lebens zu einem Ende zu bringen, und ein neues aufzuschlagen.

In ewiger Dankbarkeit werde ich meiner Familie, beginnend bei meinen Eltern, für die jahrelange Unterstützung in jeglicher Hinsicht verbunden sein. Vor allem aber möchte ich Euch für die Erziehung und die Lebensschule, welche ich unter Euch genießen durfte und welche mich schlussendlich zu dem Mann gemacht hat, welcher ich heute bin danken. Der Dank hierfür kann nicht in Worte gefasst werden.

Der Alma Mater Leobensis, für die fachliche Ausbildung, welche den Grundstein meiner Zukunft bilden soll, allen voran meiner Betreuerin Dr. mont. Christina Atzenhofer für Ihre unerlässlichen Mühen, sowie dem gesamten Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es die Anwendbarkeit von Talk, Mikrosilika, B_2O_3 und Borosilikatglas als Antioxidantien in MgO-C Feuerfestprodukten zu erforschen, um die bisher gängigen Antioxidantien B_4C , Al und Si aus Kostengründen zu ersetzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit einer bereits in Betrieb befindlichen additivfreien Referenzprobe verglichen. Um festzustellen, ob es zu den gewünschten Karbidbildungen zwischen Kohlenstoff und den Antioxidantien kommt, welche eine der Grundlagen für die Einsetzbarkeit als Antioxidantien bilden, wurden Vorversuche im Kleinmaßstab durchgeführt. Im Zuge dieser wurden Tabletten bestehend aus Ruß und dem jeweiligen Antioxidans bei verschiedenen Temperaturen gebrannt. Die gebrannten Proben wurden mittels eines Auflichtmikroskops, RDA und REM hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung untersucht. Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche, sowie vorhergehender Berechnungen mittels der Software FactSage, wurden die Karbidbildungen bestätigt und als Brenntemperatur für die folgenden Versuche im Labormaßstab $1500^\circ C$ und $1600^\circ C$ festgelegt.

Um die Anwendbarkeit der Antioxidantien (Talk, Borosilikatglas, B_2O_3 und Mikrosilika) mittels einer bereits für die Herstellung von MgO-C Feuerfeststeinen in Betrieb befindlichen Rezeptur zu überprüfen, wurden Prüfkörper gegebener Rezeptur, jedoch mit unterschiedlichen Antioxidantien hergestellt. Die Menge an verwendetem Antioxidans wurde auf Basis einer Referenzrezeptur mit metallischen Al berechnet. Diese wurde so gewählt, dass mit den jeweiligen Oxiden die äquivalente Metallmenge in die Rezeptur eingebracht wird. Auf Grund einer mangelnden Entlüftung während des Pressvorganges der Prüfkörper waren deutliche Lagenrisse an den Grünkörpern sichtbar, weshalb bei Zylindern mit B_2O_3 als Additiv der Bindemittelgehalt reduziert wurde. Dies führte jedoch zu keiner Verminderung der Lagenrisse, weshalb die restlichen Zylinder wieder mit dem ursprünglichen Bindemittelgehalt hergestellt wurden. Die gepressten Zylinder wurden für 10 Stunden bei $150^\circ C$ getrocknet und anschließend bei gegebenem Temperaturprogramm unter reduzierenden Bedingungen (eingebettet in Kohlegrieß) gebrannt. Die gebrannten Zylinder wurden sowohl hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften als auch in Hinblick auf deren Phasenzusammensetzung untersucht. Alle Zylinder wiesen im Vergleich zum antioxidansfreien Referenzprodukt eine geringere Dichte, sowie eine höhere Porosität auf. Talk und Borosilikatglas zeigten die geringsten Dichteabnahmen mit weniger als $0,1 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zum Referenzprodukt, während B_2O_3 eine um $0,6 \text{ g/cm}^3$ geringere Dichte als das Referenzprodukt aufwies. Die Volumsausdehnung der Zylinder mit Mikrosilika als Additiv stieg von $0,35\%$ bei $1500^\circ C$ Brenntemperatur auf $2,8\%$ bei $1600^\circ C$ an. Sämtliche anderen Proben wiesen bei $1500^\circ C$ und bei $1600^\circ C$ Brenntemperatur ein ähnliches Volumsänderungsverhalten auf. Die Volumszunahme der borhaltigen Zylinder lag bei über $12,5 \text{ Vol.}\%$, was unter anderem auch durch die starke Rissbildung ersichtlich war. Jede der Proben wies bei $1500^\circ C$ Brenntemperatur einen höheren E-Modul als das Referenzprodukt auf, wobei auch hier Borosilikatglas die höchsten Werte erreichte. Bei $1600^\circ C$ zeigten Talk, Mikrosilika und B_2O_3 ähnliche Werte wie das Referenzprodukt, während Borosilikatglas mehr als doppelt so hohe Werte erzielte.

Die Untersuchung der vorliegenden Phasen in den Zylindern wurde mittels Auflichtmikroskops, Röntgendiffraktometrieanalyse und Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Um eine Bestimmung der Elemente zu ermöglichen, wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie am REM durchgeführt. Bei den Zylindern mit borhaltigen Antioxidantien konnte die Bildung von $Mg_3B_2O_6$ (M_3B) am REM festgestellt werden, welche auch in den FactSage Berechnungen vorhergesagt wurde. Die RDA ergab diese Phasenbildung jedoch nur bei den Zylindern mit B_2O_3 als Additiv. Forsterit wurde in allen SiO_2 haltigen Proben gebildet (Talk, Mikrosilika und Borosilikatglas) und auch in allen Untersuchungen bestätigt. Eine SiC Bildung konnte jedoch nur bei Mikrosilika Zugabe festgestellt werden. Verunreinigungen anderer Elemente waren auf die Magnesia Rohstoffe, oder auf die Kohlenstoffträger zurückzuführen, da diese auch bei der Untersuchung der Referenzzyylinder mittels des REM vorgefunden wurden.

Nur durch eine Borosilikatglas Zugabe konnten die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Referenzprodukt, sowie auch zu allen anderen additivhaltigen Zylindern verbessert werden. Eine Verbesserung des Formgebungsverfahrens würde auch zu verbesserten mechanischen Eigenschaften bei alle Rezepturen führen. Die Herstellung einer Variante im Großmaßstab könnte die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse bestätigen. Obwohl durch die Zugabe von z.B. Borosilikatglas die Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu einer additivfreien Rezeptur verbessert wurde wird der Einsatz der hier untersuchten Zusätze in Feuerfestmaterialien als nicht zielführend erachtet.

Abstract

The aim of this study was to test the possibilities of using microsilica, B_2O_3 , talc and borosilicate glass as antioxidants in magnesia carbon refractories, instead of the most common B_4C , Al and Si due to cost reasons. The results of these investigations are compared to an antioxidant free reference sample, whose recipe is already in use by a company. To test if the assumed carbide phases between carbon and the antioxidants, which are one of the reasons for the use of antioxidants in magnesia carbon refractories, are formed, pretests with smaller samples have been done. Therefore, small tablets consisting only of carbon black and one of the antioxidants to be tested have been fired at different temperatures. These burned samples have been tested according to the phase composition using reflected light microscopy, XRD and SEM. As a result of these investigations, as well as the calculations done using the software FactSage, the carbide formation has been confirmed and the firing temperature for the following laboratory tests have been fixed to $1500^\circ C$ and $1600^\circ C$.

To test the applicability of these antioxidants (talc, borosilicate glass, B_2O_3 and microsilica) in an already in use refractory MgO-C recipe, refractory cylinders using the given recipe however, with different antioxidants have been produced. The number of added antioxidants has been calculated according to the amount of metallic Al used in a given reference recipe. They have been chosen, that with each oxide addition an equivalent amount of metallic Si or B was added to the recipe. Due to a pressing process with reduced degassing, significant cracks running parallel to the horizontal axis of the cylinder have formed. To avoid these cracks, the content of the binder has been reduced in the sample containing B_2O_3 as an additive. As this reduction did not lead to a decrease of the crack formation, the original binder content was used again in all the other samples pressed. The pressed cylinders have been dried for 10 hours at $150^\circ C$, and afterwards they have been burned using reducing conditions (embedding in coal breeze) and a specific temperature program. The burned samples have been tested according to their mechanical properties, as well as their phase formation. Compared to the antioxidant free reference sample, all the samples showed a lower density and a higher porosity. Talc and borosilicate glass containing samples showed the lowest decrease of the density, approximately $0,1 \text{ g/cm}^3$ or even less. B_2O_3 addition led to the highest decrease of density of around $0,6 \text{ g/cm}^3$. The volume expansion of microsilica containing samples raised from $0,35\%$ at $1500^\circ C$ firing temperature to $2,8\%$ at $1600^\circ C$. All the other additives showed similar values of the thermal expansion at both firing temperatures. The volume expansion of the B_2O_3 containing cylinder was $12,5\%$, which was also visible due to the strong crack formation. Each of the samples had a higher Youngs modulus at $1500^\circ C$ firing temperature than the reference sample, whereas borosilicate glass reached the highest values. At $1600^\circ C$ talc, microsilica and B_2O_3 showed similar values as the reference sample, borosilicate reaches more than double of those values.

The investigations concerning the phases formed during the firing process have been done by using a reflected light microscope, XRD and SEM. To identify the phases formed in the sample, EDS has been used at the SEM. A formation of $Mg_3B_2O_6$ (M_3B) within the boron containing cylinders has been investigated at the SEM, which has also been calculated in advance using the software FactSage. This phase formation has only been detected in cylinders with B_2O_3 as the antioxidant, using XRD. Forsterite has been calculated and detected in all silica containing samples (talc, microsilica and borosilicate glass). A formation of SiC could only be observed with a microsilica addition. Impurities of other elements were inserted in the samples either via the magnesia or the carbon fraction, as they could also be detected in the antioxidant free reference sample using SEM.

Only by adding borosilicate glass the mechanical properties could be improved compared to the reference product, as well as to all other cylinders containing additives. Improving the molding process would also lead to improved mechanical properties in all recipes. The production of a variant on a large scale could confirm the knowledge gained in this work. Although the addition of e.g. borosilicate glass has improved the oxidation resistance

compared to an additive-free recipe, the use of the additives examined here in refractory materials is not considered expedient.

Abkürzungsverzeichnis

MgO-C	Magnesiakohlenstoff
RDA	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 PROBLEMSTELLUNG	3
2 STAND DES WISSENS	4
2.1 Magnesia Kohlenstoff Steine	4
2.2 Antioxidantien	5
3 THERMOCHEMISCHE BERECHNUNG MIT FACTSAGE	8
3.1. Berechnungen im vereinfachten System (Vorversuche)	8
3.2 Berechnungen auf Basis von Produktrezepturen mit MgO	10
3.2.1 Predominance Area Diagramme	10
3.2.2 Equilib	11
4 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE	14
4.1 Vorversuche	14
4.1.1 Herstellung der Probekörper	14
4.1.2 Analyse der gebrannten Proben	14
4.1.2.1 Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer	15
4.1.2.2 Untersuchungen am Auflichtmikroskop	16
4.1.2.3 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop	18
4.2 Zylinder Versuche	21
4.2.1 Herstellung der Zylinder	21
4.2.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	22
4.2.3 Phasenanalyse	24
4.2.3.1 Röntgendiffraktometrie	24
4.2.3.2 Rasterelektronenmikroskop	27
5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	33
5.1.1 Vergleich Vorversuche und thermochemische Berechnungen	33
5.1.2 Vergleich Zylinderversuche mit thermochemischen Berechnungen	34
5.1.3 Physikalische Eigenschaften	35
5.1.4 Oxidationsbeständigkeit	36
6 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	37
7 LITERATURVERZEICHNIS	XXXIX
8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XLI
9 TABELLENVERZEICHNIS	XLIV

10 FORMELVERZEICHNIS	XLV
11 ANHANG	XLVI

1 Problemstellung

Magnesia eignet sich auf Grund ihrer Hochtemperaturbeständigkeit sowie ihrer Beständigkeit gegenüber basischen Schlacken hervorragend als Rohstoff für Feuerfestprodukte. Um die geringe Temperaturwechselbeständigkeit der Magnesia auszugleichen, wird dem Produkt Kohlenstoff zugegeben. Die hohe Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoff verringert die thermischen Spannungen im Feuerfestprodukt. Des Weiteren zeigt Kohlenstoff eine geringe Benetzbarkeit gegenüber metallischen Schlacken und verbessert somit die Korrosionsbeständigkeit. Jedoch zeigt Kohlenstoff eine starke Affinität mit Sauerstoff zu reagieren, was zu einer vorzeitigen Oxidation des Kohlenstoffes und damit zu einer Zerstörung des Produktes führt. Aus diesem Grund werden bei der Herstellung sogenannte Antioxidantien zugegeben, welche den Abbrand des Kohlenstoffes verringern und auch die mechanische Härte der MgO-C Produkte erhöhen. Die am häufigsten verwendeten Antioxidantien sind metallisches Al und Si sowie B_4C . B_4C zeigt die höchste Effektivität bezugnehmend auf die Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit, jedoch ist B_4C auch das teuerste dieser Additive. Da aber auch die metallischen Zusätze erhebliche Kosten verursachen sollen preiswertere Alternativen (Mikrosilika, Talk, B_2O_3 und Borosilikatglas) hinsichtlich ihrer antioxidativen Wirkung untersucht werden.

Um die Phasenreaktion der alternativen Antioxidantien mit Kohlenstoff abzuschätzen, werden Versuche im Kleinmaßstab (Tabletten) mit Ruß und den Additiven Talk, Mikrosilika, B_2O_3 und Borosilikatglas durchgeführt. Die Tabletten werden unter reduzierenden Bedingungen, Einbettung der Probe in Kohlegrieß, bei $1200^\circ C$, 1400° , $1500^\circ C$ und $1600^\circ C$ gebrannt. Um Reaktionen der Additive mit dem Kohlenstoff sowie dem Sauerstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre nachzuweisen werden die gebrannten Tabletten hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometer, Rasterelektronenmikroskop und Auflichtmikroskop untersucht.

Um den Einfluss der verschiedenen Additive auf die mechanischen Eigenschaften der MgO-C Produkte zu bestimmen, werden Zylinder mit gleicher Rezeptur aber unterschiedlichen Additiven hergestellt.

Die gepressten Zylinder werden bei $1500^\circ C$ und $1600^\circ C$ in reduzierender Atmosphäre (eingebettet in Kohlegrieß) gebrannt. An den gebrannten Proben wird die Phasenzusammensetzung bestimmt, sowie die mechanischen Eigenschaften (Dichte, E-Modul, Kaltdruckfestigkeit). Des Weiteren werden Referenzzylinder ohne Additiv auf die gleiche Weise hergestellt, und ebenfalls hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und Phasenzusammensetzung untersucht. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der verschiedenen Additive mit der Referenzprobe wird vorgenommen.

2 Stand des Wissens

2.1 Magnesia Kohlenstoff Steine

Auf Grund der Tatsache, dass Magnesia in Reaktion mit Wasser eine Base bildet, werden Feuerfestprodukte auf Magnesia Basis im allgemeinen als basische Feuerfeststoffe bezeichnet. Basische Feuerfestprodukte stellen die älteste Art ihrer Kategorie dar, und werden seit ca. 1880 verwendet [1]. Feuerfestmaterialien werden verwendet um sowohl bei mechanischen, als auch bei chemischen und thermischen Beanspruchungen im Hochtemperaturbereich zu bestehen. In etwa 70% der Aggregate der Metall- und Stahlerzeugung sind basische Produkte im Einsatz. Magnesia Feuerfestmaterialien bestehen vorwiegend aus dem Oxid MgO und zeigen eine hervorragende chemische Beständigkeit gegenüber basischen Schlacken. Der hohe Schmelzpunkt von 2800°C, gepaart mit der chemischen Beständigkeit und moderaten Preisen verstärkt das Interesse der Anwendungen der Magnesia Feuerfestprodukte. [2]

Als Rohstoffe für die Produktion von feuerfesten Magnesiasteinen werden einerseits Magnesit ($MgCO_3$) in grob- oder feinkristalliner Form, und andererseits Magnesiumchloride ($MgCl_2$) aus Meerwasser und Salzsolen verwendet. [1]

Die themische Behandlung der Magnesiarohstoffe beeinflusst die Anwendungen und Eigenschaften der weiteren entstehenden Produkte. In Abhängigkeit von der Temperatur können drei Magnesiastypen unterschieden werden. Kalziniertes, gesintertes und geschmolzenes MgO. [2]

Als kalziniertes MgO bezeichnet man bei 900-1300°C behandelte Magnesiarohstoffe welche eine hohe Reaktivität aufweisen. Sintermagnesia wird bei 1800-2200°C in einem Drehrohrofen hergestellt und weist eine Kristallgröße von 60-200µm, abhängig vom Magnesia Rohstoff auf [2]. Schmelzmagnesia besitzt eine Korngröße von 300-400µm und wird im Elektrolichtbogenofen bei Temperaturen > 2800°C hergestellt. [1]

Die Herstellung der Feuerfeststeine erfolgt durch Mischen der erzeugten Magnesiarohstoffe mit einem Bindemittel und einem anschließenden Pressverfahren. Der Brand der Magnesiasteine wird in einem Tunnelofen bei 1500-1800°C durchgeführt. [1]

Ein Nachteil der MgO Steine ist die geringe Temperaturwechselbeständigkeit, und die dadurch auftretenden hohen Spannungen im Produkt [1]. Dies ist auf die hohe thermische Dehnung und die geringe thermische Leitfähigkeit der Produkte zurückzuführen [3]. Die Zugabe von Kohlenstoff zu Magnesiasteinen erhöht die chemische Widerstandsfähigkeit sowie die thermische Leitfähigkeit des Feuerfestprodukts, wodurch es zu geringeren thermischen Spannungen kommt. Einen weiteren Vorteil der Kohlenstoffzugabe bildet die Nichtbenutzbarkeit des Kohlenstoffs gegenüber vielen Schlacken und Metallen [4]. Primär werden Graphit und Ruß als Kohlenstoffträger in solchen Produkten eingesetzt [2]. Hervorzuheben ist die hohe Feuerfestigkeit von Graphit, welche bei normalen Drücken Temperaturen bis zu 3000°C beträgt. Als Bindemittel finden ebenfalls Kohlenstoffträger wie Pech oder Kunstharz Verwendung. [3]

Magnesia – Kohlenstoff Steine (MgO-C) für Standard Anwendungen beinhalten über 80% Magnesia, 10-15% Graphit und 5-10% Binder und Antioxidantien. [5]

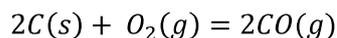
Die Zugabe von Kohlenstoff zu Magnesiasteinen kann in die folgenden Kategorien unterteilt werden:

- Gebrannte, Kohlenstoffhaltige Magnesiasteine mit einem C Gehalt <2%

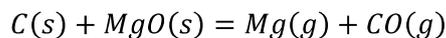
- Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine mit einem C Gehalt <7%
- Kohlenstoffgebundene Magnesiicarbonsteine mit einem C Gehalt $\geq 7\%$. [1]

Auf Grund ihrer Thermoschockbeständigkeit, sowie ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber Schlacken werden Magnesia-Kohlenstoff Steine zu einem großen Teil in der Stahlindustrie eingesetzt [6]. Unter Produktionsbedingungen sind Magnesia-Kohlenstoff Steine in der Stahlherstellung jedoch nicht stabil [3]. Dies stellt einen großen Nachteil der MgO-C Feuerfestprodukte dar, bedingt durch die hohe Oxidationsanfälligkeit von Kohlenstoff. Um dennoch einen Einsatz der MgO-C Produkte in der Stahlindustrie zu ermöglichen werden den Feuerfestprodukten sogenannte Antioxidantien zugegeben [7]. Des Weiteren weisen MgO-C Produkte eine geringe mechanische Festigkeit auf, welche aber ebenfalls durch Antioxidantien erhöht werden kann [6]. Die geringe mechanische Festigkeit der MgO-C Steine ist auf die schwache Bindung im System zurückzuführen. [8]

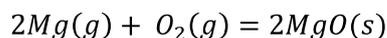
Kohlenstoff in MgO-C Feuerfestprodukten oxidiert mittels zwei verschiedener Mechanismen. Reaktionen welche unter 1400°C stattfinden werden als direkte Reduktion bezeichnet. Hierbei wird der Kohlenstoff mittels dem Sauerstoff der Atmosphäre oxidiert, siehe Formel 1. Bei Temperaturen über 1400°C oxidiert Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Magnesia. Dieser Prozess wird als indirekte Oxidation bezeichnet und ist in Formel 2 und Formel 3 ersichtlich. Das bei der indirekten Oxidation gebildete gasförmige Magnesium oxidiert erneut und bildet die sekundäre Phase MgO. [5]



Formel 1: Direkte Oxidation des Kohlenstoffes [5]



Formel 2: Bildung des gasförmigen Mg als Mechanismus der indirekten Oxidation des Kohlenstoffes [5]



Formel 3: Bildung des sekundären MgO als Mechanismus der indirekten Oxidation [5]

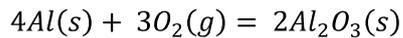
2.2 Antioxidantien

Als Antioxidantien bezeichnet man Materialien welche einer MgO-C Mischung im Produktionsprozess zugegeben werden, um die Oxidationsbeständigkeit sowie die mechanische Härte des Produktes zu erhöhen [7] [6]. Die Antioxidantien zeigen eine höhere Tendenz mit Sauerstoff zu reagieren als Kohlenstoff und verhindern somit die Oxidation des Kohlenstoff [3]. Die häufigsten genutzten Antioxidantien im MgO-C System sind im wesentlichen Metalle und Legierungen wie etwa Al, Si, Carbide von Bor und Silizium sowie borhaltige Verbindungen, hier sei als Beispiel CaB_6 erwähnt [6]. Die Funktion der Antioxidantien beinhaltet einerseits die Wirkung als CO Reduktionsmittel, andererseits wird die mechanische Härte bei hohen Temperaturen durch die Bildung keramischer Verbindungen gestärkt. [8]

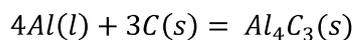
In kohlenstoffhaltigen Magnesiaprodukten reagieren die Antioxidantien mit Sauerstoff zu Gasen, deren Gegenfluss das Eindringen von Sauerstoff verlangsamt. Zeitgleich besteht auch die Möglichkeit einer Spinell Bildung an der Heißseite der Steine. Diese Spinell Bildung versiegelt die Poren der Steine und verhindert das Eindringen von Sauerstoff. Die neu geformten Karbid-Phasen erhöhen die mechanischen Eigenschaften der Produkte [2]. B_4C

zeigt die höchste Affinität mit Sauerstoff zu reagieren, gefolgt von Graphit, Al-Si, Al und SiC. Aufgrund dessen führt die Zugabe von B₄C zu MgO-C Produkten zur effektivsten Oxidationsbeständigkeitserhöhung. [4]

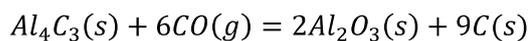
Im Falle einer Zugabe von Al kann beobachtet werden, dass sich eine dünne Al₂O₃ Schicht durch die hohe Sauerstoffaffinität von Al bildet, siehe Formel 4. Sobald die Schmelztemperatur von Al bei 660°C erreicht ist kann diese Schicht auch flüssiges Aluminium enthalten. Anschließend reagiert das Aluminium mit dem Kohlenstoff zu Al₄C₃ um weitergehend mit Kohlenmonoxid wieder zu Al₂O₃ zu reagieren. Diese Reaktionen sind in Formel 5 und Formel 6 ersichtlich. Das gebildete Al₂O₃ reagiert mit MgO zu Spinell (MgAl₂O₄), siehe Formel 7 [9]. Der gebildete Spinell besitzt eine andere thermische Dehnung als Magnesia. [2]



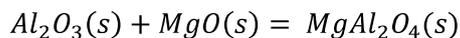
Formel 4: Al₂O₃ Bildung durch Reaktion des Al mit Sauerstoff [9]



Formel 5: Al₄C₃ Bildung bei Temperaturen über 660°C durch Reaktion des flüssigen Al mit Kohlenstoff [9]

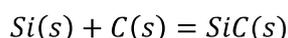


Formel 6: Al₂O₃ Bildung durch Reaktion des Al₄C₃ mit Kohlenmonoxid [9]

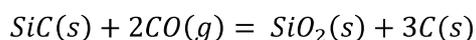


Formel 7: Magnesiaspinell Bildung durch Reaktion des Al₂O₃ mit MgO [9]

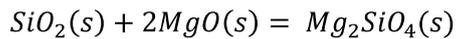
SiC als Antioxidans reagiert mit CO zu SiO₂ welches in einem weiteren Schritt zu Forsterit (Mg₂SiO₄) reagiert, siehe Formel 9 und Formel 10 [7]. Der Zusatz von SiC führt zu einer ähnlichen Phasenbildung wie jener des Si, jedoch ist SiC das am wenigsten effektive Antioxidans [7] [9]. Die Menge an gebildetem Forsterit ist bei identer Brenntemperatur bei Si Additiven höher als bei SiC. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des gebildeten Forsterit zu, da eine größere Menge an CO Gas vorliegt. Auf Grund der höheren Stabilität von SiC gegenüber Si hat SiC keinen nennenswerten Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit von MgO-C Produkten. Der positive Effekt der Si Zugabe auf die Oxidationsbeständigkeit ist auf die Forsterit Bildung zurückzuführen, welche die offenen Poren füllt und daher den Zufluss des Sauerstoffes reduziert [9]. SiC als Additiv wird verwendet um die Korrosions- sowie die Verschleißbeständigkeit zu erhöhen. Bis zu einem SiC Gehalt von 5% steigt die Verschleißbeständigkeit mit steigendem SiC Gehalt. Aufgrund der exzessiven Bildung von SiO₂ ab einem SiC Gehalt von 5% nimmt die Korrosionsbeständigkeit jedoch wieder ab [10]. Formel 8 zeigt die Bildung von Siliziumkarbid durch Zugabe von metallischen Si als Antioxidans.



Formel 8: Bildung des SiC durch Si und Kohlenstoff [9]

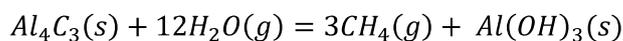


Formel 9: SiO₂ Bildung durch Reaktion des SiC [9]



Formel 10: Forsterit Bildung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit [9]

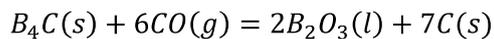
Insbesondere Al, Mg und Si Pulver werden wegen ihrer geringen Kosten und der guten Effektivität als Antioxidantien verwendet. Eine Zugabe von Al führt jedoch zur Bildung von Al_4C_3 , diese Phase ist bei Raumtemperatur nicht hydrationsbeständig. Im Einsatz bei Betriebstemperatur verursacht das Karbid daher keine Probleme. Wenn allerdings Al_4C_3 -haltiges Feuerfestmaterial abgekühlt wird bildet sich laut Formel 11 Aluminiumhydrat. Diese Reaktion verläuft unter Volumszunahme und führt zur Zerstörung des Materials. Eine Wiederinbetriebnahme eines mit diesem Feuerfestmaterial zugestellten Aggregates ist dann unmöglich. Auch erschwert das Vorhandensein dieser Phase die Recyclbarkeit des Materials. Um die Bildung dieser Phase im Einsatz zu vermeiden, bedarf es alternativer Antioxidantien. [9]



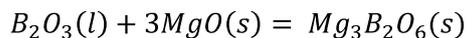
Formel 11: Bildung des Aluminiumhydrat durch Reaktion des Al_4C_3 mit H_2O [9]

Im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1500°C zeigt Al allerdings eine bessere Antioxidative Wirkung als Si. [11]

B_4C als Additiv reagiert mit CO zu B_2O_3 , welches in Reaktion mit MgO das tief schmelzende $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (M_3B) bildet, siehe Formel 12 und Formel 13. Sowohl B_2O_3 , als auch M_3B führt zu niedrigen eutektischen Temperaturen, wodurch sich bei hohen Temperaturen Flüssigphasen bilden, welche sowohl die offenen Poren füllen als auch die Kohlenstoff Oberfläche bedecken und dadurch eine mögliche Oxidation unterdrücken [6]. In einer kombinierten Anwendung mit Al beschleunigt B_4C die Spinell Bildung [8]. Die Wirkung von B_4C als Antioxidans nimmt mit steigender Temperatur zu, da der Schmelzpunkt von M_3B bei ca. 1360°C liegt und erst ab der Flüssigphasenbildung die Wirkung als Antioxidans in Kraft tritt. [9]



Formel 12: Bildung von B_2O_3 durch Reaktion des B_4C mit Kohlenmonoxid [9]



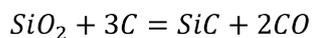
Formel 13: Bildung des tief schmelzenden M_3B [9]

3 Thermochemische Berechnung mit FactSage

Für eine erste Abschätzung der Phasenreaktionen zwischen den gewählten Antioxidantien und Kohlenstoff wurden thermochemische Berechnungen mit der Software FactSage, Version 7.3, durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden Berechnungen für ein stark vereinfachtes System (Antioxidans und Kohlenstoff) sowie auch Berechnungen auf Basis von Produktrezepturen (MgO-C Zylinder mit diversen Additiven) behandelt.

3.1. Berechnungen im vereinfachten System (Vorversuche)

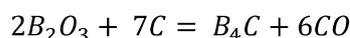
Mittels der Equilib Funktion von FactSage wurden die zu erwartenden Temperaturen für mögliche Karbidbildungen errechnet. Das verwendete Equilib Modul basiert auf dem Prinzip der Minimierung der Gibbs Energie und berücksichtigt nur den Gleichgewichtszustand. Auf Grund der Tatsache, dass es sich bei B₄C bereits um Karbid handelt, wurden hierfür keine zusätzlichen Berechnungen durchgeführt. Die folgenden Reaktionsgleichungen (Formel 14 bis Formel 17), welche die Reaktion mit Stickstoff nicht berücksichtigen, wurden als Grundlage für die Berechnungen in FactSage verwendet:



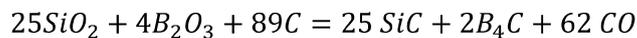
Formel 14: Reaktion des metallischen Si mit Kohlenstoff



Formel 15: Forsterit Bildung durch Talk Zugabe



Formel 16: Borkarbidbildung durch Reaktion des Boroxid mit Kohlenstoff



Formel 17: Karbidbildungen des Borosilikatglases

Die Ergebnisse der Berechnungen mittels FactSage ohne Stickstoff sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Karbidbildungstemperaturen im vereinfachten System der Vorversuche

Additiv	Karbid	Bildungstemperatur [°C]
Mikrosilika	SiC	1515,47
Talk	SiC	1465,33
B ₂ O ₃	B ₄ C	1468,71
Borosilikatglas	SiC	1513,38
	B ₄ C	1468,55

Wird bei den Berechnungen zusätzlich Stickstoff, welcher unter den verwendeten Brennbedingungen vorhanden ist, berücksichtigt kommt es abhängig vom System zur Bildung von BN und/oder Si₂N₂O. Die Bildung dieser Phasen hat keinen erheblichen Einfluss auf die Karbidbildungstemperaturen wie in den folgenden Abbildungen 1 bis 5 ersichtlich ist.

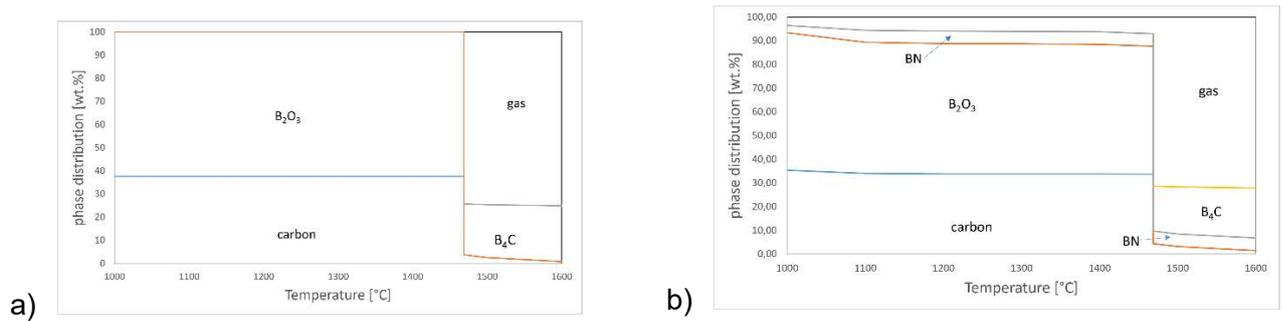


Abbildung 1: Phasenverteilung im System mit B₂O₃ als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff

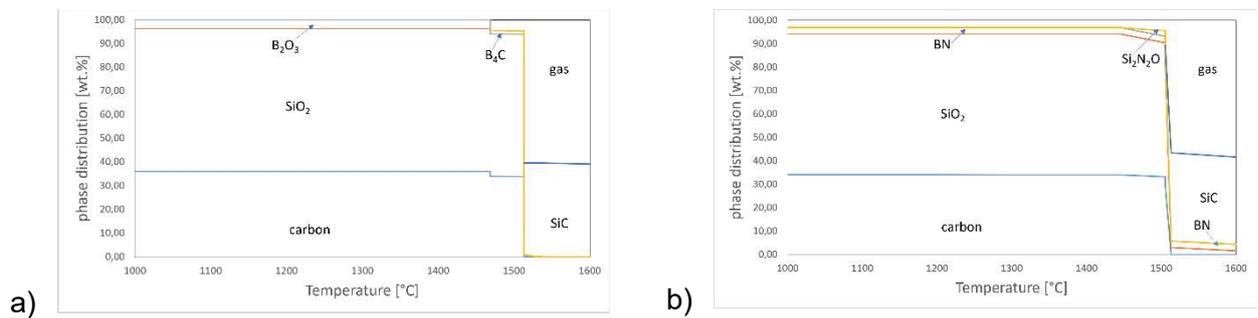


Abbildung 2: Phasenverteilung im System mit Borosilikatglas als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff

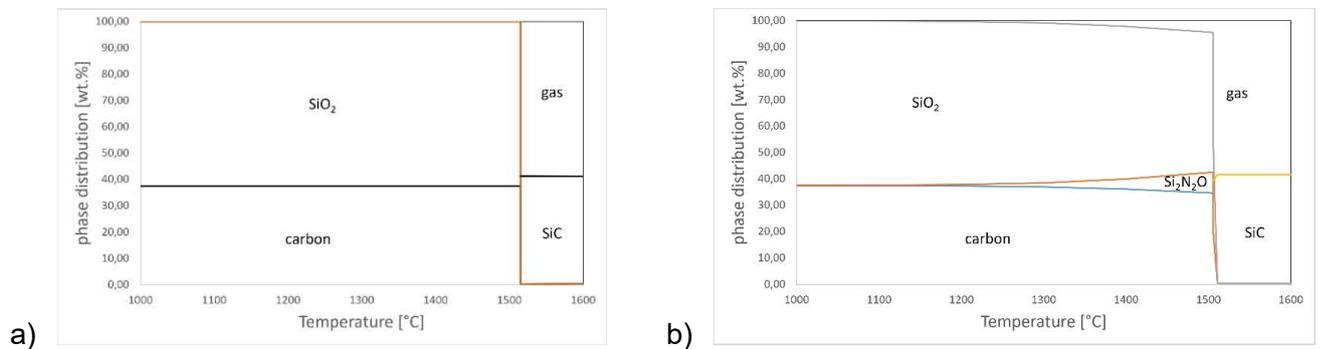


Abbildung 3: Phasenverteilung im System mit Mikrosilika als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff

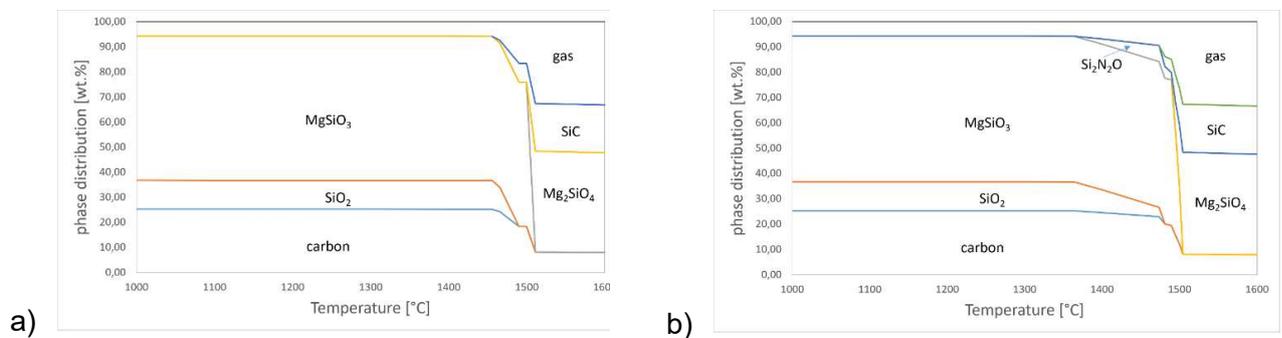


Abbildung 4: Phasenverteilung im System mit Talk als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff

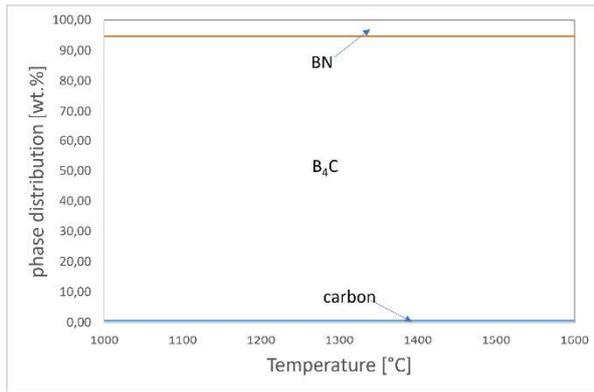


Abbildung 5: Phasenverteilung mit B_4C als Additiv in Gegenwart von Stickstoff

3.2 Berechnungen auf Basis von Produktrezepturen mit MgO

Um eine mögliche Vorhersage der Phasenreaktionen in den Prüfkörpern auf MgO Basis (Zylinder) treffen zu können, wurden in FactSage mittels Equilib und Predom Modulen die zu erwartenden Phasen berechnet.

3.2.1 Predominance Area Diagramme

Mittels des Programmes FactSage wurden thermochemische Berechnungen in den Systemen B-Mg-O-C-N, Si-Mg-B-O-C-N und Si-Mg-O-C-N durchgeführt. Es wurden Predominance Area Diagramme in Abhängigkeit der Temperatur erstellt. Folgend sind die jeweiligen Diagramme zweier repräsentativer Temperaturen abgebildet, welche die Phasenveränderung beinhalten. Der rote Punkt repräsentiert die erwartete Atmosphäre im Ofen im Gleichgewicht. Unter den in dieser Arbeit verwendeten Brennbedingungen besteht die erwartete Atmosphäre aus 34,7 Vol.-% CO und 65,3 Vol.-% N_2 . Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von Oxiden zu Nitriden und /oder Karbiden.

Abbildung 6 und Abbildung 7 stellen die zu erwartenden Phasen im System mit Borat Additiven dar. Bei $1500^\circ C$ werden bei gegebener Atmosphäre im Gleichgewicht $Mg_3B_2O_6$ in flüssiger Form, sowie fester Periklas erwartet. Bei $1600^\circ C$ kommt es zu einer Phasenbildung von festem Bornitrid und Periklas.

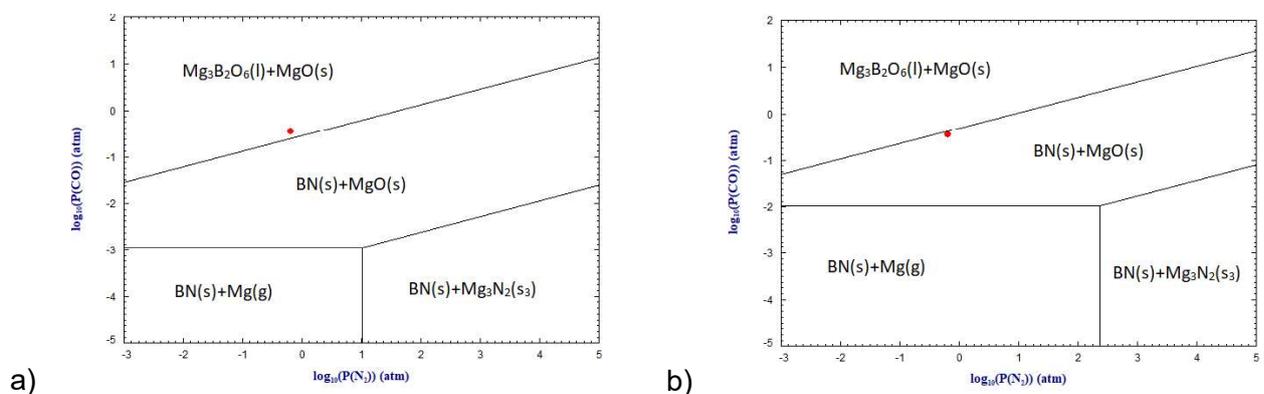


Abbildung 6: Predominance Area Diagramm im System Mg-B-N-C-O bei a) $1500^\circ C$ b) $1600^\circ C$

Im Falle von Borsilikat Additiven werden bei 1500°C Forsterit, Periklas und $Mg_3B_2O_6$ im festen Zustand erwartet. Periklas, Bornitrid und Siliziumkarbid im festen Zustand werden bei 1600°C und gegebener Atmosphäre erwartet.

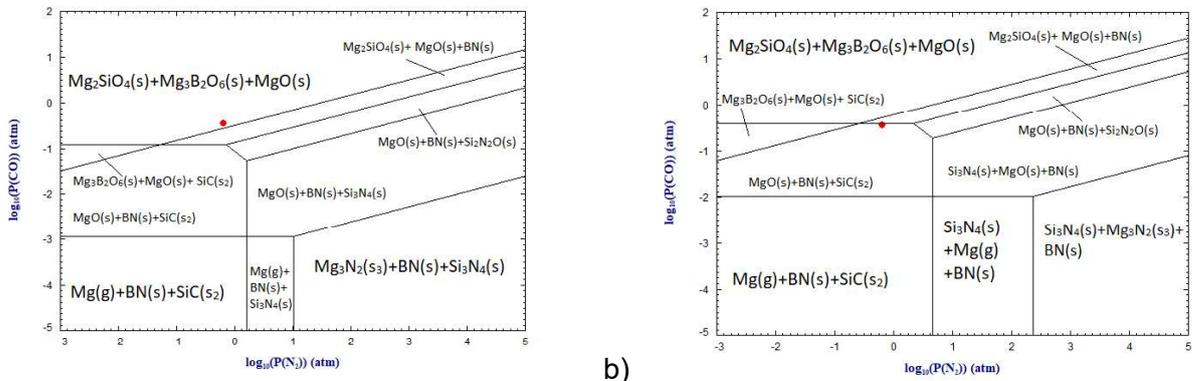


Abbildung 7: Predominance Area Diagramm im System Mg-B-Si-N-C-O bei a) 1500°C b) 1600°C

Fester Forsterit und Si_2N_2O bei 1500°C, sowie Siliziumkarbid und Periklas bei 1600°C werden bei Zugabe von Mikrosilika und Talk im Si-Mg-O-C-N System erwartet, siehe Abbildung 8.

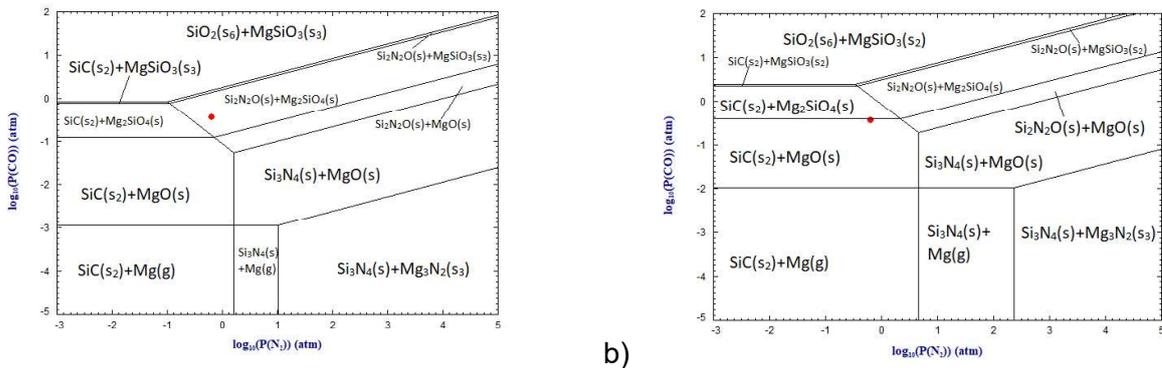


Abbildung 8: Predominance Area Diagramm im System Mg-Si-N-C-O bei a) 1500°C b) 1600°C

3.2.2 Equilib

Mittels der Equilib Funktion von FactSage wurden die zu erwartenden Phasen in Abhängigkeit der Temperatur auf Basis der Zylinderrezepturen berechnet. Abbildung 9 bis Abbildung 13 stellen die Systeme unter Berücksichtigung von Stickstoff dar und zeigen den Verlauf der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 9 zeigt den Verlauf der zu erwartenden Phasen mit B_2O_3 als Additiv. Im Gegensatz zu den MgO freien Vorversuchen wird in diesem Fall keine B_4C Bildung erwartet.

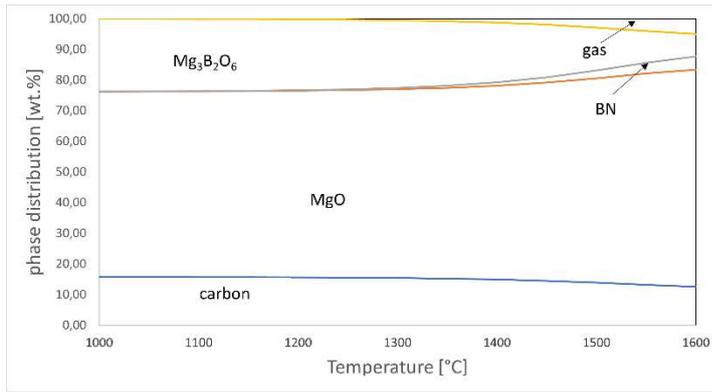


Abbildung 9: Phasenverteilung im System mit MgO und B₂O₃ als Additiv

Die zu erwartenden Phasen in Abbildung 10 sind ident mit jenen der Vorversuche.

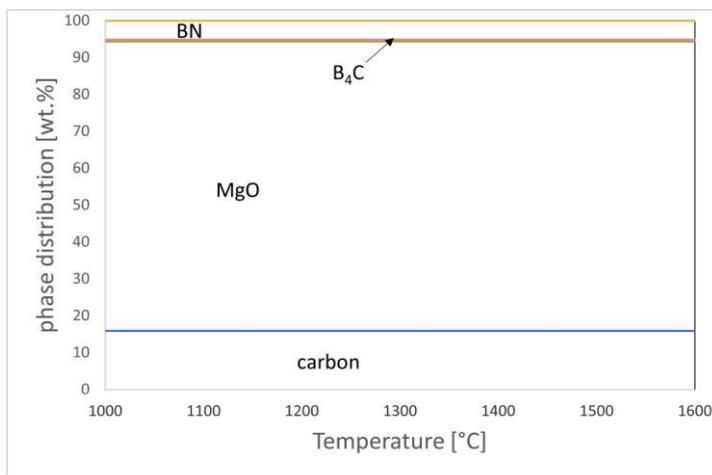


Abbildung 10: Phasenverteilung im System mit MgO und B₄C als Additiv

Die in Abbildung 11 dargestellte Phasenverteilung mit Borosilikatglas als Additiv zeigt geringe Abweichungen zum MgO freien System. Im System mit MgO kommt es zu keiner Bildung von Si₂N₂O, dafür wird Forsterit (Mg₂SiO₄) gebildet. Die Bildungstemperatur von SiC liegt in den Vorversuchen in etwa 45°C unter jener im System mit MgO.

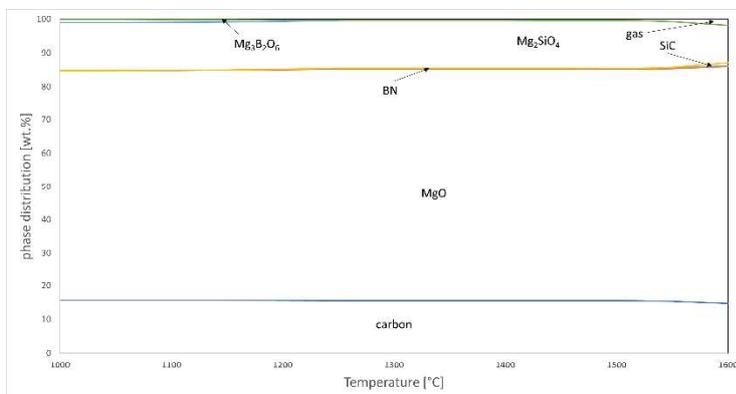


Abbildung 11: Phasenverteilung im System mit MgO und Borosilikatglas als Additiv

Das in Abbildung 12 dargestellte System zeigt eine Abweichung von 10°C der Karbidbildungstemperatur im Vergleich zu den Vorversuchen. Die SiC Bildungstemperatur gleicht jener Temperatur bis zu welcher $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ vorhanden ist. Die Zugabe von MgO führt auch im System mit Mikrosilika zur Bildung von Forsterit.

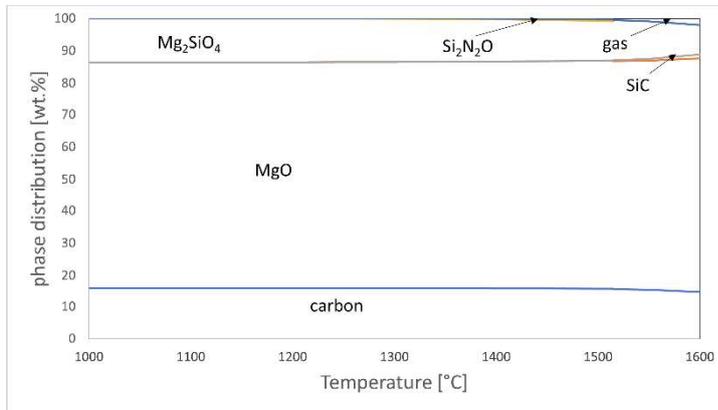


Abbildung 12: Phasenverteilung im System mit MgO und Mikrosilika als Additiv

Die Bildungstemperatur von SiC in Abbildung 13 ist ident mit den Vorversuchen. Auch im System mit MgO kommt es zur Bildung von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, jedoch in solch geringen Mengen, dass diese nicht dargestellt werden können. Des Weiteren ist $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ nur im Temperaturbereich von 1494°C bis 1505°C zu erwarten.

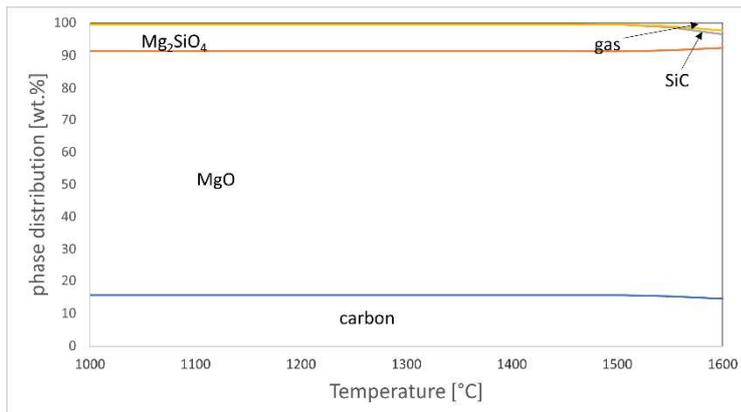


Abbildung 13: Phasenverteilung im System mit MgO und Talk als Additiv

4 Durchführung der Untersuchungen und Ergebnisse

4.1 Vorversuche

Um festzustellen in welchem Temperaturbereich die Additive beginnen mit dem Kohlenstoff, sowie dem Sauerstoff und Stickstoff der Atmosphäre zu reagieren wurden Vorversuche in einem sehr vereinfachten System bei verschiedenen Brenntemperaturen (1200°C, 1400°C, 1500° und 1600°C) durchgeführt. Die Vorversuche wurden mittels gepresster Tabletten, welche ausschließlich aus dem Additiv und einem Kohlenstoffträger bestehen, durchgeführt. Anschließend wurden die Proben hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometer (RDA), Auflichtmikroskop sowie einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

4.1.1 Herstellung der Probekörper

Tabletten mit einem Durchmesser von 12mm und einer Höhe von 8mm wurden bei einem Pressdruck von 8t hergestellt. Die gepressten Tabletten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt. Die Berechnung der Mischzusammensetzung erfolgte mittels Formel 14 bis Formel 17, welche auch für die FactSage Berechnungen verwendet wurde. Die Berechnung ergab die in Tabelle 2 abgebildete Mischzusammensetzung.

Tabelle 2: Mischrezeptur der Tabletten für die Vorversuche, alle Werte in Masse%

	Additiv[%]	Ruß[%]
Mikrosilika	62,5	37,5
Borosilikatglas	64,0	39,0
Talk	72,7	27,3
Boroxid	62,5	37,5

Die Homogenisierung der Mischungen wurde mittels einer Scheibenschwingmühle durchgeführt. Als Bindemittel wurde ein Tropfen Ligninsulfonat pro Tablette verwendet. Die Trocknung der Tabletten vor dem Brand erfolgte unter Raumbedingungen.

Der Brand der Tabletten wurde unter reduzierenden Bedingungen, Einbettung der Proben in Kohlegrieß, durchgeführt. Als Brenntemperaturen wurden 1200, 1400, 1500 und 1600°C gewählt. Die Aufheiz- sowie die Abkühlgeschwindigkeit im Ofen betragen 5°C/min. Die gewünschte Temperatur wurde nach Erreichen für 3 Stunden gehalten. Eine fotografische Darstellung der gebrannten Proben ist im Anhang (Abbildung A- 11) zu finden

4.1.2 Analyse der gebrannten Proben

Um die gewünschten Informationen bezüglich der Phasenzusammensetzung in der Probe zu erhalten, wurden die gebrannten Probekörper mittels RDA, REM und Auflichtmikroskops untersucht.

Für die Untersuchungen im Auflichtmikroskop sowie mittels Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben halbiert und in Harz eingebettet. Die finale Untersuchung wurde an geschliffenen und polierten Probekörpern durchgeführt.

4.1.2.1 Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer

Um eine Analyse mittels Röntgendiffraktometer zu ermöglichen, wurde jeweils eine Tablette der Rezeptur pro Brenntemperatur in einer Mühle zerkleinert und anschließend als pulverförmige Probe im Röntgendiffraktometer Brucker, D8 Advance untersucht.

Abbildung 14 bis Abbildung 17 stellen die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA) unterschiedlicher Additive bei gegebenen Brenntemperaturen dar:

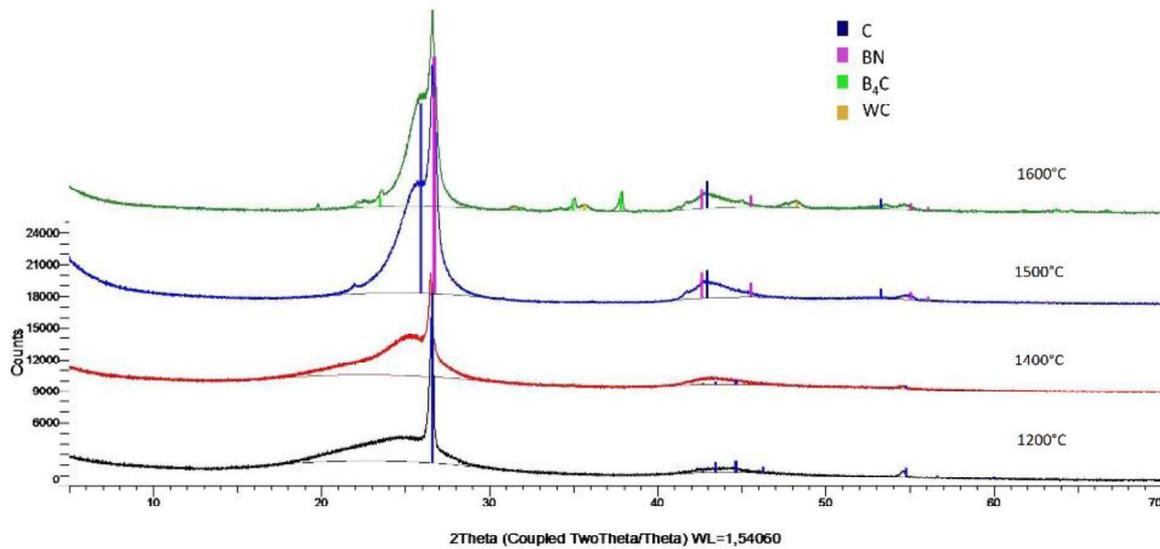


Abbildung 14: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, B_2O_3 als Additiv

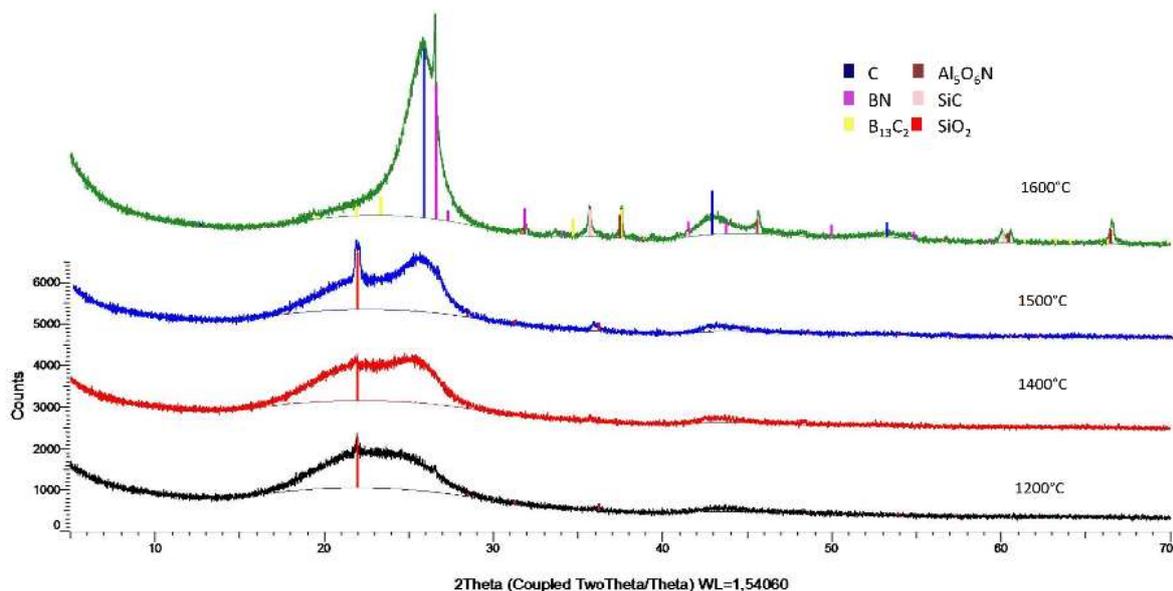


Abbildung 15: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Borosilikatglas als Additiv

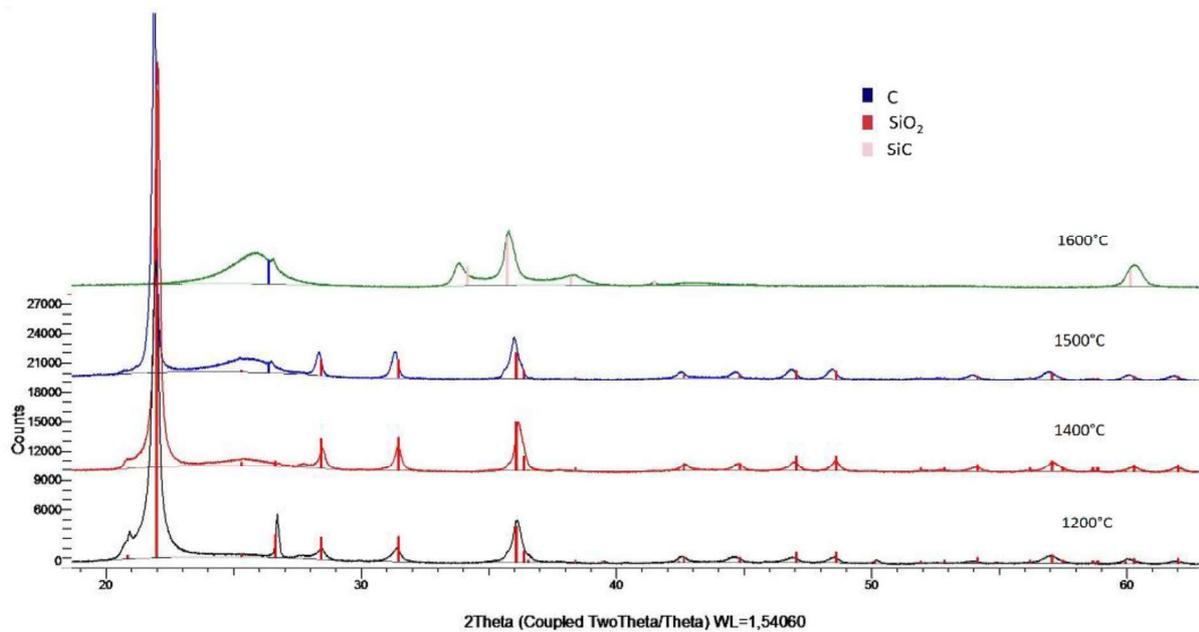


Abbildung 16: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Mikrosilika als Additiv

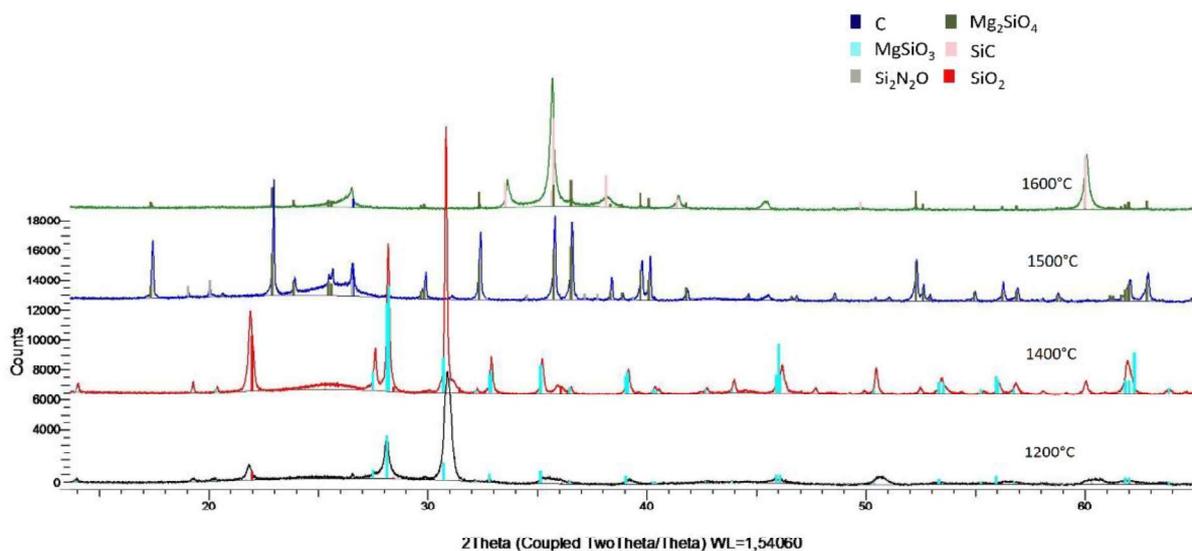


Abbildung 17: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Talk als Additiv

4.1.2.2 Untersuchungen am Auflichtmikroskop

Bei allen untersuchten Proben gab es keinen Unterschied des Gefüges über die gesamte Querschnittsfläche. Daher wurden repräsentative Stellen für die mikroskopischen Untersuchungen ausgewählt, welche im Zuge weiterer Untersuchungen auch mittels des Rasterelektronenmikroskops untersucht wurden. Abbildung 18 bis Abbildung 21 zeigen auflichtmikroskopische Ansichten der geschliffenen und polierten Proben bei unterschiedlichen Brenntemperaturen im Auflichtmikroskop Olympus AX70.

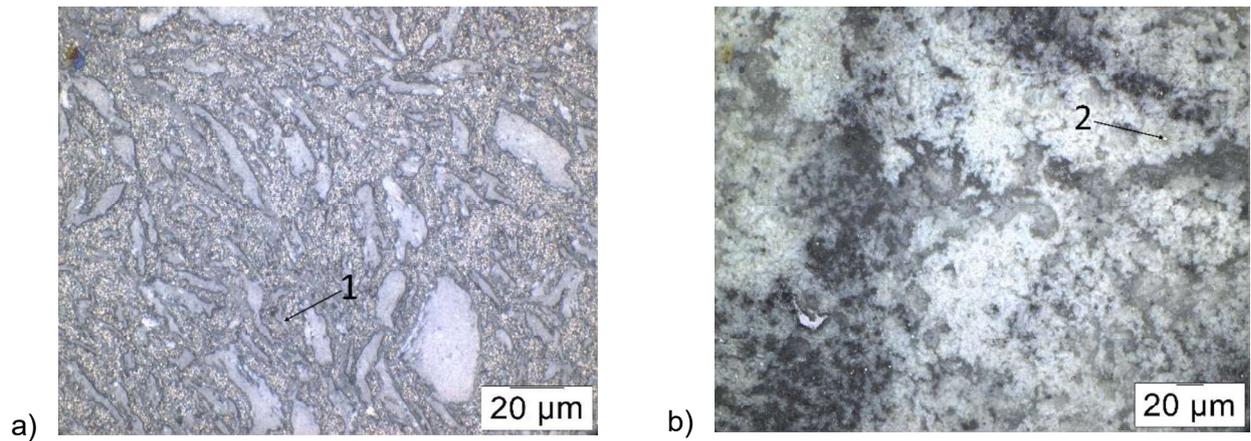


Abbildung 18: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Talk als Additiv bei a) 1400°C b) 1500°C mit den Phasen 1) MgSiO_3 und 2) SiC

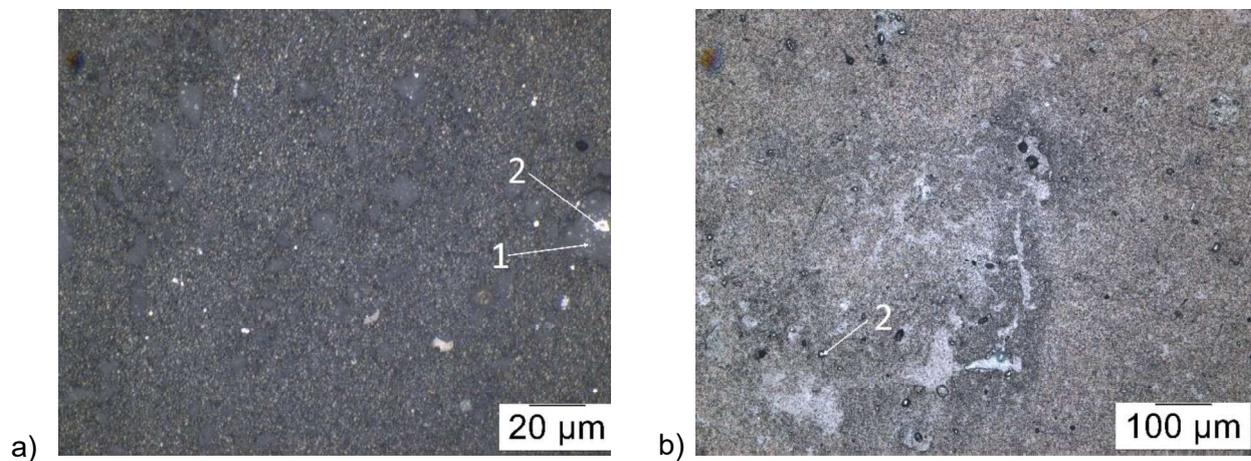


Abbildung 19: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Mikrosilika als Additiv bei a) 1400°C b) 1600°C mit den Phasen 1) SiO_2 und 2) SiC

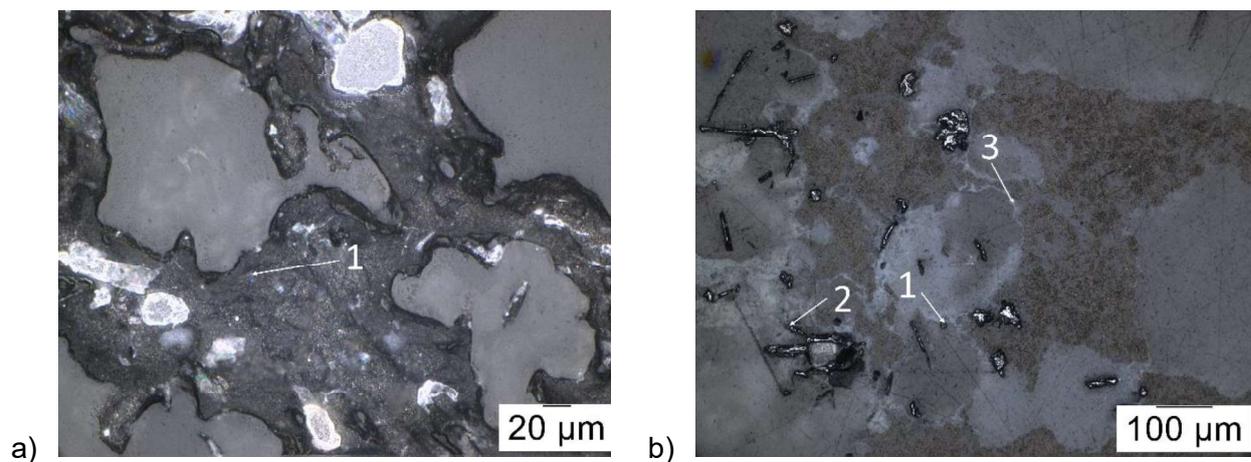


Abbildung 20: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit B_2O_3 als Additiv bei a) 1400°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B_2O_3 , 2) B_4C und 3) BN

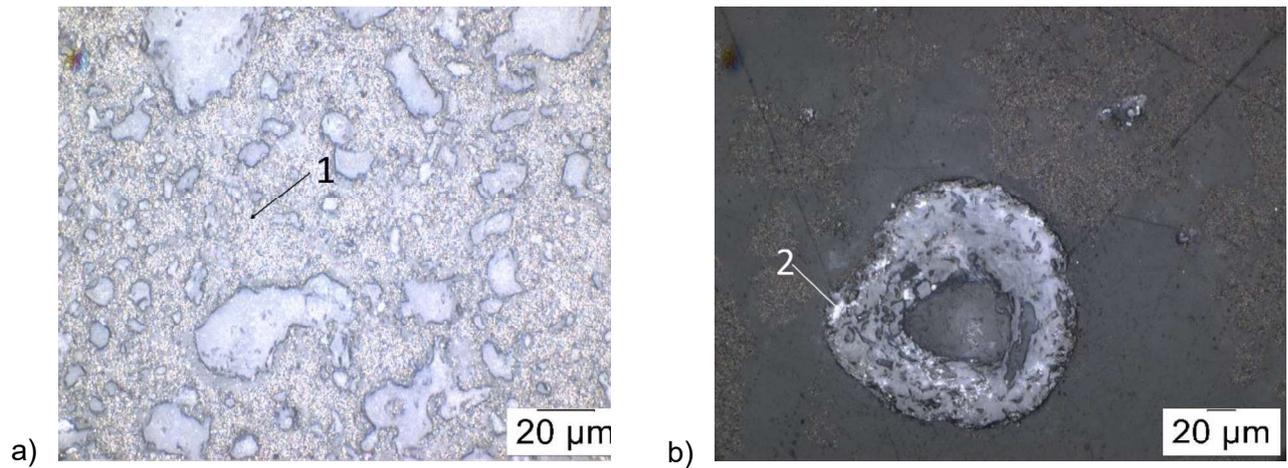


Abbildung 21: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Borosilikatglas als Additiv bei a) 1400°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B_2O_3 und 2) SiC

4.1.2.3 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Mittels des Rasterelektronenmikroskop Zeiss Evo MA15 wurde versucht die Ergebnisse der RDA, sowie der vorhergehenden Berechnungen betreffend der zu erwartenden Phasen zu bestätigen. Die Untersuchungen wurden an den bereits für die Mikroskopie verwendeten Probestellen durchgeführt und sind in Abbildung 22 bis Abbildung 25 ersichtlich. Zur Bestimmung der vorliegenden Elemente wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie angewendet.

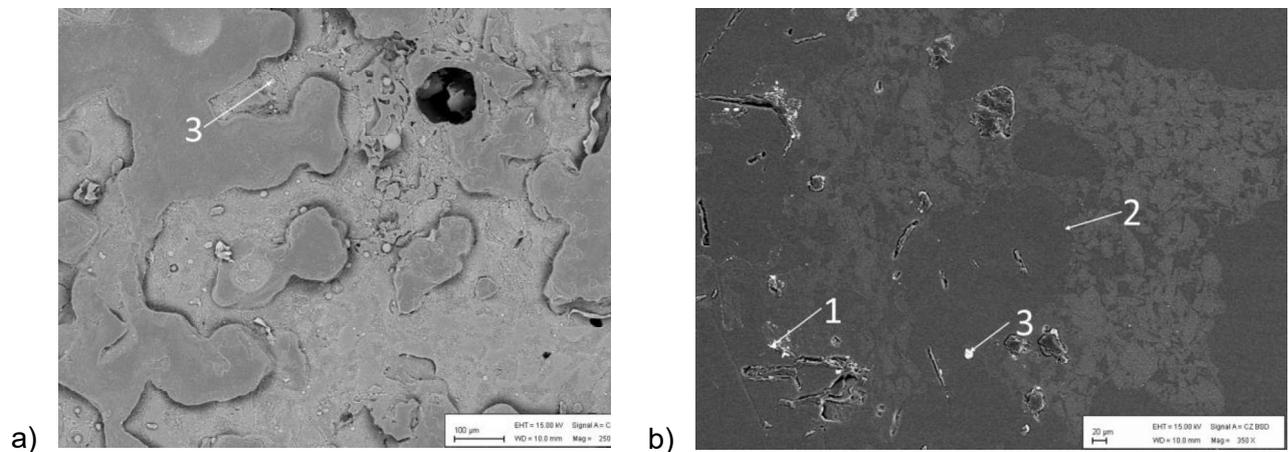


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit B_2O_3 Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B_4C , 2) BN und 3) B_2O_3

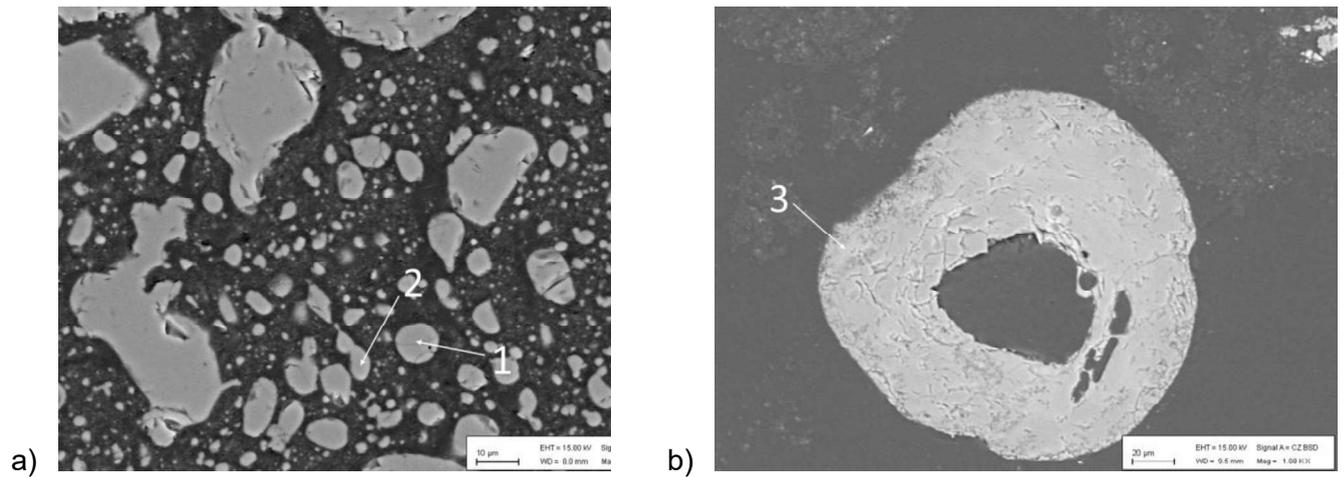


Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Borosilikatglas Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B_2O_3 , 2) SiO_2 und 3) SiC

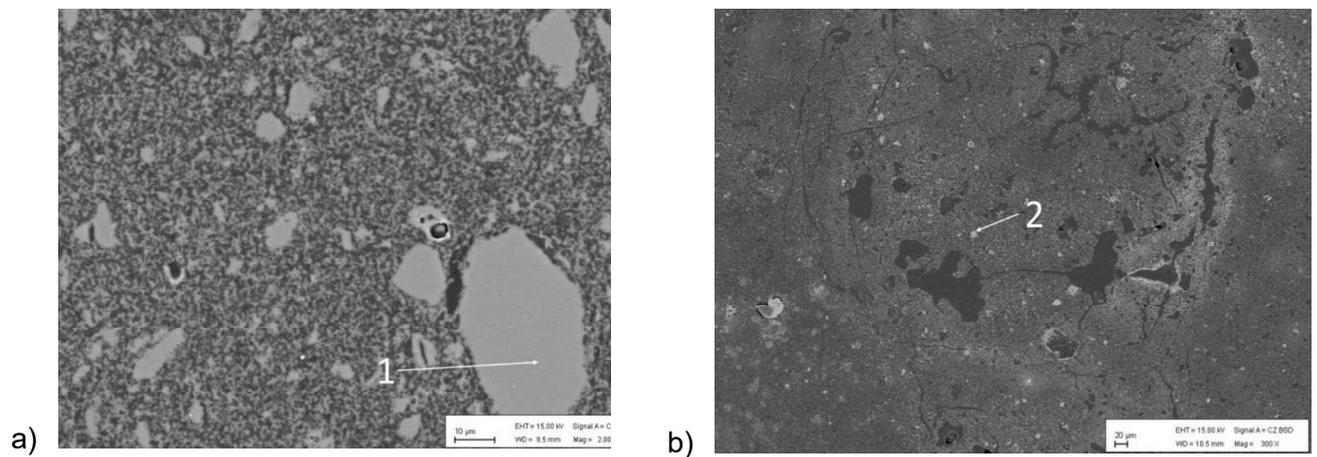


Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Mikrosilika Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) SiO_2 und 2) SiC

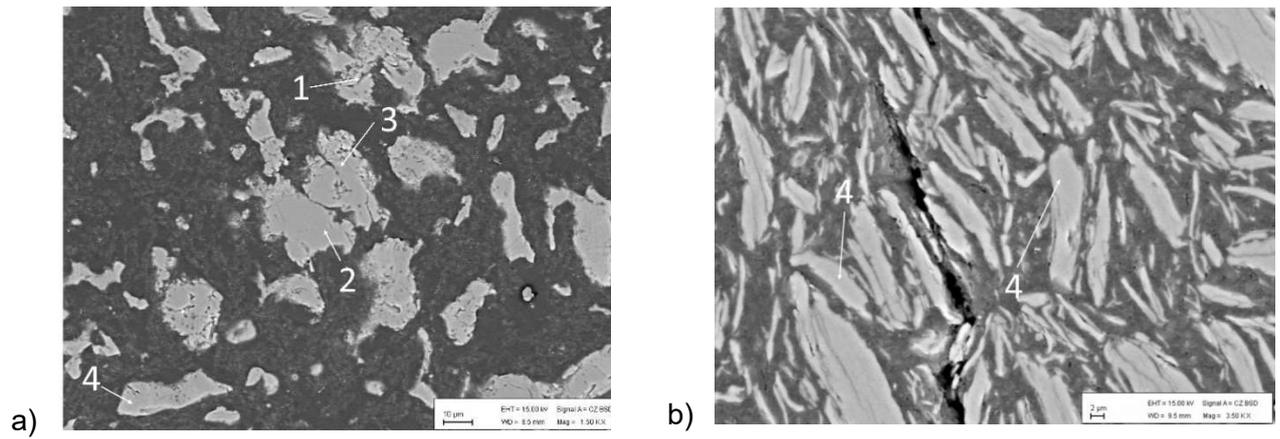


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Talk Additiven bei a) 1500°C b) 1200°C mit den Phasen 1) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 2) M_2S , 3) SiC und 4) MS

4.2 Zylinder Versuche

Es wurden Zylinder derselben Rezeptur, jedoch mit unterschiedlichen Additiven hergestellt. Als Referenz wurde eine Prüfkörperserie ohne Antioxidans gefertigt. Die Zylinder wurden bei 1500°C und 1600°C unter reduzierenden Bedingungen (Einbettung in Kohlegries) gebrannt und anschließend hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften sowie der Phasenzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse wurden mit der Referenzserie verglichen.

4.2.1 Herstellung der Zylinder

Die Mengen der verwendeten Additive wurden bezugnehmend auf den benötigten Gehalt an metallischen Si und B berechnet. Als Grundlage diente eine sich bereits in Betrieb befindliche Rezeptur, bei welcher jedoch andere Antioxidantien verwendet wurden. In Tabelle 3 sind die Rezepturen der hergestellten Zylinder abgebildet. Um die Rezeptur hinsichtlich der Korngrößenverteilung auf Grund der sich ändernden Gehalte an benötigten Additiven nicht zu verändern, wurden Mengenänderungen mittels der Magnesia Feinstkornfraktion ausgeglichen.

Tabelle 3: Rezepturen der hergestellten Zylinder, alle Werte in Masse %

	Talk	Mikrosilika	B ₂ O ₃	Borosilikatglas	Referenz
Magnesia	83,72	83,47	80,56	82,81	89,25
Kohlenstoffträger	10,75	10,75	10,75	10,75	10,75
Additiv	5,53	5,78	8,69	6,44	0,00
Bindemittel	4,50	4,50	4,00	4,50	4,50

Die laut Rezeptur für die Herstellung der Zylinder berechneten Massen wurden in einem Eirich-Zwangsmischer homogenisiert und anschließend mit einem Pressdruck von 140 MPa zu Zylindern der Größe 50x50mm² gepresst. Der passende Feuchtegrad der Mischung wurde vor Pressbeginn mittels des „ball-in-hand“ Test überprüft, und ist im Anhang (Abbildung A- 12) fotografisch abgebildet. Da die als erstes hergestellte Zylindercharge deutliche Lagenrisse aufwies, wurde der Bindemittelgehalt der Zylinder mit B₂O₃ als Additiv um 0,5% reduziert. Die Verringerung des Bindemittelgehaltes erzielte jedoch nicht die gewünschte Minimierung der Lagenrisse, weshalb bei allen weiteren Proben wieder die ursprüngliche Rezeptur mit 4,5% Bindemittel verwendet wurde. In Abbildung 26 sind die Lagenrisse im ungebrannten Zustand ersichtlich.

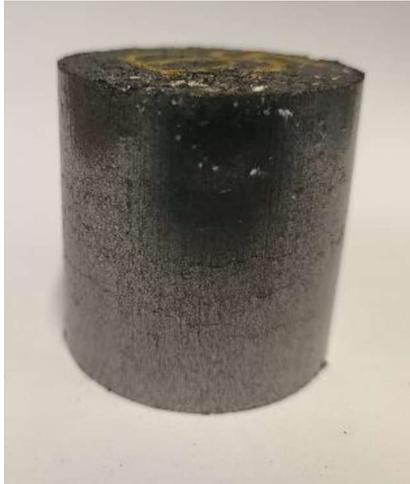


Abbildung 26: Lagenrisse der gepressten Zylinder im ungebrannten Zustand

Um eine ausreichende Grünfestigkeit der ungebrannten Zylinder zu erhalten, wurde folgendes Mischregime verwendet:

- Grobkorn
- Bindemittel
- Feinkorn

Die gepressten Zylinder wurden vor dem Brand 10 Stunden bei 150°C getrocknet.

Es wurden 6 Zylinder pro Rezeptur und Brenntemperatur im Ofen gebrannt. Sowohl als Aufheiz- als auch als Abkühlprogramm wurde 5°C/min gewählt. Bei Erreichen der Brenntemperatur wurde diese für 5 Stunden gehalten. Der Brand wurde unter reduzierenden Bedingungen, Einbettung der Zylinder in Kohlegrieß, durchgeführt.

4.2.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Es wurden Dichte, Porosität, Volumsänderung, Kaltdruckfestigkeit sowie E-Modul der gebrannten Zylinder bestimmt, und die Ergebnisse mit der Referenzserie verglichen.

Die Dichte, sowie die Porosität der gebrannten Zylinder wurden mittels des Verfahrens nach Pukall, EN 993-1, bestimmt. Hierfür wurden die gebrannten Proben gewogen und deren Volumen wurde bestimmt. Die Zylinder wurden anschließend in einen Exsikkator gegeben, welcher bis zu einem minimalen Druck evakuiert wurde. Dieser Druck wurde für 15 Minuten gehalten. Das Gefäß wurde anschließend mit Wasser geflutet und der Druck für weitere 30 Minuten gehalten, um ein Eindringen der Flüssigkeit in die Poren zu ermöglichen. Abschließend wurden die Zylinder unter Atmosphärischen Druck für weitere 30 Minuten im Wasser belassen.

Die Proben, in welchen die Poren nun mit Wasser gefüllt waren, wurden aus dem Exsikkator entfernt und die Zylinderoberfläche getrocknet. Die Proben wurden in einem bereits gewogenen Messkäfig gegeben und mit diesem gemeinsam gewogen. Die Masse unter Auftrieb des Messkäfig, sowie des Messkäfigs mit der Probe wurden bestimmt.

Der E-Modul der Zylinder wurde mittels der zerstörungsfreien Accoustic Emission Technique, mit dem Modell Ultrasonic Tester BP-700 Series bestimmt. Die Schalllaufzeit wurde sowohl über die Höhe als auch über den Durchmesser der Zylinder bestimmt. Die Kaltdruckfestigkeit wurde mit einem einaxialen Druckversuch bestimmt.

Die Werte der mechanischen Untersuchungen sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefasst. Es handelt sich dabei um den Mittelwert von jeweils 5 Zylindern.

Insbesondere Proben mit B_2O_3 als Additiv zeigten eine starke Volumsausdehnung nach dem Brand, begleitet von Rissbildungen, welche in Abbildung 27 ersichtlich sind.

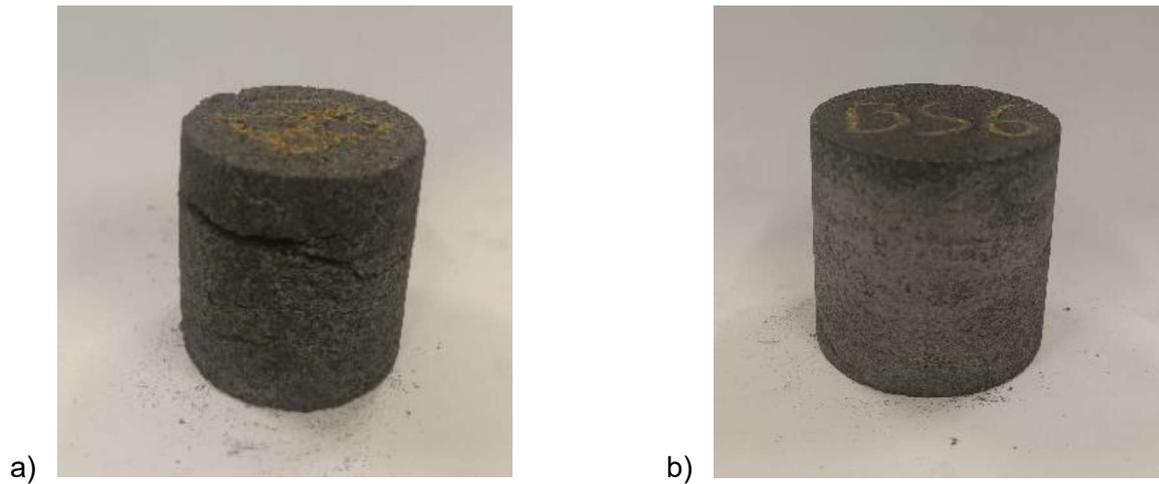


Abbildung 27: Bei 1500°C gebrannter Zylinder mit a) B_2O_3 und b) Borosilikatglas als Additiv

Tabelle 4: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Additivs bei 1500°C Brenntemperatur

		Talk	Mikrosilika	B_2O_3	Borosilikatglas	Referenz
$\Delta V/V_0$	%	-0,10	0,35	12,86	-0,13	1,60
Dichte	g/cm^3	2,792	2,666	2,227	2,761	2,841
Porosität	%	14,72	16,11	31,22	15,21	13,56
Kaltdruckfestigkeit	MPa	18,2	14,44	3,26	25,09	18,95
E-Modul (h)	GPa	2,10	2,57	1,26	6,05	0,38
E-Modul (\emptyset)	GPa	4,63	4,98	6,13	10,94	0,35

Tabelle 5: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Additivs bei 1600°C Brenntemperatur

		Talk	Mikrosilika	B_2O_3	Borosilikatglas	Referenz
$\Delta V/V_0$	%	0,73	2,80	13,14	-0,56	0,50
Dichte	g/cm^3	2,776	2,635	2,178	2,732	2,846
Porosität	%	15,64	18,13	33,15	16,54	13,95
Kaltdruckfestigkeit	MPa	14,23	10,43	3,03	19,39	18,24
E-Modul (h)	GPa	2,73	2,87	0,79	8,35	2,96
E-Modul (\emptyset)	GPa	6,47	6,04	7,36	13,87	5,88

4.2.3 Phasenanalyse

Um Informationen über die vorliegenden Phasen in den gebrannten Zylindern in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie den unterschiedlichen Additiven, zu erhalten, wurden die Proben mittels RDA, REM und Auflichtmikroskop untersucht.

Für die Untersuchungen im Auflichtmikroskop, sowie mittels Rasterelektronenmikroskop wurde die Zylinder halbiert und sowohl aus der Mitte der Probe als auch vom Rand der Probe ein Probestück entnommen. Diese wurden in Harz eingebettet und anschließend für die folgenden Untersuchungen geschliffen und poliert. Die auflichtmikroskopischen Ansichten jener Zylinder, welche Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften oder der mittels REM und RDA bestimmten Phasen aufwiesen, sind im Anhang (Abbildung A- 1 bis Abbildung A- 9) ersichtlich.

Um die Zylinder röntgendiffraktometrisch untersuchen zu können, wurden die Zylinder erst grob mittels eines Hammers, und anschließend fein in einer Scheibenschwingmühle zerkleinert. Die verwendeten Geräte sind ident mit jenen der Vorversuche. Im Anhang sind exemplarische Querschnittsflächen der Zylinder abgebildet (Abbildung A- 10).

4.2.3.1 Röntgendiffraktometrie

Im Gegensatz zur auflichtmikroskopischen Untersuchung, sowie zur Rasterelektronenmikroskopie wurde bei der Röntgendiffraktometrie nicht zwischen der Phasenzusammensetzung am Rand und in der Mitte des Zylinders unterschieden. Auf Grund der Tatsache, dass der gesamte Querschnitt eines Zylinders zerkleinert und homogenisiert wurde, ist das Ergebnis der RDA Untersuchung repräsentativ für die Phasenzusammensetzung im gesamten Zylinder.

Um die Möglichkeit der Untersuchung der Proben mit B_2O_3 als Additiv im Auflichtmikroskop, sowie mittels REM zu verbessern, wurde der Zylinder mit $1500^\circ C$ Brenntemperatur und B_2O_3 als Additiv in Kunstharz getränkt und erst anschließend die Probestellen geschnitten, sowie Schliffe angefertigt. Dies hatte zur Folge, dass nur der Zylinder mit $1600^\circ C$ Brenntemperatur und B_2O_3 röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnte. Abbildung 28 bis Abbildung 32 stellen die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA) gegebener Additive bei den Brenntemperaturen $1500^\circ C$ und $1600^\circ C$ dar.

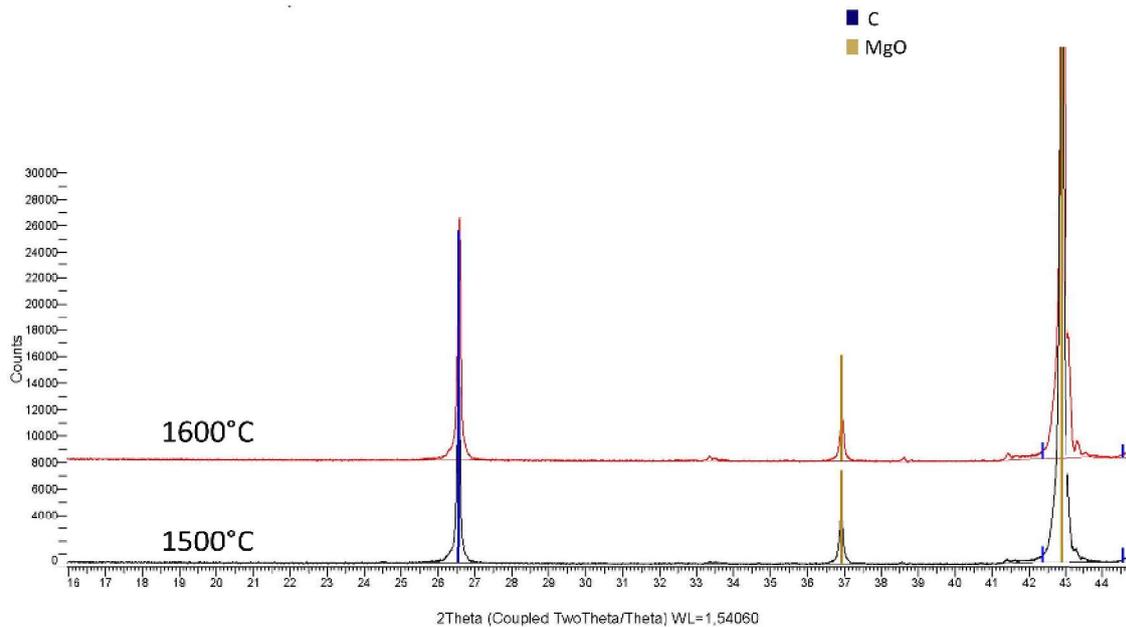


Abbildung 28: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, additivfreies Referenzprodukt

Im Falle der Zugabe von Borosilikatglas als Additiv, konnte nur Kohlenstoff, Periklas und Forsterit in der RDA gefunden werden. Die in den FactSage Berechnungen bei 1500°C vorhergesagte Phase M_3B konnte nicht festgestellt und bestätigt werden. Selbiges gilt für die Phasen SiC und Bornitrid bei 1600°C Brenntemperatur.

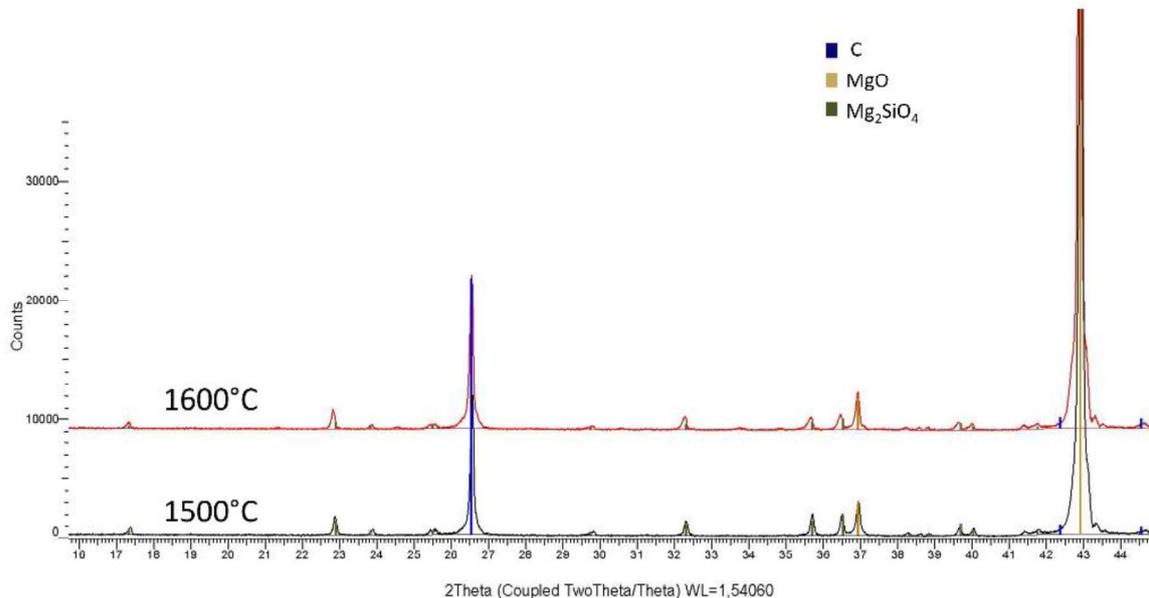


Abbildung 29: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Borosilikatglas als Additiv

Mit der Ausnahme von Si_2N_2O welches bei 1500°C vorliegen sollte, konnten in der RDA alle von FactSage berechneten Phasen im Zylinder mit Mikrosilika als Additiv detektiert werden. Auf Grund der Tatsache, dass die SiC Bildungstemperatur jedoch jener Temperatur gleicht, bis zu welcher Si_2N_2O vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass die SiC

Bildungstemperatur tiefer liegt als in den Berechnungen angenommen. Desweiteren könnte auch die Menge an gebildeten $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ zu gering für eine mögliche Detektion sein.

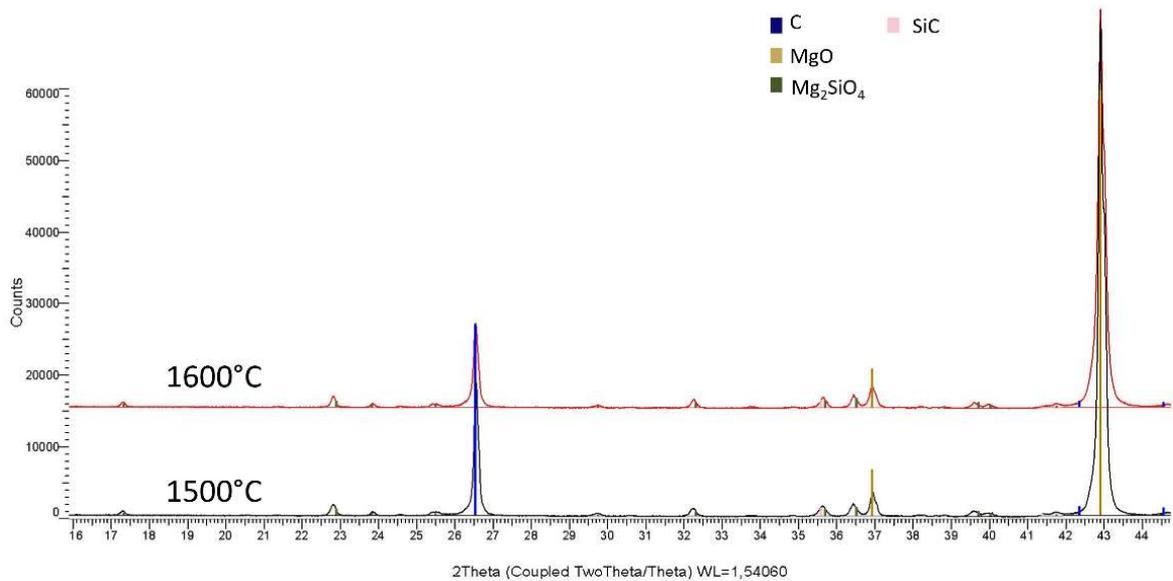


Abbildung 30: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Mikrosilika als Additiv

Die Zugabe von Talk sollte laut Berechnungen zur selben Phasenbildung führen wie jene der Mikrosilika. Jedoch konnte im Zuge dieser Untersuchungen weder $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, noch SiC identifiziert werden.

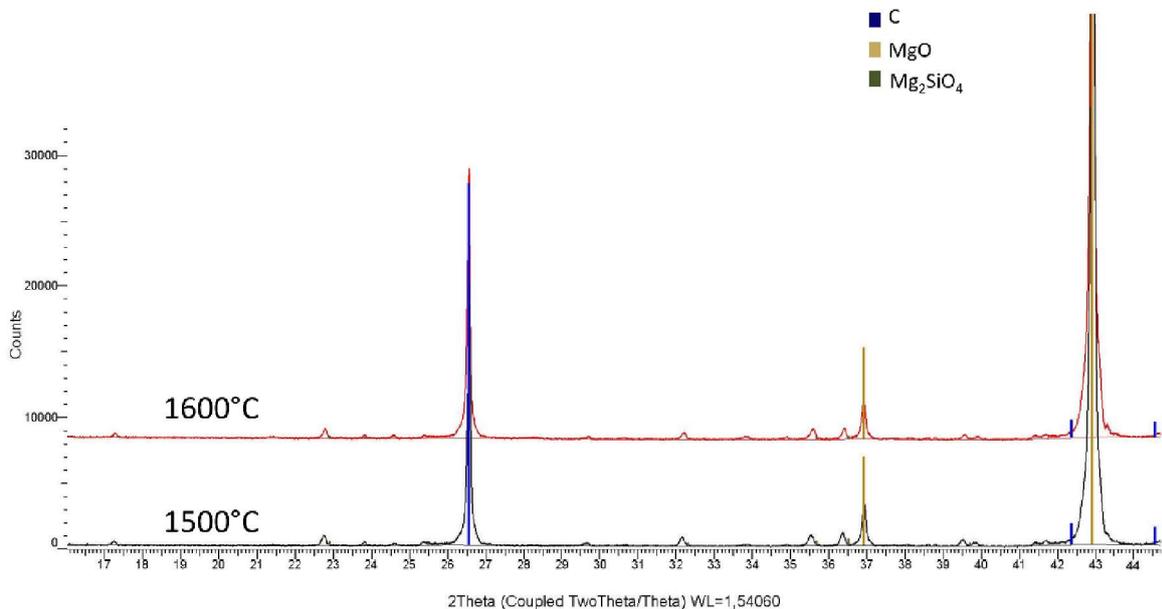


Abbildung 31: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Talk als Additiv

Bei 1600°C konnte keine Bornitrid Bildung durch eine B₂O₃ Zugabe bestätigt werden, jedoch wurde M₃B detektiert, welches auch mittels FactSage berechnet wurde, aber bei 1500°C Brenntemperatur.

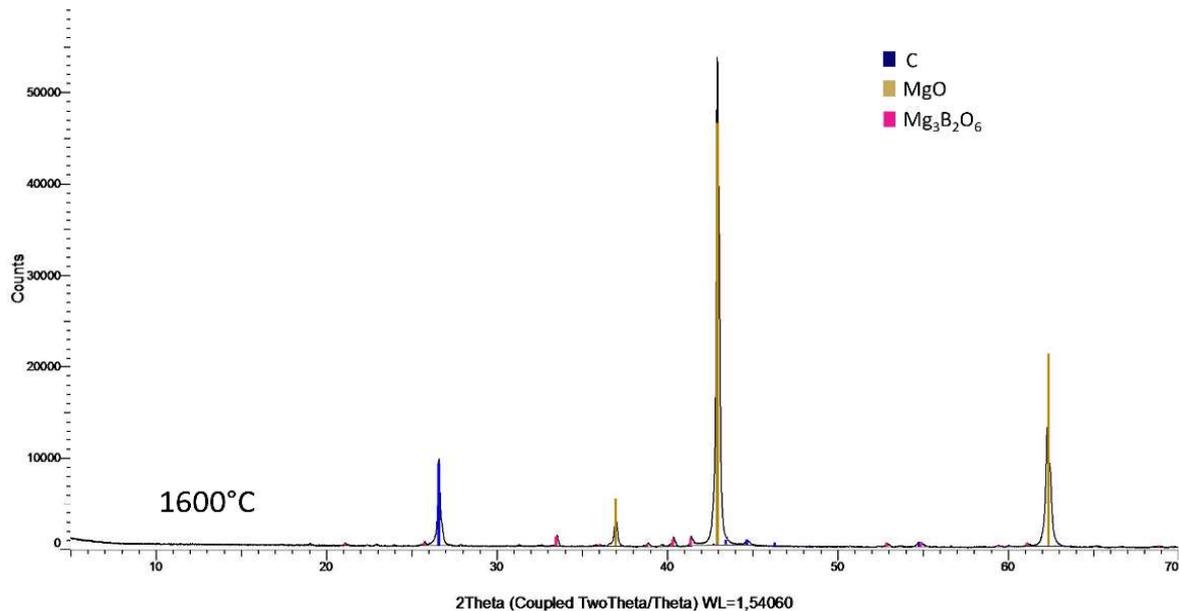


Abbildung 32: Phasen bei 1600°C Brenntemperatur, B₂O₃ als Additiv

4.2.3.2 Rasterelektronenmikroskop

Um die mittels FactSage berechneten Phasenreaktion in den Systemen nachzuweisen, sowie die Ergebnisse der RDA zu bestätigen, wurden bereits im Auflichtmikroskop untersuchten Stellen der Zylinder im REM untersucht. Zur Bestimmung der Elemente wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Gefügebilder der additivfreien Referenzproben sowohl bei 1500°C als auch bei 1600°C Brenntemperatur. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie der Referenzprobe zeigen, dass die Verunreinigungen in den Zylindern nicht auf die verwendeten Antioxidantien zurückzuführen sind, sondern diese entweder mit den Kohlenstoffträgern oder den Magnesia zugegeben wurden. Auf Grund der Tatsache, dass diese Verunreinigungen keine Folge der Antioxidantien Zugabe sind, werden diese Gehalte, in der Auswertung der restlichen Zylinder nicht berücksichtigt.

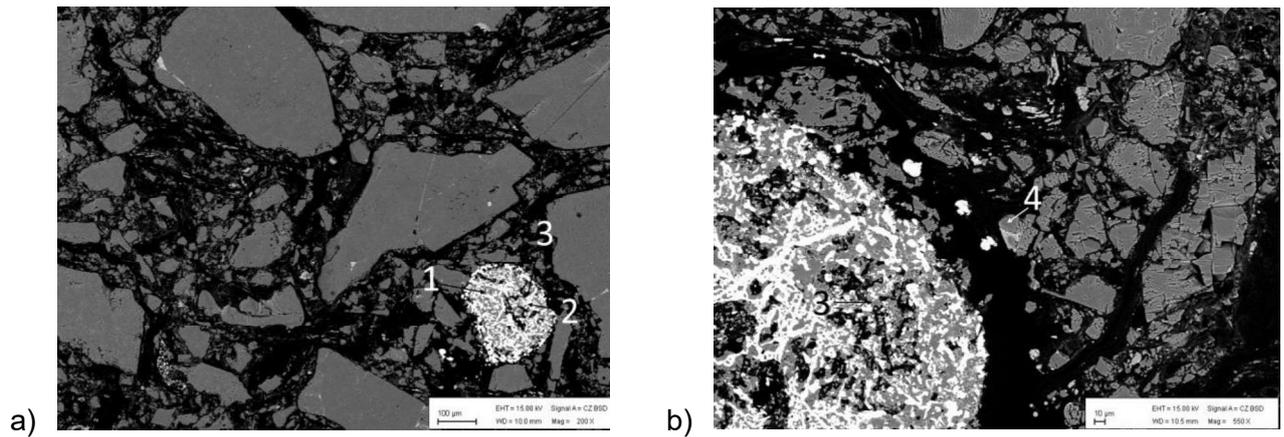


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer additivfreien Referenzprobe bei 1500°C Brenntemperatur, 1) MgO, 2) Cr- und Fe-haltige Verunreinigungen, 3) Spinell und 4) MgO

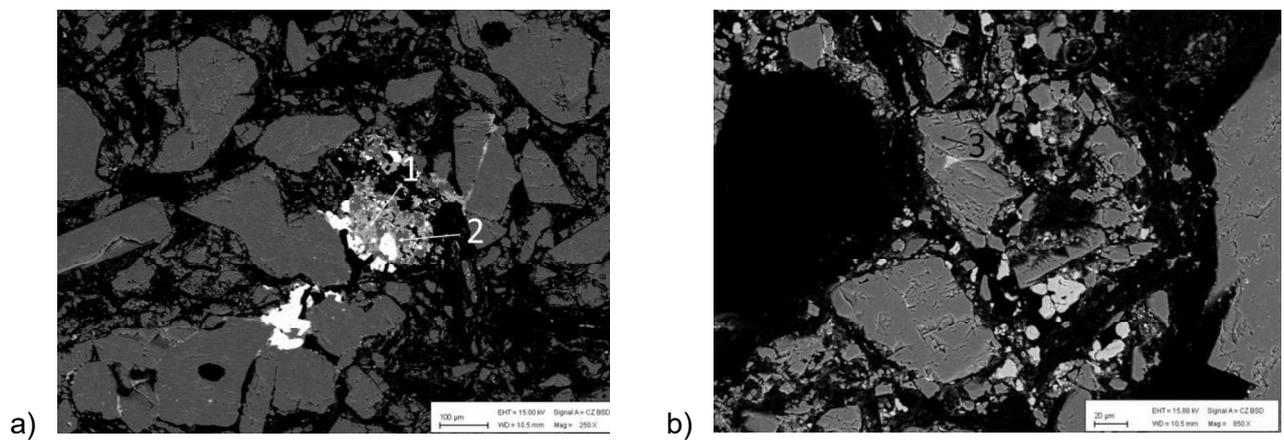


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer additivfreien Referenzprobe bei 1600°C Brenntemperatur; 1) Ca- und S-haltige Verunreinigung, 2) Spinell und 3) MgO

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die Ergebnisse der REM Untersuchungen der Zylinder mit B_2O_3 als Additiv dargestellt. Mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnten die bereits in der RDA festgestellten Phasen bestätigt werden. Die Bildung von Bornitrid konnte jedoch erneut nicht festgestellt werden.

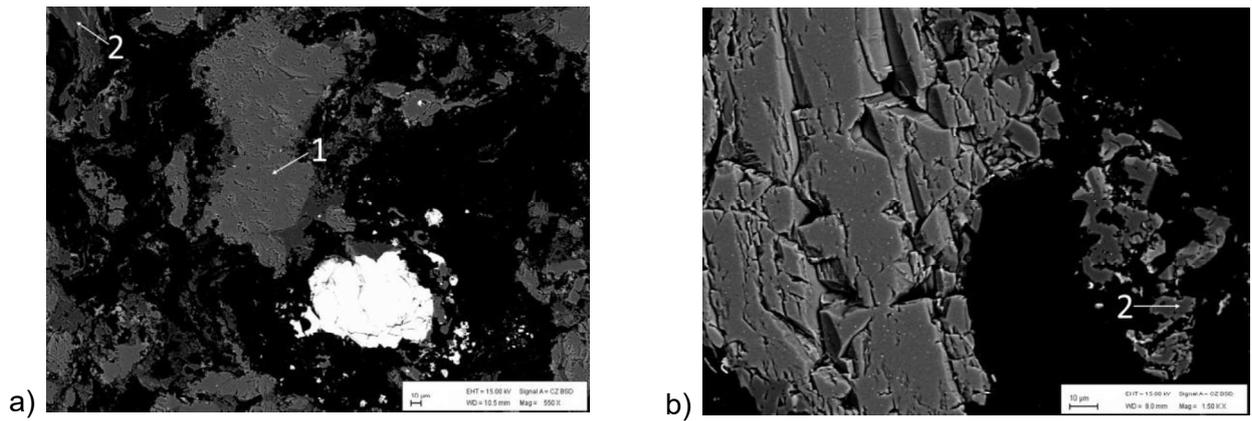


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit B_2O_3 als Additiv bei $1500^\circ C$ Brenntemperatur; 1) MgO und 2) M_3B

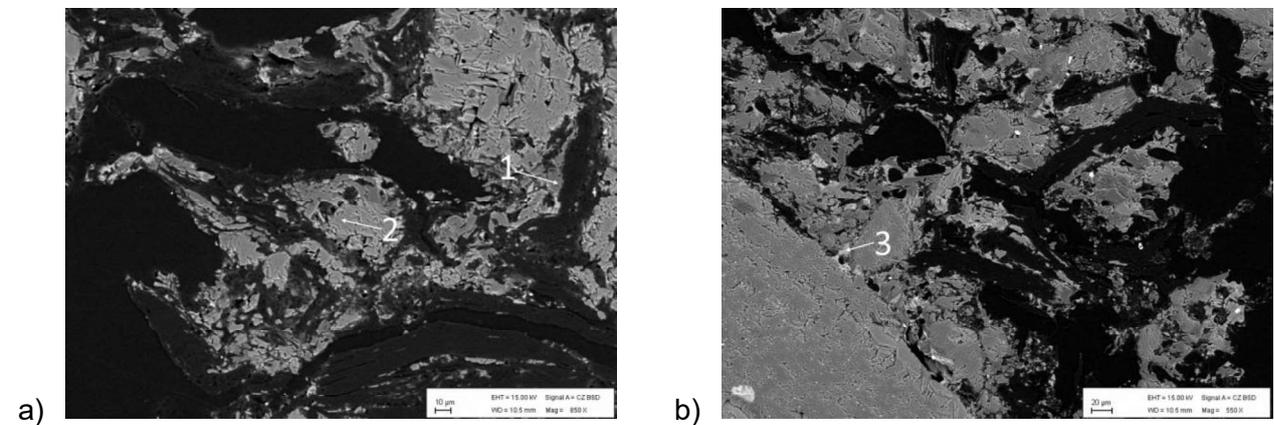


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit B_2O_3 als Additiv bei $1600^\circ C$ Brenntemperatur; 1) M_3B , 2) MgO und 3) B_2O_3

Die Gefügebilder der Zylinder mit Talk als Additiv bei $1500^\circ C$ und $1600^\circ C$ Brenntemperatur sind in Abbildung 37 und Abbildung 38 ersichtlich. Es konnte eine Forsterit Bildung bestätigt werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie der bei $1600^\circ C$ gebrannten Zylinder weist zusätzlich zu der Forsterit Bildung eine CMS Phase auf. Die mittels FactSage berechnete SiC Phase konnte ebenso wie die Si_2N_2O Phase bei $1500^\circ C$ in dieser Probe nicht detektiert werden.

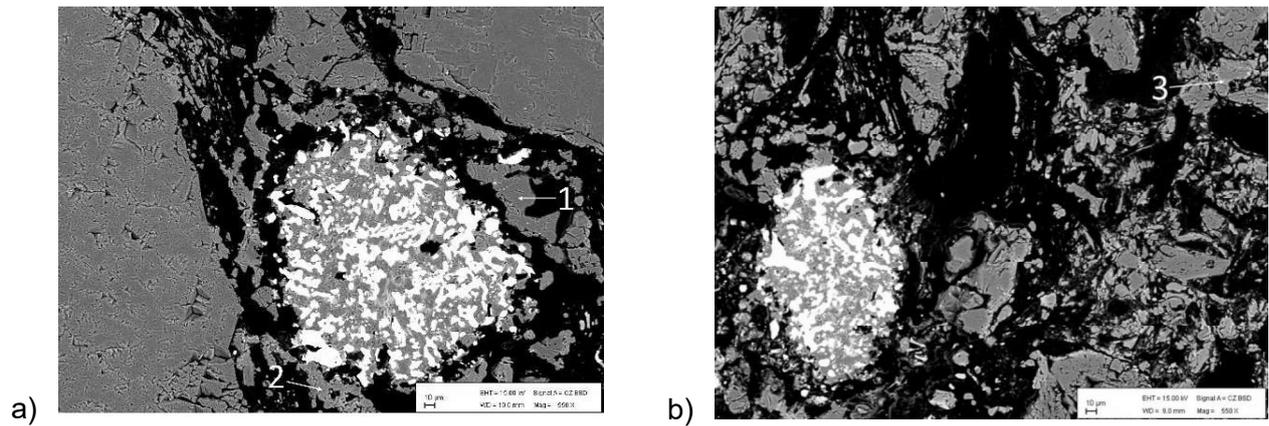


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Talk als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M_2S und 3) Mischphase

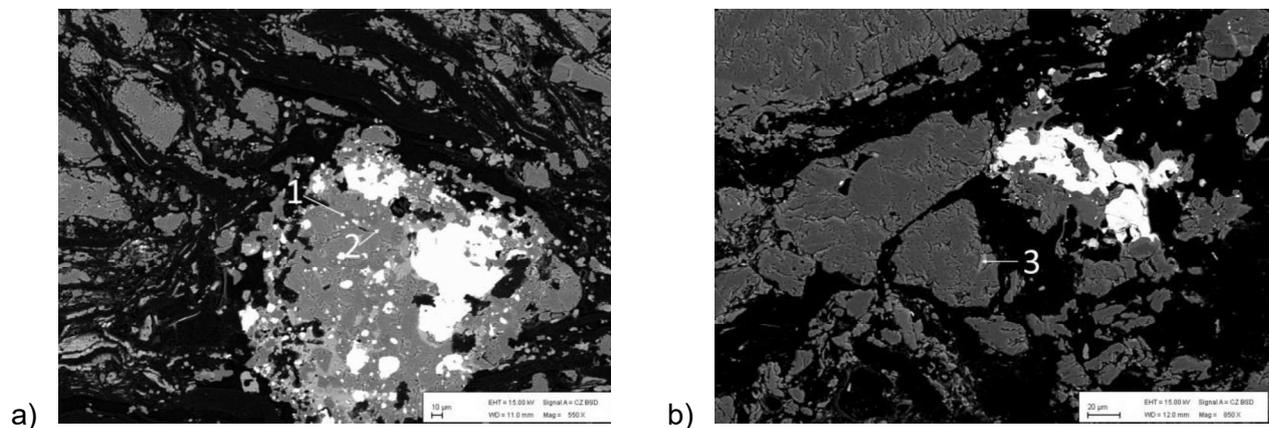


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Talk als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M_2S und 3) CMS

Die in Abbildung 39 dargestellte Auswertung der REM Analyse einer Zylinder Probe mit Borosilikatglas als Additiv und 1500°C Brenntemperatur zeigt zusätzlich zu den bereits mittels der RDA festgestellten Phasen Periklas und Forsterit die Bildung von CMS und B_4C . In Abbildung 40 sind die Ergebnisse derselben Rezeptur, mit einer Brenntemperatur von 1600°C dargestellt. Weder CMS, noch B_4C welches bei 1500°C gefunden wurde konnte erneut detektiert werden. Es konnte hingegen die Bildung einer M_3B Phase bestätigt werden. Eine Karbidbildung im System mit MgO wurde in den vorhergehenden Berechnungen mittels FactSage nicht vorhergesagt.

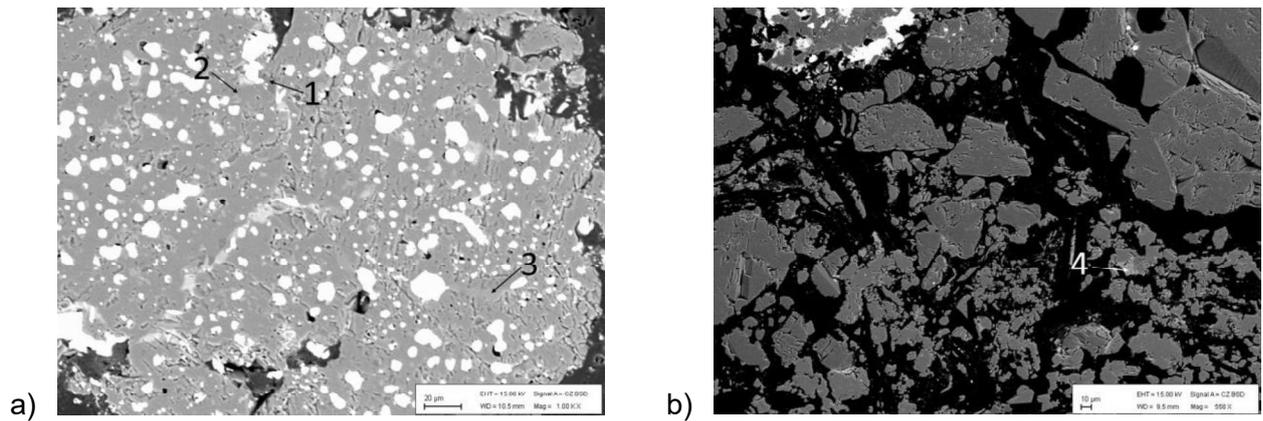


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Borosilikatglas als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) B_4C , 2) MgO , 3) M_2S und 4) CMS

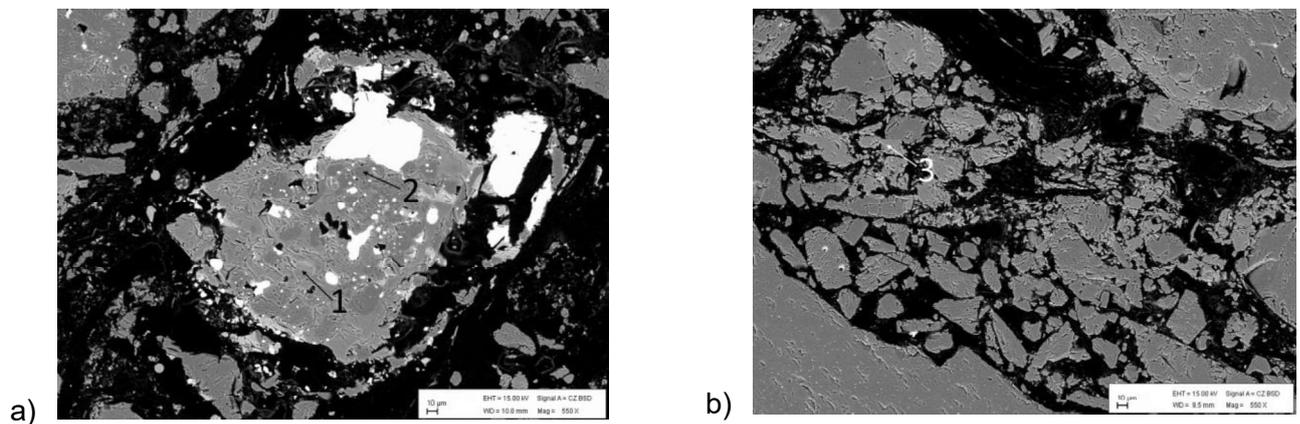


Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Borosilikatglas als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) M_2S , 2) MgO und 3) M_3B

Da es sich bei den Zylindern mit Borosilikatglas als Additiv um jene Feuerfestkörper mit den besten mechanischen Eigenschaften handelt, sind im Anhang sowohl die Gefügebilder als auch die auflichtmikroskopischen Detailansichten ersichtlich.

Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die REM Analyse der Zylinder mit Mikrosilika als Additiv. Es konnten die mittels der RDA bereits detektierten Phasen bestätigt werden. Zusätzlich zeigt die Probe bei 1500°C Brenntemperatur die Bildung einer CMS Phase. Die mittels FactSage berechnete Si_2N_2O Phase konnte auch bei dieser Probe im Rasterelektronenmikroskop nicht bestätigt werden.

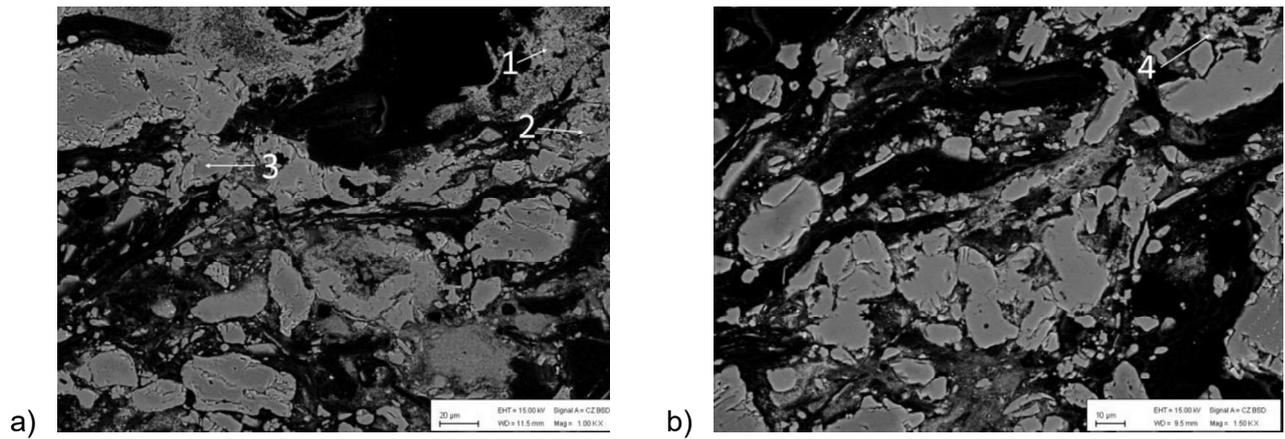


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Mikrosilika als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) SiC, 2) M_2S , 3) MgO und 4) CMS

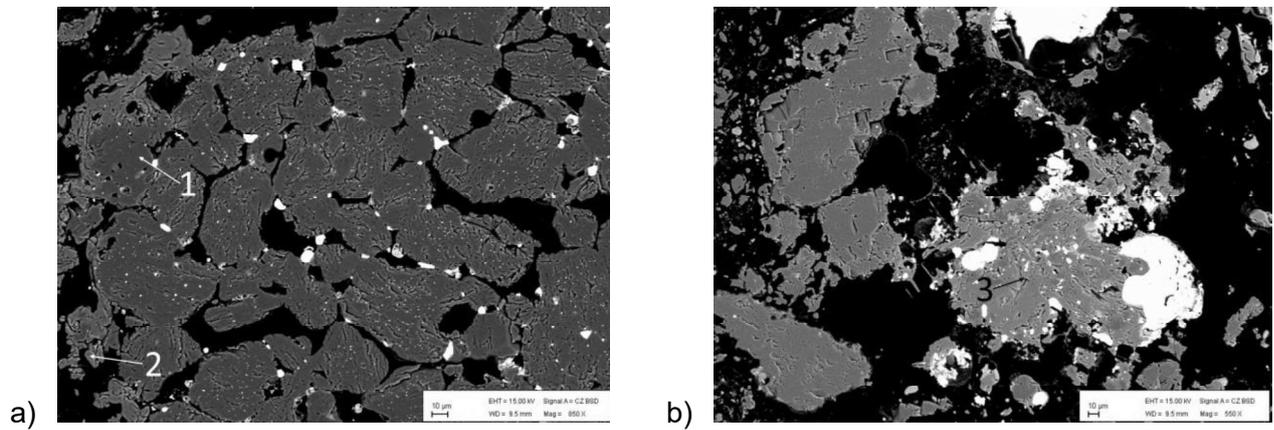


Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Mikrosilika als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M_2S und 3) SiC

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

5.1.1 Vergleich Vorversuche und thermochemische Berechnungen

Tabelle 6 zeigt nochmals einen Überblick über die erwarteten Reaktionsgleichungen während der Temperaturbehandlung. Die berechnete Karbidbildungstemperatur ist ebenfalls angegeben.

Tabelle 6: Reaktionsgleichungen zur Karbidbildung sowie deren Temperaturen

Additiv	Reaktionsgleichung	berechnete Karbidbildungstemperatur
Mikrosilika	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$	SiC: 1515,47°C
Talk	$2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 15\text{C} = 5\text{SiC} + 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 10\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	SiC: 1465,33°C
B ₂ O ₃	$2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$	B ₄ C: 1468,71°C
Borosilikatglas	$4\text{B}_2\text{O}_3 + 25\text{SiO}_2 + 89\text{C} = 25\text{SiC} + 2\text{B}_4\text{C} + 62\text{CO}$	SiC: 1513,38°C B ₄ C: 1468,55°C

Ein Überblick der Phasenbildungen der Vorversuche bei unterschiedlichen Brenntemperaturen ist in Tabelle 7 dargestellt. Die letzte Spalte gibt die von FactSage im Gleichgewicht prognostizierten Phasen bei 1500 und 1600°C an. Die rot markierten Phasen wurden in den Proben nachgewiesen.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Phasenbildungen in Abhängigkeit der Temperatur mit den mittels FactSage (Equilib) berechneten Ergebnissen

		1200°C	1400°C	1500°C	1600°C	FactSage (inkl. N ₂)
Mikrosilika	Quarz	X	X			1500°C: SiO ₂ +C+Si ₂ N ₂ O 1600°C: SiC+C
	Christobalit	X	X	X		
	SiC				X	
Talk	MgSiO ₃	X	X			1500°C: Mg ₂ SiO ₄ +C+SiC+MgSiO ₃ 1600°C: Mg ₂ SiO ₄ +C+SiC
	SiO ₂	X	X			
	Mg ₂ SiO ₄			X	X	
	Si ₂ N ₂ O			X		
	SiC				X	
B ₂ O ₃	B _{0,02} C _{0,98}	X	X			1500°C: B ₄ C+BN+C 1600°C: B ₄ C+BN+C
	BN			X	X	
	B ₄ C			X	X	
Borosilikatglas	SiO ₂	X	X	X		1500°C: SiO ₂ +Si ₂ N ₂ O+BN+C 1600°C: SiC+BN+SiO ₂
	B ₁₃ C ₂				X	
	BN				X	
	SiC				X	
	Al ₅ O ₆ N				X	

Die Diskrepanz zwischen den prognostizierten Phasen und den tatsächlich detektierten, könnte daraus resultieren, dass die verwendeten Detektionsgeräte eine Auflösungsgrenze

besitzen. Sollten die Phasen in sehr geringen Mengen entstanden sein, lag deren Gehalt wahrscheinlich unter der Detektionsgrenze. Ein anderer Grund könnte eine zu kurze Haltezeit bei der jeweiligen Maximaltemperatur sein, wodurch der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde. Zusammenfassend kann aber gesagt werden, dass die Ergebnisse der Vorversuche weitestgehend mit den thermochemischen Berechnungen übereinstimmen.

5.1.2 Vergleich Zylinderversuche mit thermochemischen Berechnungen

Die Ergebnisse in Kapitel 5.1.1 beziehen sich auf ein stark vereinfachtes System ohne Magnesia. Eine Ausnahme stellt Talk dar, da durch dieses Additiv selbst Mg ins System eingebracht wird. Die zu untersuchende Feuerfestrezeptur basiert allerdings auf Magnesia als Hauptrohstoff, daher wurde auch mit den hier untersuchten Zylinderrezepturen thermochemische Berechnungen durchgeführt. Tabelle 8 zeigt eine Gegenüberstellung zwischen den im Gleichgewicht berechneten Phasenzusammensetzungen und den tatsächlich in den Proben detektierten Phasen. Die rot markierten Phasen wurden in den Proben nachgewiesen.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Phasenbildungen in Abhängigkeit der Temperatur mit den mittels FactSage (Predom) berechneten Ergebnissen

		1500°C	1600°C	FactSage inkl.N ₂
Mikrosilika	MgO	X	X	1500°C: Si ₂ N ₂ O+Mg ₂ SiO ₄ 1600°C: Mg ₂ SiO ₄ /MgO+SiC
	C	X	X	
	Mg ₂ SiO ₄	X	X	
	SiC	X	X	
Talk	MgO	X	X	1500°C: Si ₂ N ₂ O+Mg ₂ SiO ₄ 1600°C: Mg ₂ SiO ₄ /MgO+SiC
	C	X	X	
	Mg ₂ SiO ₄	X	X	
B ₂ O ₃	MgO	X	X	1500°C: Mg ₃ B ₂ O ₆ +MgO 1600°C: MgO+BN
	C	X	X	
	B ₂ O ₃	X	X	
	Mg ₃ B ₂ O ₆		X	
Borosilikatglas	MgO	X	X	1500°C: Mg ₂ SiO ₄ +Mg ₃ B ₂ O ₆ +MgO 1600°C: MgO+BN+C
	C	X	X	
	Mg ₂ SiO ₄	X	X	
	B ₄ C	X		
	Mg ₃ B ₂ O ₆		X	

Wie bereits bei den Vorversuchen gibt es eine Diskrepanz zwischen den detektierten und den berechneten Phasen. Auf Grund eines deutlich höheren Probevolumens der Zylinder im Vergleich zu den Tabletten der Vorversuche ist es sehr wahrscheinlich, dass die Verweildauer bei Maximaltemperatur nicht ausgereicht hat, um den berechneten Gleichgewichtszustand zu erreichen. Da die Karbid- und Nitridbildung erst bei relativ hohen Temperaturen beginnt waren 5 Stunden Haltezeit vermutlich nicht ausreichend um detektierbare Mengen zu bilden. In den Proben wurde zusätzlich mit Hilfe der EDX Monticellit (CaMgSiO₄) detektiert. Das Vorliegen dieser Phase steht nicht im Zusammenhang mit den verwendeten Additiven. Diese wurde als Nebenphase der Magnesia ins System eingebracht.

5.1.3 Physikalische Eigenschaften

Die Mittelwerte von jeweils 5 gebrannten Zylindern je untersuchter Rezeptur sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Gemittelte physikalische Eigenschaften der Zylinder

	[°C]	$\Delta V/V_0$ [%]	Dichte [g/cm ³]	Porosität [%]	Kaltdruckfestigkeit [MPa]	E (h) [GPa]	E (∅) [GPa]
B ₂ O ₃	1500	12,86	2,23	31,22	3,26	1,26	6,13
	1600	13,14	2,18	33,15	3,03	0,79	7,36
Talk	1500	-0,10	2,79	14,72	18,20	2,10	4,63
	1600	0,73	2,78	15,64	14,23	2,73	6,47
Mikrosilika	1500	0,35	2,67	16,11	14,44	2,57	4,98
	1600	2,80	2,64	18,13	10,43	2,87	6,04
Borosilikatglas	1500	-0,13	2,76	15,21	25,09	6,05	10,94
	1600	-0,56	2,73	16,54	19,39	8,35	13,87
Referenz	1500	1,60	2,84	13,56	18,95	0,38	0,35
	1600	0,50	2,85	13,95	18,24	2,96	5,88

Die gebrannten Zylinder weisen generell eine geringe Dichte auf. Da auch die Referenzserie eine eher geringe Dichte aufweist, ist dies wahrscheinlich auf den Pressvorgang und die dabei mangelnde Entlüftung zurückzuführen. Bedingt durch die Volumsausdehnung und die Rissbildung zeigen die Proben mit B₂O₃ als Additiv die geringste Dichte und die größte Porosität.

Die Volumsausdehnung der Zylinder mit Mikrosilika als Additiv stieg von 0,35% bei 1500°C Brenntemperatur auf 2,8% bei 1600°C an. Alle anderen Proben weisen bei 1500°C und bei 1600°C Brenntemperatur ein ähnliches Volumsänderungsverhalten auf. Borosilikatglas zeigt als einziges Additiv sowohl bei 1500°C, als auch bei 1600°C Brenntemperatur eine negative Volumsänderung.

Der E-Modul ist für ein Feuerfestprodukt generell sehr niedrig, sowohl in Pressrichtung, als auch normal dazu. Der E-Modul in Pressrichtung ist teilweise deutlich niedriger als jener normal dazu. Dies ist erneut auf die zahlreichen Lagenrisse zurückzuführen. Bei 1500°C Brenntemperatur weisen alle Serien mit Additiv einen höheren E-Modul als die Referenz auf. Bei 1600°C kann eine Erhöhung nur mehr durch die Zugabe von Borosilikatglas erreicht werden. Auffällig ist der Anstieg des E-Moduls der Referenzserie durch Erhöhung der Brenntemperatur. Dies könnte auf ein bereits eintretendes Sintern zurückgeführt werden, da auch die Referenzzyylinder im grünen Zustand Lagen aufwiesen.

Die Kaltdruckfestigkeit ist bedingt durch die starke Rissbildung während dem Brand bei den Proben mit B₂O₃ unabhängig von der Brenntemperatur am niedrigsten. Die höchste kann mit der Zugabe von Borosilikatglas erreicht werden, wobei auch diese mit zunehmender Brenntemperatur wieder sinkt. Sie ist aber bei 1600°C immer noch minimal höher als jene der Referenzserie. Bei 1500°C weisen Zylinder mit Mikrosilika ebenfalls eine geringere Kaltdruckfestigkeit als die Referenzzyylinder auf, Talk zeigt ähnliche Werte wie die Referenz. Ein ähnliches Verhalten war bei 1600°C zu beobachten. Die Kaltdruckfestigkeit bei den Proben mit Mikrosilika nahm jedoch durch die höhere Brenntemperatur ab.

5.1.4 Oxidationsbeständigkeit

Um die Anwendbarkeit der Additive als Antioxidantien zu bestätigen, wurden im Rahmen einer anderen Arbeit Oxidationsbeständigkeitsversuche mit Borosilikatglas, welches die besten mechanischen Eigenschaften aufwies, sowie der additivfreien Referenzprobe durchgeführt. Hierfür wurden die Zylinder für 5 Stunden bei 1600°C verkocht, und anschließend für 3 Stunden bei 1000°C unter oxidierenden Bedingungen gebrannt.

Die Zugabe von Borosilikatglas führte zu einer Verminderung der Oxidationsschicht von 6mm des additivfreien Referenzprodukts auf 1mm. Des Weiteren konnte auch der Masseverlust durch die Borosilikatglas Zugabe von 3,560% auf 3,036% verringert werden.

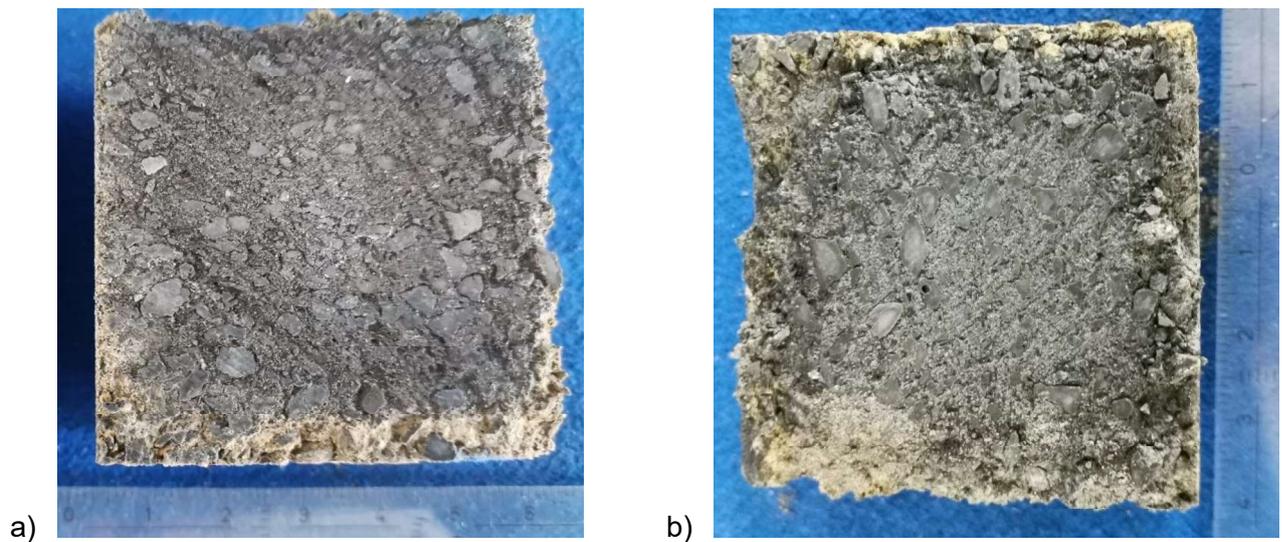


Abbildung 43: Gegenüberstellung der Zylinder nach dem Oxidationsbeständigkeitsversuch, a) Borosilikatglas als Additiv b) additivfreie Referenzprobe

6 Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Zuge der Vorversuche, welche ausschließlich die Reaktion der Antioxidantien (Talk, Mikrosilika, B_2O_3 , Borosilikatglas) mit einem Kohlenstoffträger berücksichtigten, konnten die Ergebnisse der vorab mittels der Software FactSage durchgeführten Berechnungen sowohl hinsichtlich der sich bildenden Phasen als auch der Bildungstemperaturen weitestgehend bestätigt werden. Auf Basis der Ergebnisse der Vorversuche und der FactSage Berechnungen wurden als Brenntemperaturen für die Versuche im erweiterten System mit MgO 1500°C und 1600°C festgelegt. Im Zuge der mineralogischen Auswertung der vorliegenden Phasen im System der Vorversuche, konnte sowohl eine Borkarbid als auch eine Siliziumkarbid Bildung festgestellt werden. Vor allem die Borkarbid Bildung führte zu einer bereits im Zuge der Zerkleinerung spürbaren Erhöhung der Festigkeit.

Die Untersuchung der Feuerfestzylinder mit unterschiedlichen Antioxidantien ergab, dass B_2O_3 als Additiv die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu dem additivfreien Referenzzylinder verschlechtert. Auf Grund der massiven Rissbildungen während dem Brand ist eine Anwendung von B_2O_3 als Additiv zu hinterfragen, da unter anderem eine größere Oberfläche für korrosive Angriffe entsteht. Im Zuge der Phasenuntersuchungen konnte durch die B_2O_3 Zugabe, die bereits mittels der vorhergehenden Berechnungen erwartete, Phase M_3B nachgewiesen werden. Die bei 1600°C erwartete, und in den Vorversuchen auch detektierte Bornitrid Phase wurde in den Feuerfestzylindern jedoch nicht gefunden. Sowohl durch die Talk-, als auch die Mikrosilika Zugabe wurde Siliziumkarbid und Forsterit gebildet, jedoch führt die Zugabe beider Additive zu keiner Verbesserung der mechanischen Eigenschaft im Vergleich zu der additivfreien Referenzmischung. Borosilikatglas hingegen verbessert die mechanischen Eigenschaften der Probe, obwohl eine Borkarbid Bildung nur bei 1500°C Brenntemperatur mittels RDA festgestellt werden konnte, und diese in den vorhergehenden Berechnungen nicht erwartet wurde. Bereits die Kaltdruckfestigkeit zeigt eine deutliche Verbesserung zum Referenzprodukt und den Zylindern mit anderen Additiven. Insbesondere der E-Modul weist eine signifikante Erhöhung durch die Borsilikat Zugabe auf. Für die Diskrepanz zwischen berechneten Phasen und detektierten Phasen bei den Zylinderversuchung gibt es zwei mögliche Gründe. Einerseits wurden die Berechnungen im Gleichgewicht durchgeführt, für die Erreichung dieses war eventuell die Haltezeit während des Brennprozesses zu gering. Andererseits könnte die gebildete Phasenmenge unter der Detektionsgrenze der verwendeten Analysemethoden liegen.

Die unüblich geringe Dichte und hohe Porosität der Referenzzylinder lässt darauf schließen, dass die bei dem hier verwendeten Pressverfahren verursachten Lagenrisse einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Daten hatten. Es ist davon auszugehen, dass die mechanischen Werte aller Rezepturen durch die Anwendung eines Formgebungsverfahrens mit Entlüftung deutlich verbessert werden könnten. Dass es sich bei den für die Versuche verwendeten Rezepturen, sowohl bei der additivfreien Referenzmischung, als auch bei den additivhaltigen um bereits in Betrieb befindliche Rezepturen handelt (jedoch andere Antioxidantien), bekräftigt die These, dass der verwendete Pressprozess ohne Entlüftung einen negativen Einfluss auf die Eigenschaften der Produkte hat, da die exzessive Bildung an Lagenrissen im ungebrannten Zustand darauf zurückzuführen ist. Ob ein Pressvorgang mit Entlüftung auch zu einer Minimierung der Risse im gebrannten Zylinder mit B_2O_3 als Additiv führt, um eine Anwendung zu ermöglichen, ist fraglich. Selbst bei einer Reduktion der Risse im selben Verhältnis, der anderen additivhaltigen, sowie der additivfreien Zylinder, würde der B_2O_3 haltige Zylinder die meiste Rissbildung, sowie die schlechtesten mechanischen Eigenschaften aufweisen. Grundlage dieser These ist die Annahme, dass sich die mechanischen Eigenschaften aller Zylinder durch einen optimierten Produktionsprozess im selben Verhältnis verbessern.

Da im Zuge dieser Arbeit alle Zylinder unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden scheint Borosilikatglas als das zielführendste Additiv. Die Zugabe führte sowohl zu einer Verbesserung

aller mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur additivfreien Referenzprobe als auch zu allen anderen Additiven. Das Borosilikatglas bringt den Vorteil mit sich, dass nur geringe Mengen an Bor in das System eingebracht werden. Bor führt zu einer Verringerung des invarianten Punktes und somit zu lokalen Schmelzphasenbildungen, welche den Sinterprozess positiv beeinflussen. Die Schmelzphase bedeckt außerdem den Kohlenstoff und erschwert somit eine Oxidation. Ebenso füllt sie offene Poren und erschwert somit das Eindringen von Sauerstoff in das Feuerfestmaterial. Im Falle von B_2O_3 waren die gebildeten Schmelzphasenmengen offenbar zu hoch. Gleichzeitig wird mit dem Borosilikatglas SiO_2 in amorpher Form eingebracht. Dieses wird vom vorhandenen Kohlenstoff reduziert und führt zu einer Phasenneubildung. Der Effekt des eingebrachten Silikates kann nicht eindeutig bestimmt werden. Der Großteil des SiO_2 reagiert zu Forsterit, auf Grund der Detektionsgrenze der hier verwendeten Analysemethoden könnte zusätzlich auch SiC vorliegen. Anzumerken sei hier, dass die Karbidbildung in dem hier untersuchten System erst bei sehr hohen Temperaturen (im Vergleich zu Si met.) stattfindet.

Um die Schlussfolgerungen zu verifizieren, sollten Versuche im realen Maßstab mit einem optimierten Formgebungsverfahren durchgeführt werden, da die Oxidationsbeständigkeit sowohl im Vergleich zur additivfreien Referenzprobe, als auch zu Zylindern mit Al als Additiv durch die Borosilikatglas Zugabe verbessert wurde.

Doch auch wenn die Ergebnisse der Versuche unter diesen Produktionsbedingungen, die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse weiter bekräftigen würden, wird der Einsatz der hier untersuchten Additive als Antioxidantien im Feuerfestbereich als nicht vorteilhaft angesehen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Routschka, Feuerfeste Werkstoffe, Essen: Vulkan-Verlag Essen , 2001.
- [2] C. A. Schacht, Refractories Handbook, Pittsburgh, Pennsylvania, USA: Marcel Denker, Inc., 2004.
- [3] J. P. Bennett und J. D. Smith, Fundamentals of Refractory Technology, St. Louis, Missouri: The American Ceramic Society, 2000.
- [4] T. Rymon-Lipinski, R. Fichtner und T. Benecke, „Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide,“ 1992.
- [5] A. Ghosh, S. Jena, H. S. Tripathi, M. K. Haldar, V. Reddy, J. Gosh, S. K. Das, A. K. Rama Rao und P. Ray, „The Influence of Metallic Antioxidants on some Critical Properties of Magnesia-carbon Refractories,“ *Refractories Worldforum*, pp. 69-74, 2013.
- [6] S. Zhang, N. J. Marriott und W. E. Lee, „Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants,“ *Journal of the European Ceramic Society* 21, pp. 1037-1047, 21 October 2000.
- [7] C. Atzenhofer und H. Harmuth, „Phase formation in MgO-C refractories with different antioxidants,“ in *ournal of the European Ceramic Society*, 2021, pp. 7330-7338.
- [8] C. Pagliosa, N. Freire und G. Cholodovskis, „Effects of nana boron Carbide as additive for MgO-C for BOF,“ *Unified International Technical Conference on Refractories*, pp. 733-737, 2013.
- [9] A. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen und S. Aydin, „The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks,“ *Ceramics International*, pp. 323-330, 2008.
- [10] S. Zhang und W. E. Lee, „Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories,“ *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 2393-2405, 2001.
- [11] N. K. Ghosh, K. P. Jagannathan und D. N. Ghosh, „Oxidation of magnesia–,“ *Interceram*, pp. 196-202, 2001.
- [12] P. A. Ciullo, Industrial Minerals and their uses, United States of America: Noyes Publication, 1996.
- [13] M. Okrusch und S. Matthes, Mineralogie eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, Springer Verlag, 2014.
- [14] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh und M. C. Nichols, Handbook of Mineralogy, USA: Mineral Society of America.

- [15] D. Wang, L. Yi, B. Huang und C. Liu, „High-temperature dehydration of talc: a kinetics study using in situ X-ray powder diffraction,“ in *Phase Transitions*, 2015, pp. 560-566.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phasenverteilung im System mit B_2O_3 als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff	9
Abbildung 2: Phasenverteilung im System mit Borosilikatglas als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff.....	9
Abbildung 3: Phasenverteilung im System mit Mikrosilika als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff	9
Abbildung 4: Phasenverteilung im System mit Talk als Additiv a) ohne Stickstoff b) mit Stickstoff	9
Abbildung 5: Phasenverteilung mit B_4C als Additiv in Gegenwart von Stickstoff	10
Abbildung 6: Predominance Area Diagramm im System Mg-B-N-C-O bei a) $1500^\circ C$ b) $1600^\circ C$	10
Abbildung 7: Predominance Area Diagramm im System Mg-B-Si-N-C-O bei a) $1500^\circ C$ b) $1600^\circ C$	11
Abbildung 8: Predominance Area Diagramm im System Mg-Si-N-C-O bei a) $1500^\circ C$ b) $1600^\circ C$	11
Abbildung 9: Phasenverteilung im System mit MgO und B_2O_3 als Additiv.....	12
Abbildung 10: Phasenverteilung im System mit MgO und B_4C als Additiv	12
Abbildung 11: Phasenverteilung im System mit MgO und Borosilikatglas als Additiv.....	12
Abbildung 12: Phasenverteilung im System mit MgO und Mikrosilika als Additiv	13
Abbildung 13: Phasenverteilung im System mit MgO und Talk als Additiv.....	13
Abbildung 14: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, B_2O_3 als Additiv	15
Abbildung 15: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Borosilikatglas als Additiv	15
Abbildung 16: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Mikrosilika als Additiv.....	16
Abbildung 17: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Talk als Additiv	16
Abbildung 18: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Talk als Additiv bei a) $1400^\circ C$ b) $1500^\circ C$ mit den Phasen 1) $MgSiO_3$ und 2) SiC.....	17
Abbildung 19: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Mikrosilika als Additiv bei a) $1400^\circ C$ b) $1600^\circ C$ mit den Phasen 1) SiO_2 und 2) SiC.....	17
Abbildung 20: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit B_2O_3 als Additiv bei a) $1400^\circ C$ b) $1600^\circ C$ mit den Phasen 1) B_2O_3 , 2) B_4C und 3) BN.....	17

Abbildung 21: Auflichtmikroskopische Ansicht der Proben mit Borosilikatglas als Additiv bei a) 1400°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B ₂ O ₃ und 2) SiC	18
Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit B ₂ O ₃ Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B ₄ C, 2) BN und 3) B ₂ O ₃	18
Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Borosilikatglas Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) B ₂ O ₃ , 2) SiO ₂ und 3) SiC	19
Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Mikrosilika Additiven bei a) 1200°C b) 1600°C mit den Phasen 1) SiO ₂ und 2) SiC	19
Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges einer Probe mit Talk Additiven bei a) 1500°C b) 1200°C mit den Phasen 1) Si ₂ N ₂ O, 2) M ₂ S, 3) SiC und 4) MS	20
Abbildung 26: Lagenrisse der gepressten Zylinder im ungebrannten Zustand	22
Abbildung 27: Bei 1500°C gebrannter Zylinder mit a) B ₂ O ₃ und b) Borosilikatglas als Additiv	23
Abbildung 28: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, additivfreies Referenzprodukt.....	25
Abbildung 29: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Borosilikatglas als Additiv	25
Abbildung 30: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Mikrosilika als Additiv.....	26
Abbildung 31: Vergleich der Phasen bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Talk als Additiv	26
Abbildung 32: Phasen bei 1600°C Brenntemperatur, B ₂ O ₃ als Additiv.....	27
Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer additivfreien Referenzprobe bei 1500°C Brenntemperatur, 1) MgO, 2) Cr- und Fe- haltige Verunreinigungen, 3) Spinell und 4) MgO	28
Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer additivfreien Referenzprobe bei 1600°C Brenntemperatur; 1) Ca- und S- haltige Verunreinigung, 2) Spinell und 3) MgO	28
Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit B ₂ O ₃ als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) MgO und 2) M ₃ B	29
Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit B ₂ O ₃ als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) M ₃ B, 2) MgO und 3) B ₂ O ₃	29
Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Talk als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M ₂ S und 3) Mischphase	30

Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Talk als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M_2S und 3) CMS30

Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Borosilikatglas als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) B_4C , 2) MgO, 3) M_2S und 4) CMS31

Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Borosilikatglas als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) M_2S , 2) MgO und 3) M_3B 31

Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Mikrosilika als Additiv bei 1500°C Brenntemperatur; 1) SiC, 2) M_2S , 3) MgO und 4) CMS32

Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung des Gefüges a) in der Mitte b) am Rand einer Probe mit Mikrosilika als Additiv bei 1600°C Brenntemperatur; 1) MgO, 2) M_2S und 3) SiC32

Abbildung 43: Gegenüberstellung der Zylinder nach dem Oxidationsbeständigkeitsversuch, a) Borosilikatglas als Additiv b) additivfreie Referenzprobe36

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Karbidbildungstemperaturen im vereinfachten System der Vorversuche.....	8
Tabelle 2: Mischrezeptur der Tabletten für die Vorversuche, alle Werte in Masse%	14
Tabelle 3: Rezepturen der hergestellten Zylinder, alle Werte in Masse %	21
Tabelle 4: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Additivs bei 1500°C Brenntemperatur	23
Tabelle 5: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Additivs bei 1600°C Brenntemperatur	23
Tabelle 6: Reaktionsgleichungen zur Karbidbildung sowie deren Temperaturen	33
Tabelle 7: Gegenüberstellung der Phasenbildungen in Abhängigkeit der Temperatur mit den mittels FactSage (Equilib) berechneten Ergebnissen	33
Tabelle 8: Gegenüberstellung der Phasenbildungen in Abhängigkeit der Temperatur mit den mittels FactSage (Predom) berechneten Ergebnissen.....	34
Tabelle 9: Gemittelte physikalische Eigenschaften der Zylinder	35

10 Formelverzeichnis

Formel 1: Direkte Oxidation des Kohlenstoffes [5]	5
Formel 2: Bildung des gasförmigen Mg als Mechanismus der indirekten Oxidation des Kohlenstoffes [5]	5
Formel 3: Bildung des sekundären MgO als Mechanismus der indirekten Oxidation [5]	5
Formel 4: Al_2O_3 Bildung durch Reaktion des Al mit Sauerstoff [9]	6
Formel 5: Al_4C_3 Bildung bei Temperaturen über 660°C durch Reaktion des flüssigen Al mit Kohlenstoff [9]	6
Formel 6: Al_2O_3 Bildung durch Reaktion des Al_4C_3 mit Kohlenmonoxid [9]	6
Formel 7: Magnesiaspinell Bildung durch Reaktion des Al_2O_3 mit MgO [9]	6
Formel 8: Bildung des SiC durch Si und Kohlenstoff [9]	6
Formel 9: SiO_2 Bildung durch Reaktion des SiC [9]	6
Formel 10: Forsterit Bildung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit [9]	7
Formel 11: Bildung des Aluminiumhydrat durch Reaktion des Al_4C_3 mit H_2O [9]	7
Formel 12: Bildung von B_2O_3 durch Reaktion des B_4C mit Kohlenmonoxid [9]	7
Formel 13: Bildung des tief schmelzenden M_3B [9]	7
Formel 14: Reaktion des metallischen Si mit Kohlenstoff	8
Formel 15: Forsterit Bildung durch Talk Zugabe	8
Formel 16: Borkarbidbildung durch Reaktion des Boroxid mit Kohlenstoff	8
Formel 17: Karbidbildungen des Borosilikatglases	8

11 Anhang

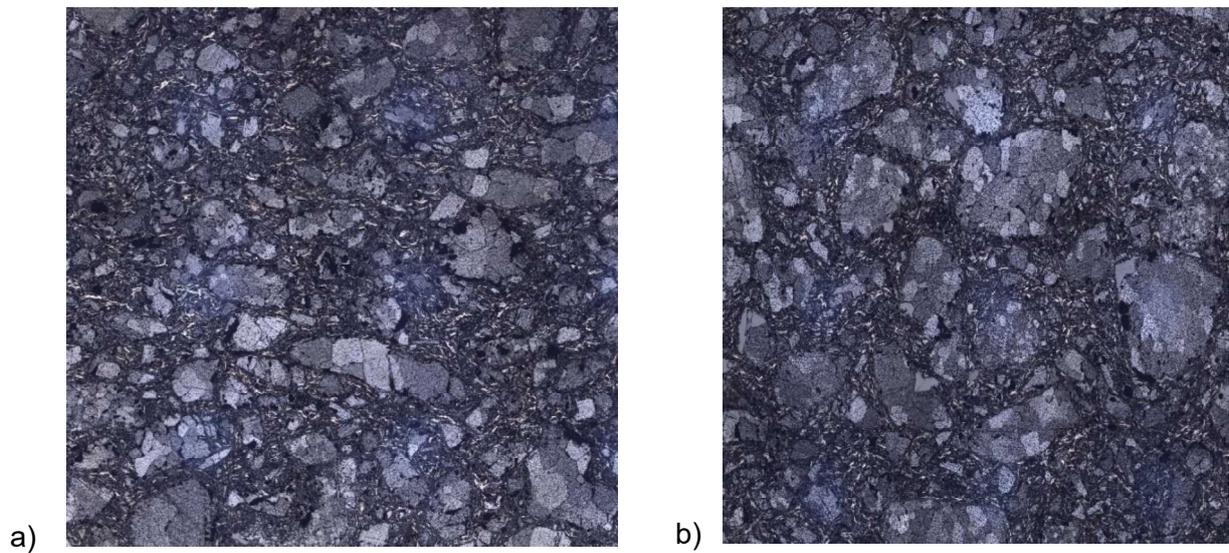


Abbildung A- 1: Gegenüberstellung der Gefüge im Auflichtmikroskop bei 1500°C a) am Rand b) in der Mitte der Probe, Borosilikatglas als Additiv

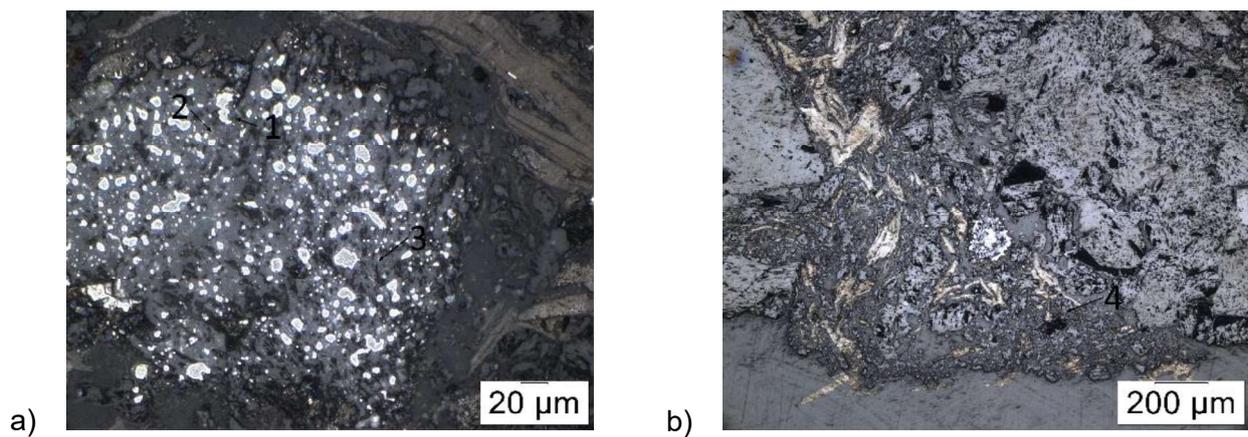


Abbildung A- 2: Auflichtmikroskopische Ansicht der Zylinder mit 1500°C Brenntemperatur, Borosilikatglas als Additiv a) in der Mitte b) am Rand der Probe mit den Phasen 1) B_4C 2) MgO 3) M_2S und 4) CMS

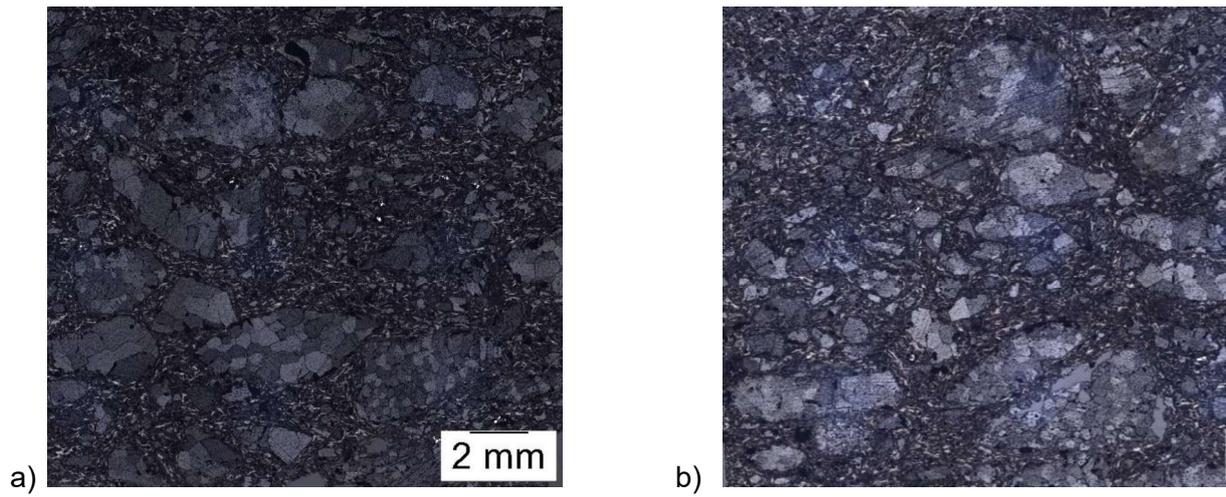


Abbildung A- 3: Gegenüberstellung der Gefüge im Auflichtmikroskop bei 1600°C a) in der Mitte
b) am Rand der Probe, Borosilikatglas als Additiv

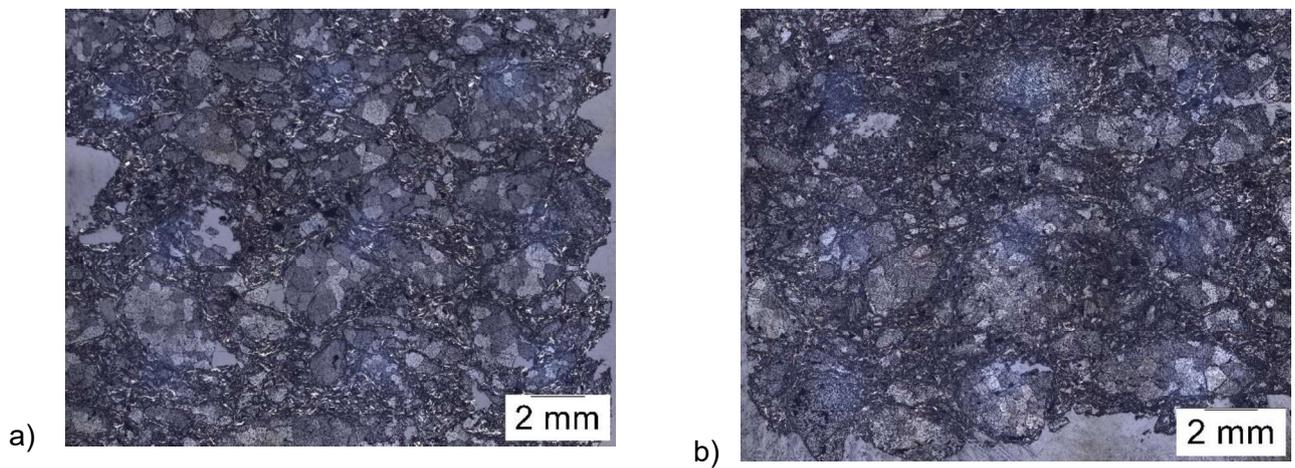


Abbildung A- 4: Gegenüberstellung der Gefüge im Auflichtmikroskop bei 1600°C a) in der Mitte
b) am Rand der Probe, Mikrosilika als Additiv

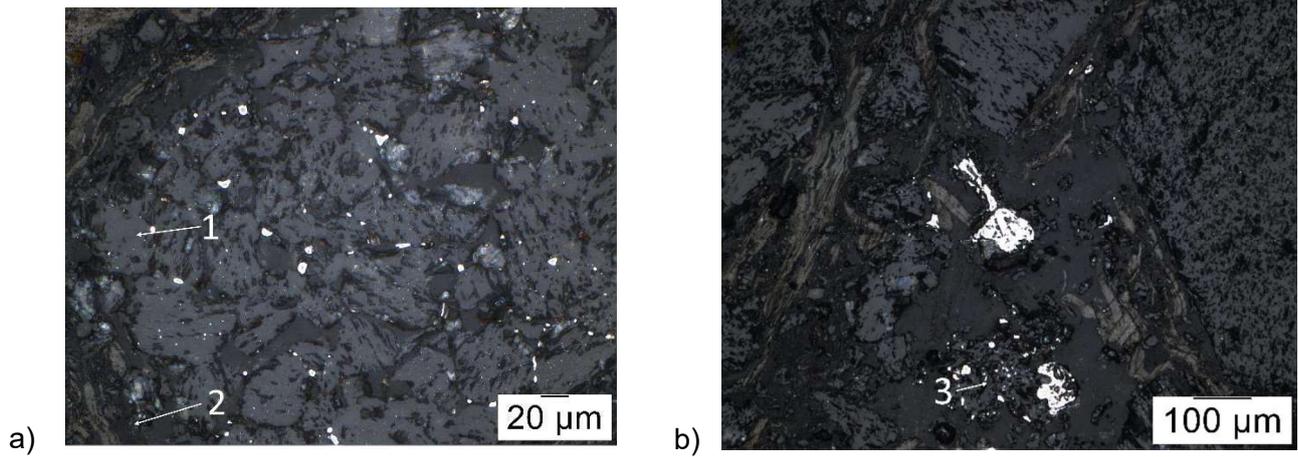


Abbildung A- 5: Auflichtmikroskopische Ansicht der Zylinder mit 1600°C Brenntemperatur, Mikrosilika als Additiv a) in der Mitte b) am Rand der Probe mit den Phasen 1) MgO 2) M_2S und 3) SiC

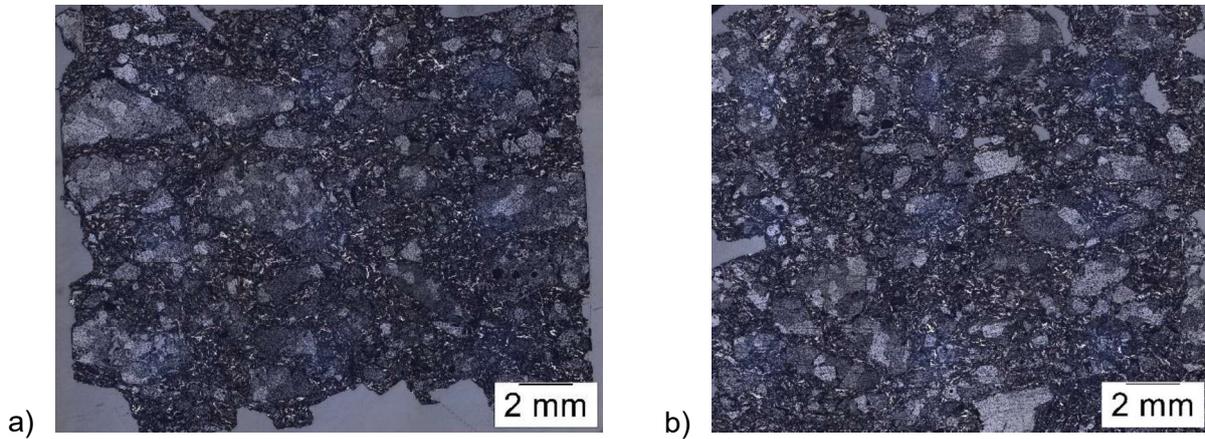


Abbildung A- 6: Gegenüberstellung der Gefüge im Auflichtmikroskop bei 1600°C a) in der Mitte b) am Rand der Probe, additivfreie Referenzprobe

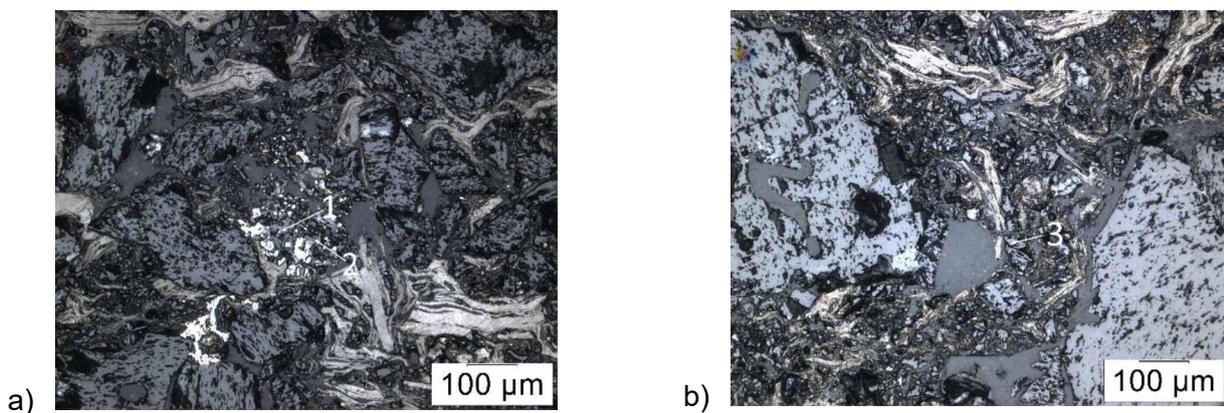


Abbildung A- 7: Auflichtmikroskopische Ansicht der Zylinder mit 1600°C Brenntemperatur, additivfreie Referenzprobe a) in der Mitte b) am Rand der Probe mit 1) Verunreinigungen, 2) Spinell und 3) MgO

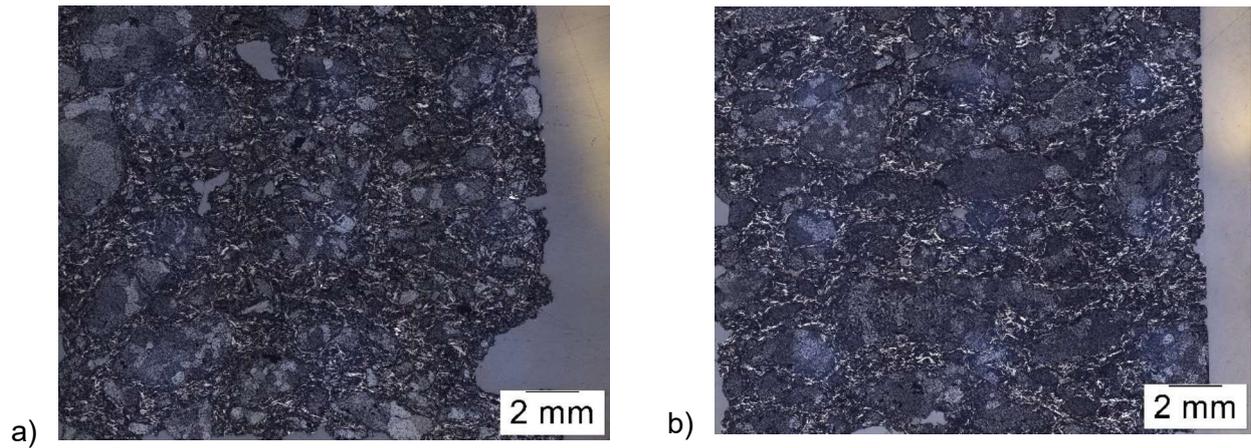


Abbildung A- 8: Gegenüberstellung der Gefüge im Auflichtmikroskop bei 1600°C a) in der Mitte b) am Rand der Probe, Talk als Additiv

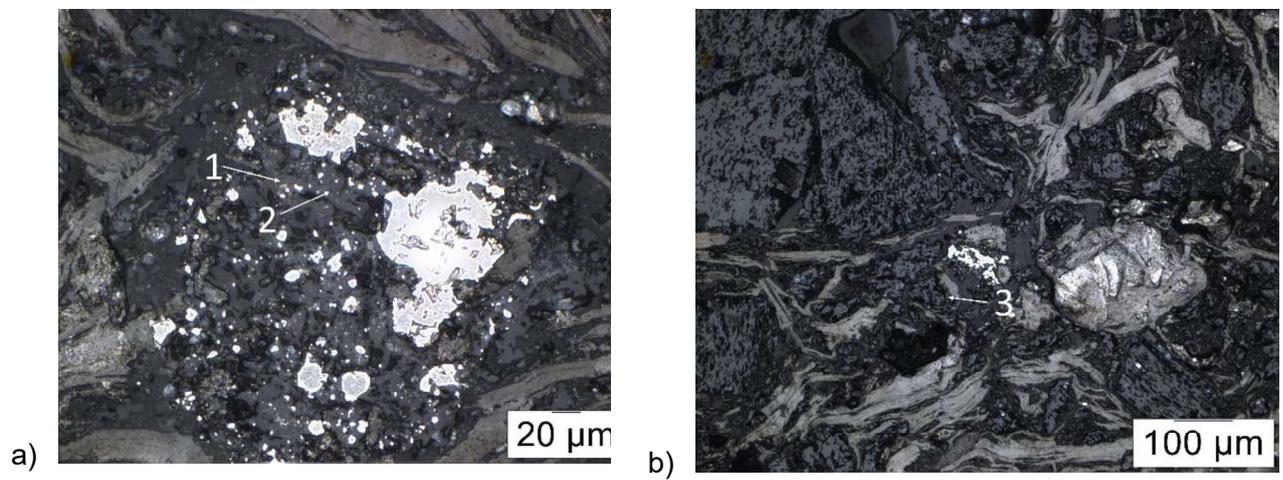


Abbildung A- 9: Auflichtmikroskopische Ansicht der Zylinder mit 1500°C Brenntemperatur, Talk als Additiv a) in der Mitte b) am Rand der Probe mit den Phasen 1) MgO 2) M_2S und 3) Mischphase

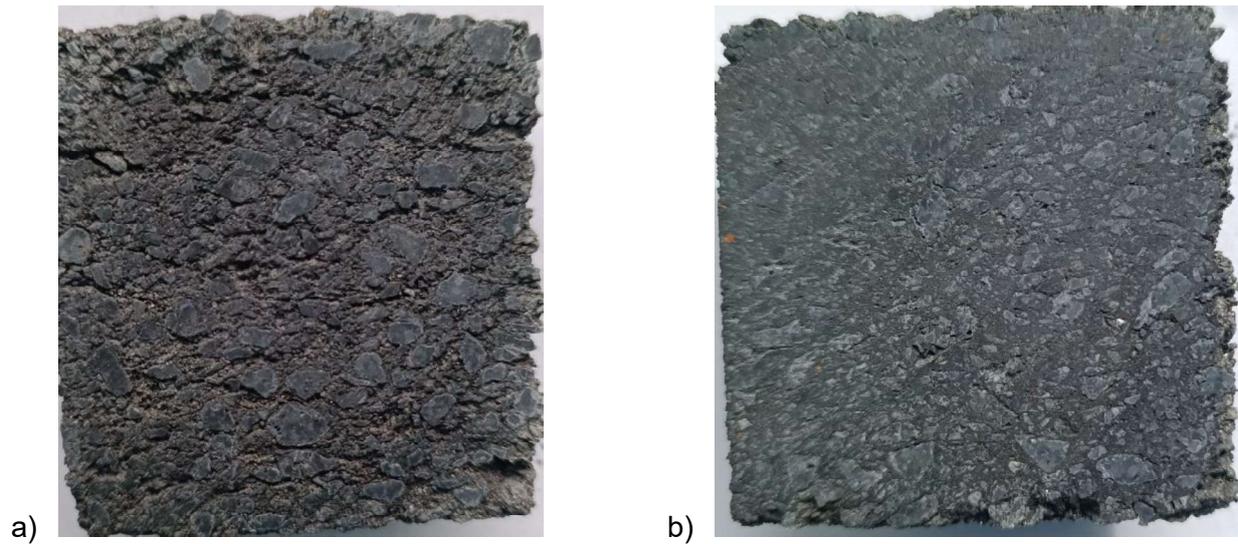


Abbildung A- 10: Gegenüberstellung der Querschnittsflächen einer Probe mit a) B_2O_3 b) Borosilikatglas als Additiv bei $1600^\circ C$ Brenntemperatur

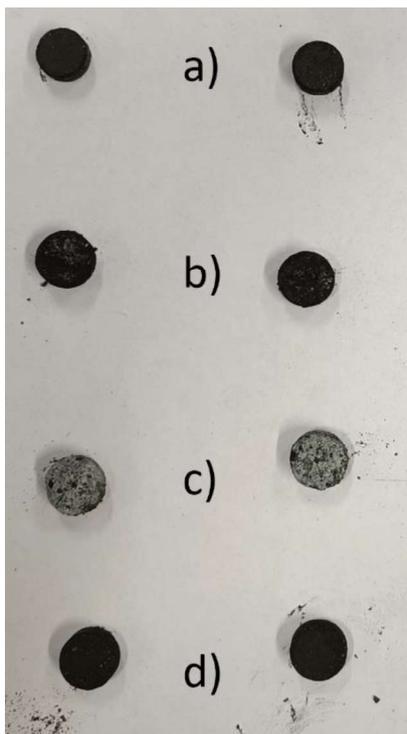


Abbildung A- 11: Bei $1500^\circ C$ gebrannte Tabletten der Vorversuche mit den Additiven a) Mikrosilika b) Talk c) B_2O_3 und d) Borosilikatglas



Abbildung A- 12: „ball in hand“ Test der Mischung mit B₂O₃ als Additiv