

**Untersuchungen zum Verschleiß hochtonerdehaltiger  
Feuerfestmaterialien für die Pfannenmetallurgie im  
Stahlwerksbetrieb**

der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Roman Borovikov

geboren am 04.04.1973 in Donezk (Ukraine)

Freiberg, den 07.04.2002



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt in erster Linie dem Betreuer dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr.–Ing. habil. Dieter Janke, für die Förderung und die wissenschaftliche Betreuung.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. –Ing. habil. Univ.-Prof. Klaus Koch und Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris für die Übernahme der weiteren Gutachten bedanken.

Zu großem Dank bin ich meinen Kollegen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie und am Institut für Silikattechnik verpflichtet. Ohne ihre Hilfs- und Einsatzbereitschaft wäre eine Verwirklichung dieser Arbeit nicht denkbar gewesen.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.–Ing. habil. Gerd Neuhof (Institut für Eisen- und Stahltechnologie), Dr.–Ing. Harald Seifert (Institut für Silikattechnik) und Dr.-Ing. Ulrich Hänel (Institut für Automatisierungstechnik) für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, die förderliche Kritik und die Diskussionen, die wesentlich zur Realisierung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dipl.-Ing. Hans-Ulrich Schmidt, Dipl.-Ing. Bernd Philipp und Dipl.-Ing. Herbert Schindler (EKO Stahl GmbH) gilt mein herzlicher Dank für die Kooperation und Mithilfe bei der Zusammenstellung und Selektion der Betriebsdaten zu den Pfannenreisen.

Besonderen Dank schulde ich auch meiner gesamten Familie und vor allem meinen Eltern Valentina P., Gennadiy F. Borovikov und meiner Frau Lydmilla Borovikova, die mich auf meinem Weg unterstützt und motiviert haben.



## Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

Zeichen	Erläuterung	Dimension
$A$	Präexponentialfaktor	
$a$	Regressionskoeffizient	
$\bar{a}$	Mittelwert von $a$	
$B$	Basizität	
$b$	Fliesskoeffizient des Feuerfestmaterials in Gl. (8)	
$b$	Regressionskoeffizient in Gl. (14)	
$\bar{b}$	Mittelwert von $b$	
$CaO_{Sät}$	CaO-Sättigung in Gl. (4)	
$CaO_{Sät}^*$	CaO-Sättigung in Gl. (2)	
$CaO_{Sät}^{**}$	CaO-Sättigung in Gl. (3)	
$C_v$	Konzentration des Materials im Volumen	[Mol/cm <sup>3</sup> ]
$E$	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
$E$	Elastizitätsmodul	[N/mm <sup>2</sup> ]
$l$	Infiltrationstiefe	[m]
$l_o$	Probenkörperlänge bei der Bezugstemperatur $T_0$	[mm]
$\Delta l$	Längenänderung des Probekörpers bei Temperaturänderung $\Delta T$	[mm]
$\Delta l_B$	Korrektur der Längenänderung aus dem Blindversuch	[mm]
$\Delta l_M$	Meßwert bei bekannter Dehnung	[mm]
$\Delta l_Q$	Dehnung der Haltevorrichtung	[mm]
$l_T$	Probenkörperlänge bei der Meßtemperatur $T$	[mm]
$M_{CA6}$	gebildete CA6-Menge	[%]
$\Delta p$	Druckdifferenz, die dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeit in der Kapillare bei Gleichgewichtsbedingungen entspricht	[Pa]
$R$	Gaskonstante	[J/mol K]
$r$	Porenradius	[m]
$r_{(I)}$	Ionenradius von Element I	[Å]
$r_P$	Kapillarradius im Festkörper	[mm]
$r_{xy}$	Korrelationskoeffizient	
$S$	CaO-Sättigungsgrad	
$s_y^2$	Streuung	

$T$	Temperatur in Gl. (7)	[K]
$T$	Temperatur an der Oberfläche des Prüfkörpers in Gl. (9)	[K]
$T$	Meßtemperatur in Gl. (10)	[°C]
$t$	Haltezeit bei Brenntemperatur	[h]
$T_a$	Temperatur an der Oberfläche des FF-Körpers	[°C]
$T_{\text{auß}}$	Temperatur am äußeren Tiegelrand	[°C]
$T_E$	Erweichungstemperatur	[°C]
$T_F$	Fliesstemperatur	[°C]
$T_H$	Halbkugeltemperatur	[°C]
$T_i$	Temperatur im Inneren des FF-Körpers	[°C]
$T_0$	Bezugs- bzw. Anfangstemperatur	[°C]
$T_{\text{Stahl}}$	Stahltemperatur im Tiegel	[°C]
$T_z$	Temperatur in der Mitte des Prüfkörpers	[K]
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	[°C]
$V$	Volumen	[cm <sup>3</sup> ]
$x$	Chargennummer	
$x_i$	Stichprobenwert	
$\bar{x}$	Mittelwert von $x$	
$y$	Restwandstärke	[mm]
$y_i$	Stichprobenwert	
$\bar{y}$	Mittelwert von $y$	
$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient	[K <sup>-1</sup> ]
$\gamma_2$	Oberflächenenergie der Schlacke	[mN/m]
$\eta$	dynamische Schlackenviskosität	[Pa•s]
$\theta$	Benetzungswinkel	[Grad]
$\mu$	Poissonsche Konstante	
$v$	Infiltrationsgeschwindigkeit	[m/s]
$\sigma$	Oberflächenspannung Flüssigkeit/Atmosphäre	[N/m]
$\sigma_{\text{max}}$	Maximale Spannung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_y$	Spannung in y-Richtung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_z$	Spannung in z-Richtung	[N/mm <sup>2</sup> ]
$v$	Bildungsgeschwindigkeit von CA6 in Gl. (1)	[%/h]
$\varphi$	Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper	[Grad]

### **Kurzzeichen für chemische Verbindungen**

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
AH <sub>3</sub>	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
C	CaO
CA	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
CA2	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
CA6	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
CAH <sub>10</sub>	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C12A7	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
C <sub>2</sub> AH <sub>6</sub>	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
C2AS	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
CAS2	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
C2S	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
C3S	$\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
MA	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
MeO <sub>ss</sub>	Feste Lösung (solid solution)

### **Abkürzungen**

Abb.	Abbildung
ABS SI FREI	allgemeine Baustähle Si-frei
ABS SI LEGIERT	allgemeine Baustähle
C GÜTEN	kohlenstoffhaltige Stähle
HSB SI LEGIERT	höherfeste Baustähle (Si-legiert)
Mol %	molarer Anteil in %
NORMALGÜTE	niedriglegierte Stähle
Seg.	Segment
s/w	schwarz/weiss
ULC SI FREI	IF Stähle
ULC SI LEGIERT	IF Stähle (Si-legiert)
Vol %	Volumenanteil in %
WU SI FREI	weiche unlegierte Stähle
z. T.	zum Teil
%	Massengehalt in %



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabe und Ziel der Arbeit .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Kenntnis.....</b>	<b>5</b>
	2.1 Entwicklung der Zustellung von Stahlpfannen in der Sekundärmetallurgie....	5
	2.2 Rohstoffe für hochtonerdehaltige Massen mit Spinellzusatz ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ).....	6
	2.3 Entwicklung der Matrix im System $Al_2O_3$ - $MgO$ - $CaO$ .....	10
	2.4 Gefügebildungsvorgänge hydraulisch gebundener hochtonerdehaltiger feuerfester Gießmassen.....	11
	2.5 Zustellkonzept und Verschleißvorgänge.....	17
	2.6 Reaktionen zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke.....	22
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>27</b>
	3.1 Untersuchungen der Eigenschaften von Pfannenschlacken.....	28
	3.1.1 Kennzeichnung der Schlacken im Betrieb .....	28
	3.1.2 Schmelzverhalten .....	32
	3.1.3 Viskosität.....	34
	3.1.4 Infiltration.....	36
	3.2 Verschleißuntersuchungen an Feuerfestmaterial für Pfannenzustellungen....	39
	3.2.1 Schlackenresistenz konventioneller und hochtonerdehaltiger Feuerfestmaterialien .....	39
	3.2.2 Schlackenresistenz der hochtonerdehaltigen Gießmasse .....	50
	3.2.3 Angriff der Brennschlacke auf die hochtonerdehaltige Gießmasse .....	58
	3.2.4 REM-Untersuchung der hochtonerdehaltigen Gießmasse nach der Verschlackung.....	63
	3.3 Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des hochtonerdehaltigen Materials.....	74
	3.3.1 Temperaturwechselbeständigkeit.....	74

3.3.2	Längenänderung unter Wärmeeinwirkung.....	80
3.3.3	Porengrößenverteilung verschiedener Zonen im Ausbruchmaterial.....	84
3.3.4	Visuelle Beurteilung sowie Röntgenanalyse und REM-Untersuchung des Pfannenausbruchmaterials.....	89
<b>3.4</b>	<b>Berechnung der Restwandstärke in der Stahlpfanne.....</b>	<b>111</b>
<b>4</b>	<b>Schlußteil.....</b>	<b>117</b>
4.1	Beurteilung der Untersuchungsergebnisse.....	117
4.2	Empfehlungen zur Steigerung der Pfannenhaltbarkeit.....	120
4.3	Zusammenfassung.....	121
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>122</b>

## 1 Aufgabe und Ziel der Arbeit

Die feuerfeste Zustellung von Stahlpfannen war anfangs noch im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß Sandmassen (Klebsand) oder geformte und gebrannte Tonsand-Pfannensteine verwendet wurden. In zunehmendem Maße werden jedoch in den letzten Jahren, bedingt durch technologische Entwicklungen in der Pfannenmetallurgie, ungeformte Massen als feuerfeste Materialien eingesetzt, die sich nach der Zustellung zu Betonen oder betonähnlichen Werkstoffen verfestigen und erst im Einsatz ihre technologischen Eigenschaften entwickeln.

Feuerfeste Massen gehören zu der Generation von Werkstoffen, die für den Einsatz in der Stahlerzeugung in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen haben. Eine von mehreren feuerfesten Massen ist die hochtonerdehaltige Masse mit einem Spinellzusatz.

In letzter Zeit wurde eine ganze Reihe von Untersuchungen an hochtonerdehaltigen Systemen durchgeführt. Das Verhalten und die Veränderungen der hochtonerdehaltigen Massen in Abhängigkeit von bestimmten Parametern wie chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacke, physikalische Eigenschaften des Feuerfestmaterials nach der Schlackeninfiltration und Temperatureinwirkung unterscheiden sich von einander und sind nicht für alle Fälle anwendbar. Die vorliegende Arbeit hat die Zielsetzungen,

- den allgemeinen Verschleißmechanismus einer feuerfesten hochtonerdehaltigen Gießmasse zu erforschen,
- neue Erkenntnisse über die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Gießmasse im Einsatz zu sammeln und
- die hochtonerdehaltige feuerfeste Gießmasse als Verschleißfutter für Stahlpfannen unter den Betriebsbedingungen der EKO Stahl GmbH, Eisenhüttenstadt, zu erproben.

Die hochtonerdehaltigen Massen und Steine mit einem Spinellzusatz aus dem System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der sich „in-situ“ bildenden Bindematrix „CaO•6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ als Feuerfestmaterial sollten in Stahlpfannen der EKO Stahl GmbH untersucht und die Optimierungsmöglichkeiten der feuerfesten Massen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen dargelegt werden. Desweiteren sollten die Voraussetzungen für die Nutzung der gewonnenen Erkenntnisse bei der technischen Anwendung geschaffen werden.

Dabei müssen die wirtschaftliche Aspekte wie das Preis–Haltbarkeits-Verhältnis, längere Aufheizdauer, Einsatzmöglichkeit in hoch beanspruchten Zonen, technologische Bedingungen der Reparaturzyklen und Temperaturregime berücksichtigt und angepasst werden.

Die Erfassung der aktuellen Kenndaten bezüglich der grundlegenden Eigenschaften erfolgte mit Hilfe einer umfassenden Literaturstudie.

Die physikalischen Eigenschaften des Materials wurden durch labortechnische Versuche im Institut für Silikatechnik erfasst. Die chemische Resistenz gegen flüssigen Schlacken wurde im Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg mit feuerfesttypischen Methoden untersucht.

Zusätzlich ist vorgesehen, ein Programm zur Vorhersage der Zustellungshaltbarkeit zu erarbeiten, welches einen Überblick des aktuellen Ausmauerungszustandes und eine Vorhersage der zu erwartenden Restwandstärke nach bestimmten Chargenzahlen und eine Optimierung der Einsatzplanung von Pfannen im Stahlwerk ermöglicht.

## 2 Stand der Kenntnis

### 2.1 Entwicklung der Zustellung von Stahlpfannen in der Sekundärmetallurgie

Unter Pfannen- oder Sekundärmetallurgie wird heute die prozeßtechnische Behandlung von Stahlschmelzen im Anschluß an den Konverter- oder Elektroofenabstich bishin zur Erstarrung in der Kokille verstanden.

Nachdem ein großer Teil der Stahlbehandlung wie Entkohlung, Entschwefelung, Legieren und Entgasen aus den Primärgefäßen wie Konverter und Elektrolichtbogenofen in die Stahlpfannen verlegt worden ist, haben sich die Anforderungen an das Feuerfestmaterial stark verändert. Dies betrifft einerseits die hohe Arbeitstemperatur und andererseits spezielle Legierungszugaben und Schlackenbehandlungen. Die frühere Stahlbehandlung in sauer zugestellten Pfannen gestattete es nicht, die heutigen Qualitätsanforderungen an bestimmte Stahlsorten, vor allem mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, zu erfüllen. Pechgebundene Dolomit- sowie Periklassteine werden zunehmend im Stahlbadbereich durch hochwertige hochtonerdehaltige Gießmassen ersetzt, wie es in der **Abbildung 2.1** zu sehen ist.

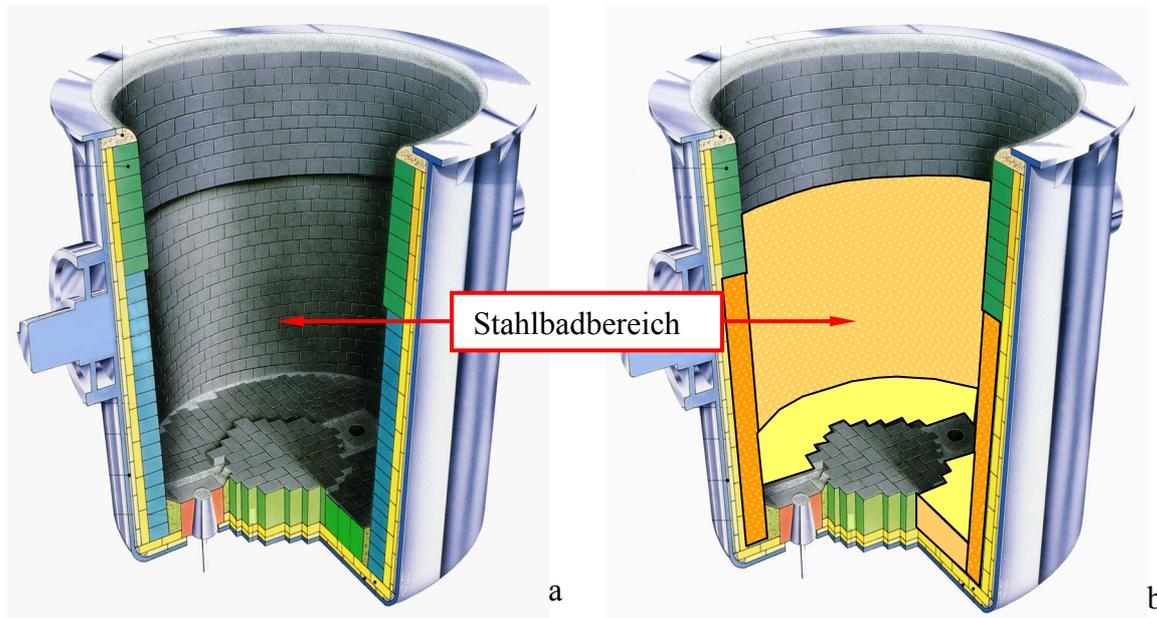


Abbildung 2.1 Konventionelles (a) und kombiniertes (b) Zustellkonzept der Pfannenauskleidung

Besondere Betriebsbedingungen und Stahlerzeugungsprogramme erfordern grundsätzlich den Einsatz hochwertiger Feuerfestprodukte. Für die feuerfeste Auskleidung ist zur Zeit eine ausgewogene Zustellung der Schlacken-, Stahlbad-, Boden- und Wandaufprallbereiche mit geformten und/oder ungeformten feuerfesten Materialien auf der Basis Periklas, Periklas-Kohlenstoff und Korund wirtschaftlich am günstigsten [1]. In der Schlackenzone werden Periklas-Kohlenstoffsteine, im Stahlbad und im Bodenbereich Periklas- oder Dolomitsteine sowie hochtonerdehaltige Gießmassen eingesetzt. Der Bodenaufprallbereich wird mit den hochwertigen Periklassteinen zugestellt.

Für zukünftige Anwendungen werden hochtonerdehaltige Materialien als monolitische Auskleidung von Gefäßen bei der Stahlerzeugung zunehmend an Bedeutung gewinnen, weil sich die zahlreiche Vorteile bei der Zustellung im Vergleich zu konventionellen Steinzustellungen ergeben [2, 3]. Zu den wichtigen Vorteilen gehören kürzere Zustellzeiten, längere Pfannenverfügbarkeit durch hohe Haltbarkeit, Möglichkeit zum Relining, geringer Personalaufwand, Verringerung der Anzahl der einsatzbereiten Pfannen, Reduzierung der spezifischen Feuerfestverbrauchskosten, Herstellung der Stahlsorten mit sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten und Verbesserung des Reinheitsgrades des Stahls. Zu den Nachteilen gehören längere Trocknungs- und Aufheizzeiten, Materialempfindlichkeit gegenüber den Temperaturwechselbelastungen, Veränderung der logistischen Wege von Pfannen, Verschleiß in der Schlackenzone nur in einem engen Bereich und Notwendigkeit von Zusatzausrüstungen.

### **2.2 Rohstoffe für hochtonerdehaltige Massen mit Spinellzusatz ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Korund in unterschiedlicher Korngröße wird als technische Tonerde in feuerfesten Massen zugesetzt. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Tonerden bzw. Korund dienen vorzugsweise Bauxite, da sie den höchsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufweisen. Bauxite bestehen aus Aquafoxiden und Oxiden des Aluminiums, Eisens und Siliciums.

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geht oberhalb  $2050\text{ °C}$  in die Schmelze über [4]. Auf Grund des hohen Schmelzpunktes und der hohen Feuerfestigkeit ist Korund als Feuerfestmaterial einsetzbar. Tonerdereiche Materialien werden z. T. unter Verwendung von Schmelzkorund und Sinterkorund hergestellt.

Der Aufschluß des Bauxits und die Verarbeitung auf Tonerde kann nach verschiedenen Methoden erfolgen wie Bayer-Prozeß, pyrogene alkalische Aufschluß mit Kalk und im Lichtbogenofen.

Der  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell muss synthetisch hergestellt werden [5]. Die wesentlichen Herstellungsverfahren führen zu den Formen Schmelzspinell, Sinterspinell oder kalzinierter Spinell [6]. Der Spinell kann in einem stöchiometrischen  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis oder mit  $\text{MgO}$ - bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß hergestellt werden. Es erfolgt lediglich eine überstöchiometrische Zugabe des entsprechenden Oxides.

In den Arbeiten von T. J. Carbone [7] und P. Bartha [8] ist eine Übersicht über die Charakterisierung und Eigenschaften der verschiedenen Spinellrohstoffe wiedergegeben. Die spinellhaltigen Feuerfestprodukte haben einen neutralen Charakter. Der Spinell stellt die Bindephase für die Körnung dar. Hervorzuheben ist, daß bei spinellbildenden Massen auch die Bindephase bzw. Bindematrix selbst hochfeuerfest ist. Bei vielen anders aufgebauten Feuerfestprodukten liegt die Feuerfestigkeit der Bindephase oft erheblich niedriger als die der verwendeten Gerüststoffe.

Im System  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  tritt der  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinell als einzige chemische Verbindung mit einem kongruenten Schmelzpunkt von  $2135^\circ\text{C}$  auf, **Abbildung 2.2**. Die Temperatur des am niedrigsten schmelzenden Eutektikums liegt bei  $1925^\circ\text{C}$ .

Maßgeblich beeinflusst wird die Spinellbildung durch die Feinheit der Reaktionspartner sowie durch die Anwesenheit von Begleitoxiden, die eine destabilisierende Wirkung auf die Gitter ausüben und somit die Diffusionsfähigkeit der Ionen bzw. der Spinellbildung erhöhen. Wird der Gehalt an Begleitoxiden zu hoch, so laufen Reaktionen zwischen den Begleitoxiden und Magnesia oder Korund ab, da deren Aktivierungsenergien niedriger als die der Spinellbildung liegen.

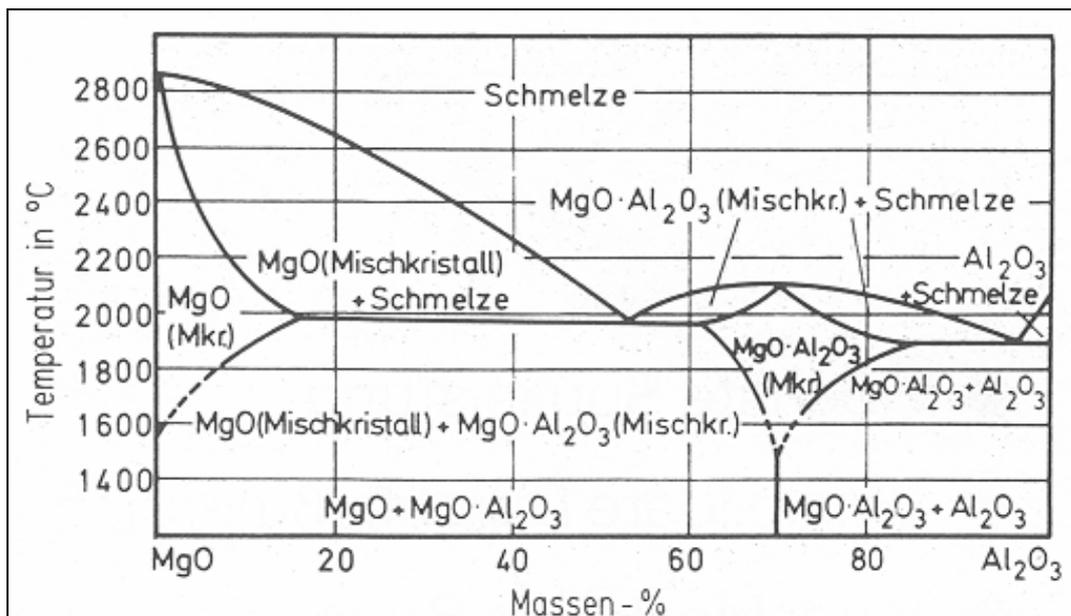


Abbildung 2.2 Das Zweistoffsystem  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]

Für die Herstellung von hochtonerdehaltigen feuerfesten Gießmassen sind verschiedene Zuschläge, Bindemittel und reaktive Stoffe notwendig.

Als Zuschläge in geeigneter Kornzusammensetzung werden zur Herstellung von hochtonerdehaltigen feuerfesten Gießmassen verschiedene technische Korunde verwendet. Hierzu gehören Schmelzkorund in der Form des Edel- bzw. Weißkorunds, Tabulartonerde oder Hohlkugelkorund. Die Zusammensetzungen und die Eigenschaften dieser Korundtypen sind detailliert in der Literatur beschrieben [10].

Als Bindemittel werden verschiedene Stoffe eingesetzt, die meistens mit Wasser reagieren. Letztlich ergibt sich aus den Körnungen und dem Bindemittel eine Arbeitsmasse mit einer Verarbeitungskonsistenz. Das Bindemittel muß an Luft selbständig erhärten oder in Kombination mit feinstteiligen Komponenten zur Verfestigung führen.

Im zur Untersuchung vorliegenden Feuerfestmaterial dient als Bindemittel ein Calciumaluminat-Zement, weshalb dieses Bindemittel ausführlicher erläutert werden soll. Die Calciumaluminat-Zemente sind hydraulische Bindemittel, die aus Verbindungen auf der Basis von  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen. Geringe Mengen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{TiO}_2$  gelten als Verunreinigungen. Diese Zemente werden durch Vermahlen entsprechender Klinker hergestellt und erhalten im Wesentlichen Calciummono(CA)- und Calciumdialuminat (CA<sub>2</sub>). Die Verbindung C12A7 ruft ein zu rasches Abbinden hervor und hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von 1455 °C, wodurch die Feuerfestigkeit herabgesetzt wird (**Abbildung 2.3**). Trotzdem findet sich diese Verbindung z. T. in Calciumaluminat-Zementen, um den Abbindeprozess zu steuern.

Als Mikrofüller wird dem Zement sehr oft aktive Tonerde zur Steigerung der Feuerfestigkeit zugesetzt. Dabei bildet sich bei Temperaturen ab 1300 °C die CA<sub>6</sub>-Phase mit einer Schmelztemperatur von 1850 °C, die eine gute Feuerfestigkeit aufweist. Eine verbesserte Feuerfestigkeit kann auch durch den Zusatz von Spinell zum CA-Zement erzielt werden.

Neben dem hohen Schmelzpunkt von 2135 °C besitzt der Spinell im Vergleich zum Korund eine geringere reversible thermische Ausdehnung (**Tabelle 2.1**).

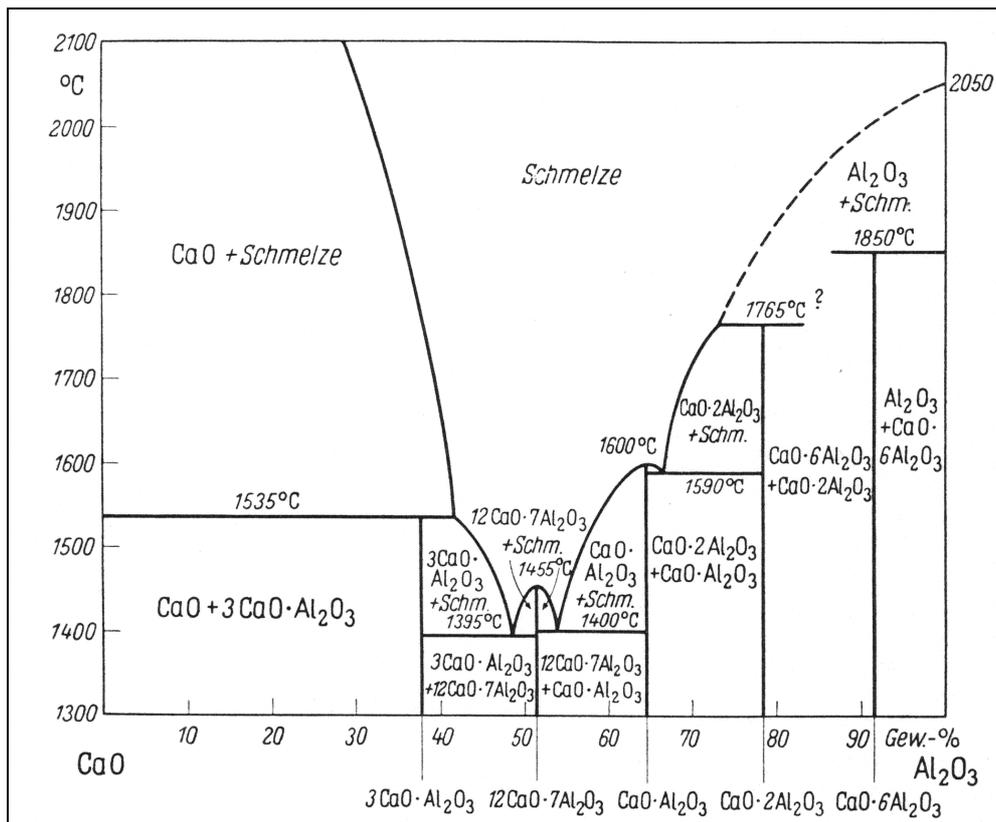


Abbildung 2.3 Zweistoffdiagramm CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]

Tabelle 2.1 Werkstoffeigenschaften des Spinells im Vergleich zum Korund [12, 13]

Parameter	Spinell	Korund
Chemische Zusammensetzung	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schmelzpunkt, °C	2135	2050
Dichte, g/cm <sup>3</sup>	3,6	3,99
Mittlere reversible thermische Ausdehnung, K <sup>-1</sup>	7,6×10 <sup>-6</sup>	8,3×10 <sup>-6</sup>
Wärmeleitfähigkeit(W/m K)		
bei 100 °C	15,07	30,14
bei 1000 °C	5,85	6,28

### 2.3 Entwicklung der Matrix im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Feuerfestmaterials gegenüber Infiltration und Korrosion durch Schlacke und Stahlschmelze ist es notwendig, die Matrix des Feuerfestmaterials zu optimieren. Diese besteht aus feinsten Partikeln ( $\varnothing < 125 \mu\text{m}$ ) und hat eine hohe spezifische Oberfläche. Das heißt, daß die flüssigen Medien durch Infiltration und Korrosion zuerst mit der Matrix des Materials reagieren, weshalb diese für das endgültige Verhalten des Feuerfestmaterials hauptverantwortlich ist.

Die Lösung des Problems kann in einer Matrix mit feinen und mittleren Partikeln gefunden werden, welche eine niedrige Löslichkeit in flüssigen Medien ergibt. Die Matrix wurde im „Instituto de Ceramica y Vidrio (CSIC)“ (Abbildung 2.4) in Spanien entwickelt [14]. Ausgehend vom System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  wurde ein Teilsystem „ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19\text{ss}}$ “ (rotes Dreieck) für die Bindematrix ausgewählt. Die wichtige Gründe für die Auswahl des Systems war eine niedrige Löslichkeit in flüssigen Stahl- und Schlackenschmelzen und eine Feuerfestigkeit von  $1850^\circ\pm 10^\circ\text{C}$  [15].

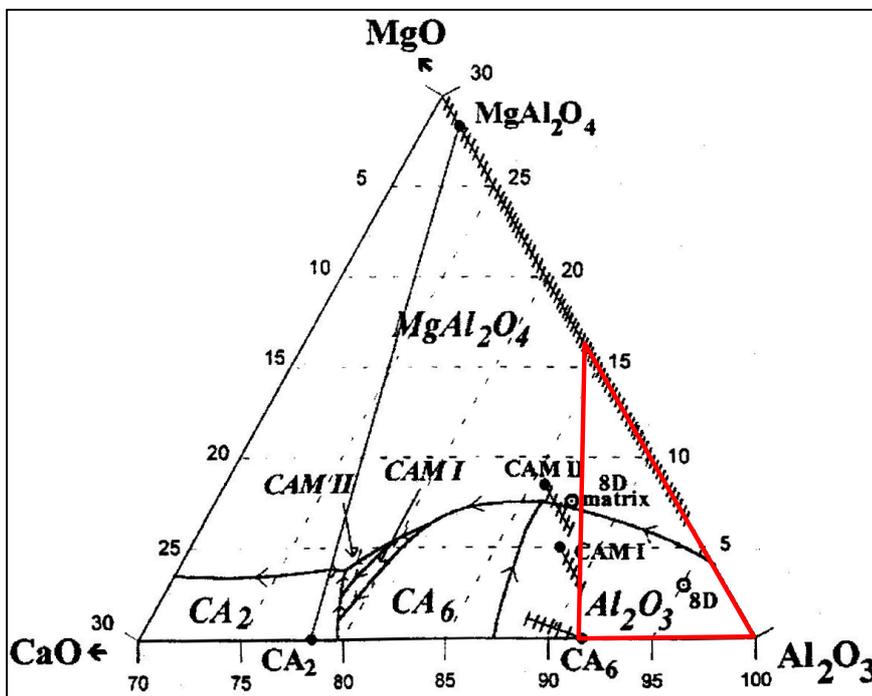


Abbildung 2.4 Teilsystem des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  [16]

## 2.4 Gefügebildungsvorgänge hydraulisch gebundener hochtonerdehaltiger feuerfester Gießmassen

Das Aufheizen einer monolithischen Pfannenzustellung auf der Basis der vorliegenden Gießmasse ist ein komplexer Prozess, der durch unterschiedliche Vorgänge im Feuerfestmaterial gekennzeichnet ist [17, 18]. Die Kenntnisse über die Dehydratationsvorgänge und das thermomechanische Verhalten der Feuerfestmasse bei hohen Temperaturen sind von großer Bedeutung, um Rißbildungen und Abplatzungen zu verhindern und damit die Resistenz gegenüber flüssigen Medien zu verbessern.

In der Literatur wird das Verhalten von Hochtonerde-Feuerbetonen mit einer Calciumaluminat-Zementbildung im Temperaturbereich von 300 bis 900 °C bei der Dehydratation detailliert beschrieben [19]. In diesem Temperaturbereich findet infolge der Dehydratation ein Schwindprozess in der Bindematrix statt, wodurch die Porosität der Bindematrix ansteigt [20, 21]. Außerdem bilden sich zwischen der Bindematrix und dem Zuschlagskorn Mikrorisse [22]. Eine Materialumwandlung von hochtonerdehaltiger Masse mit einer Matrix aus Calciumaluminat-Zement hat Block u. a. beschrieben [23].

Eine schematische Darstellung möglicher Hydratations-, Dehydratations- und Mineralneubildungsvorgänge für einen Hochtonerde-Feuerbeton mit Calciumaluminat-Zementbildung ist in der **Abbildung 2.5** gegeben.

Bei einem technischen Einsatz werden folgende Umwandlungen im Feuerfestmaterial zu beobachten sein:

- Hydratation der Zementbestandteile zu verschiedenen Calcium-Aluminathydraten beim Abbindeprozess
- Abgabe des physikalisch gebundenen Wassers bis 100 °C
- Dehydratation der Hydrate stufenweise im Bereich von 60 bis 350 °C, wobei aktive Oxide zurückbleiben
- Bildung CaO-reicher Aluminate im Temperaturbereich bis 1000 °C
- Umwandlung der Verbindungen zu dem ursprünglichen Zement im Temperaturbereich 1000-1300 °C
- Mit Temperaturerhöhung verstärkt auftretende Reaktionen von CA und CA<sub>2</sub> mit dem reaktiven Tonerdezuschlag zu Calciumhexaaluminat

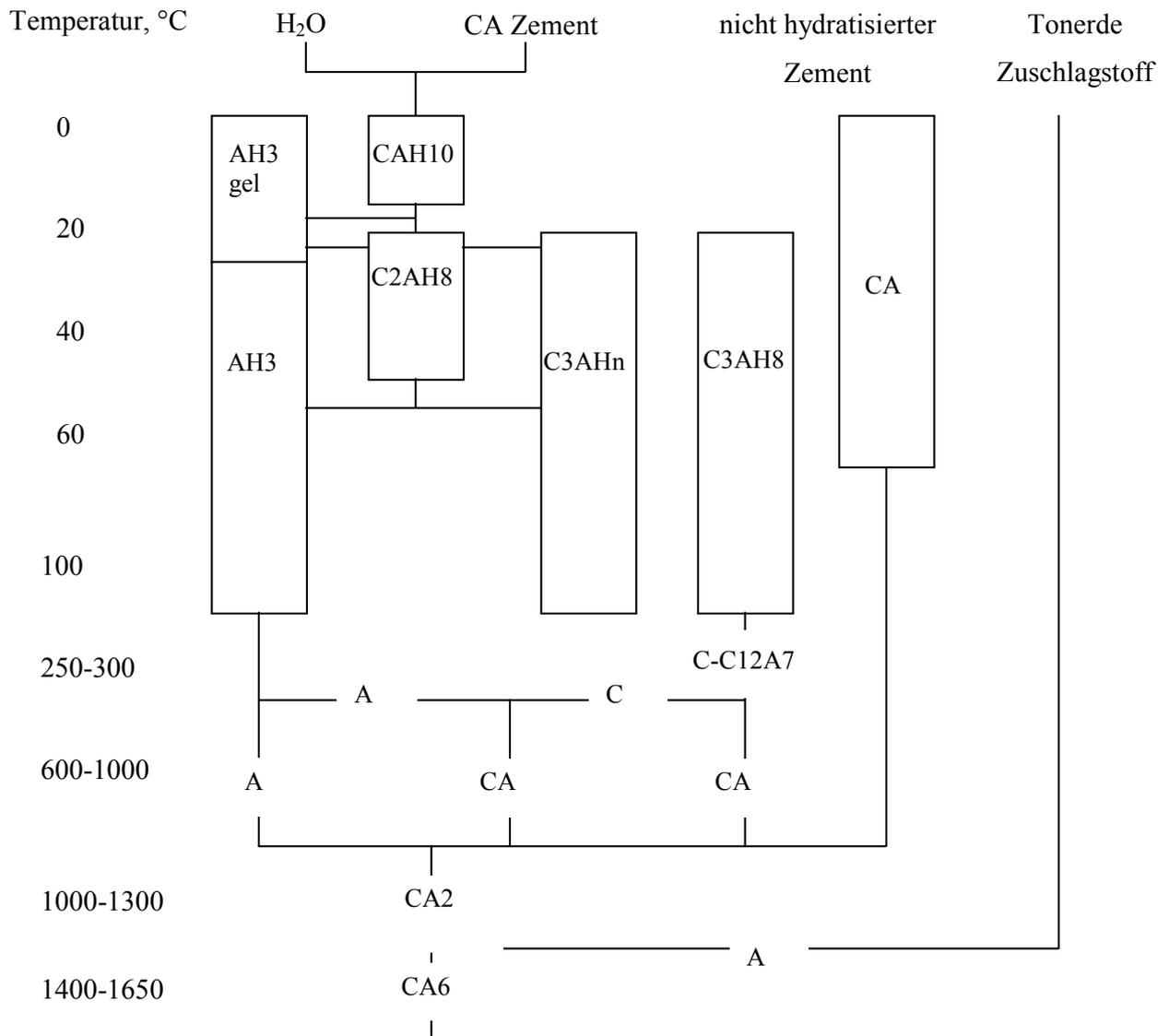


Abbildung 2.5 Dehydratisierungsdiagramm für einen Feuerfestbeton mit Calciumaluminat Zement [24]

Die zuletzt beschriebene Umwandlung des  $\alpha$ -Korunds zu CA6 führt bei dieser Art von Feuerbetonen zu Materialtreibeffekten. Wenn die Korundkörner mit dem Calciumaluminat-Zement reagieren, sind wegen der Dichtunterschiede der Ausgangs- und Endprodukte Volumenänderungen zu erwarten. Korund hat eine Dichte von 3,99 CA2 von 2,9 und CA6 von 3,69 g/cm<sup>3</sup> [25]. Auf Grund der wahrscheinlichen Reaktion der CaO-haltigen Bindematrix an der Oberfläche der Korundkörnung ist mit einer Längenänderung und einem Treiben der Betone bei hohen Temperaturen zu rechnen [26]. Aus den Dichteunterschieden errechnet sich für den Übergang von Korund zu CA2 eine Volumenzunahme von 37,6 % und eine lineare Dehnung von 11,2 %. Für den Übergang von Korund zu CA6 liegen die entsprechenden Werte bei 8,2 und 2,7 % [27]. Weil die Bildung des CA2 primär erfolgt und nachfolgend die Verbindung CA6 aus CA2 und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht, tritt zuerst eine Volumenvergrößerung und danach eine Volumenverminderung auf und es ist eine Lockerung des Gefüges im Feuerbeton zu erwarten.

Die Bildung von CA6 während des Aufheizens hat einen bedeutenden Einfluß auf die Resistenz gegen Stahlschmelzen und Schlacken auf Grund ihrer „Kartenhausstruktur“ und hohen Schmelztemperatur.

Pohl [28] und Seifert [29] haben sowohl den Einfluß der Brenntemperatur auf die CA6-Bildung als auch die CA6-Bildungsgeschwindigkeit untersucht.

Röntgenographisch wurde an stöchiometrisch zusammengesetzten Gemischen verschiedener Calciumaluminat mit dem Mikrofüller „Edelkorund“ deren Umsetzung zu CA6 ermittelt. In der **Abbildung 2.6** ist die Veränderung der CA6-Bildung verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und  $\alpha$ -Korund in Abhängigkeit der Haltezeit und Temperatur dargestellt.

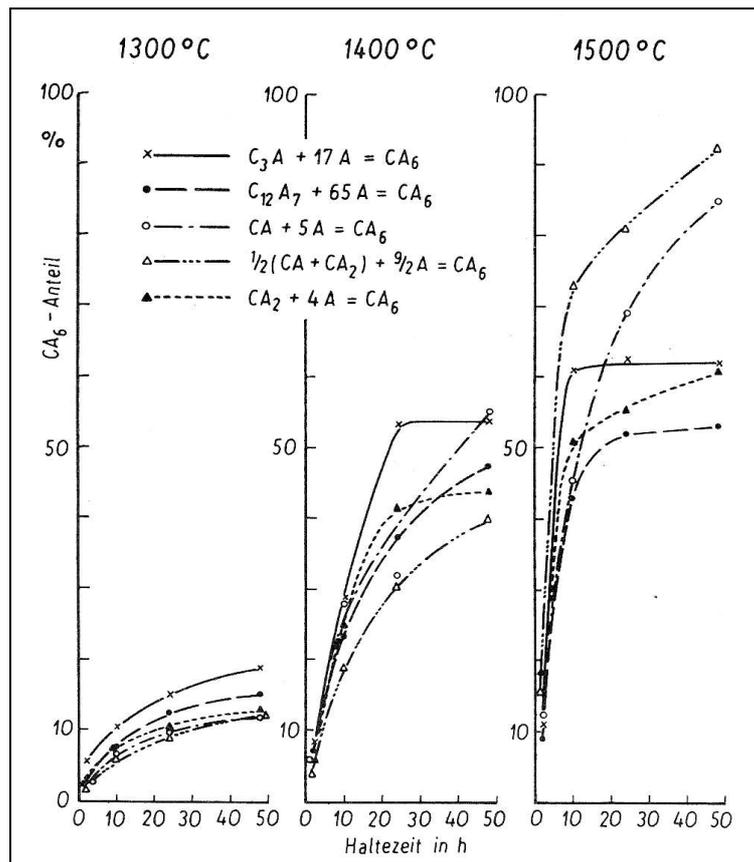


Abbildung 2.6 Veränderung der CA<sub>6</sub>-Bildung verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und Korund in Abhängigkeit von der Haltezeit und der Temperatur [28, 29]

Die Bildungsgeschwindigkeit von CA<sub>6</sub> wurde auf Grund der quantitativen röntgenographischen Aufnahmen mit der **Gleichung (1)** berechnet.

$$v = \frac{M_{CA6}}{t} \quad (1)$$

wobei

$v$  Bildungsgeschwindigkeit von CA<sub>6</sub>, mol-%/h

$M_{CA6}$  gebildete CA<sub>6</sub>-Menge, %

$t$  Haltezeit bei Brenntemperatur, h

Die **Abbildung 2.7** zeigt die Geschwindigkeit der CA<sub>6</sub>-Bildung in Abhängigkeit von der Haltezeit verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und Korund für variierte Temperaturen.

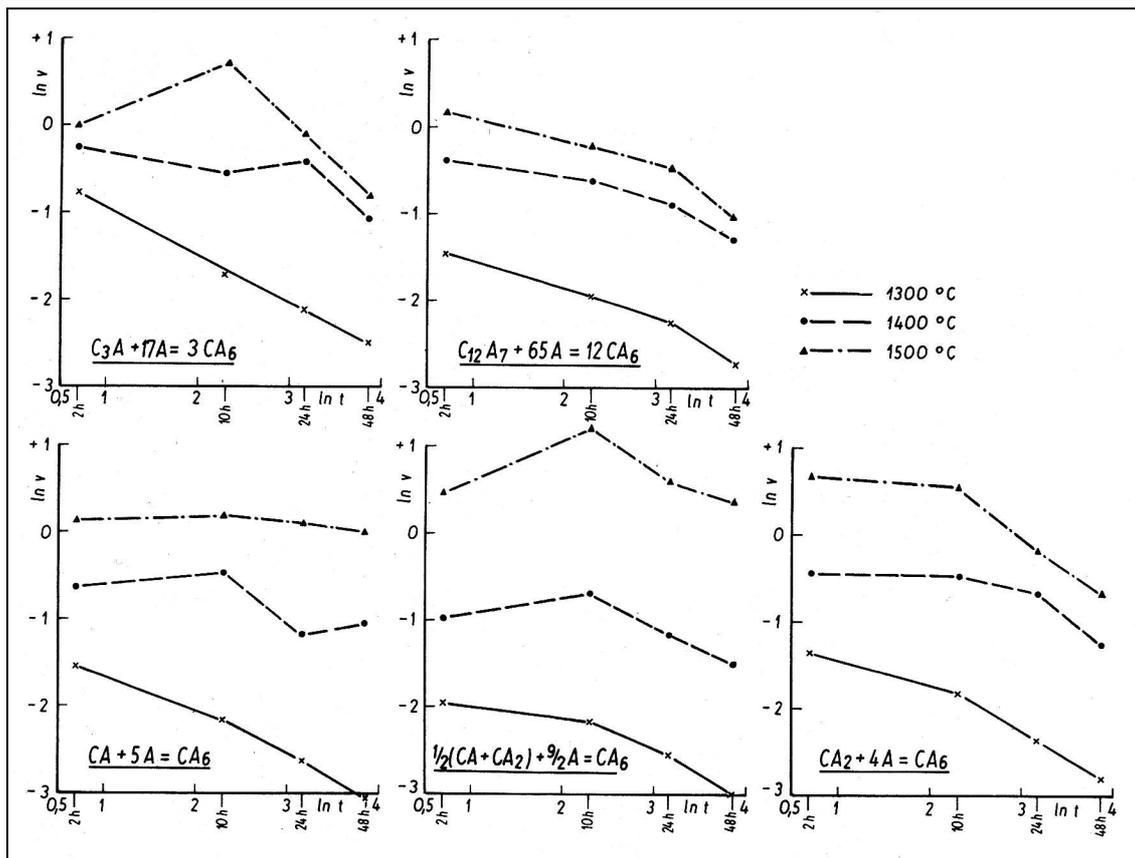


Abbildung 2.7 Geschwindigkeit der CA<sub>6</sub>-Bildung ( $\ln v$  ( $v$  in Mol%·h<sup>-1</sup>)) in Abhängigkeit von der Haltezeit ( $\ln t$  ( $t$  in h)) verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und Korund für variierte Temperaturen [28, 29].

In der **Abbildung 2.8** ist die Geschwindigkeit der CA<sub>6</sub>-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und Korund nach variiert Haltezeit dargestellt.

Bei der Ermittlung der Bildungsgeschwindigkeit des CA<sub>6</sub> wurde festgestellt, daß mit zunehmender Haltezeit bei konstanter Temperatur eine Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit und mit steigender Brenntemperatur eine Zunahme stattfindet. Eine intensive CA<sub>6</sub>-Bildung findet erst bei hohen Temperaturen von 1400° bis 1500 °C statt. Dieses Temperaturniveau wird unter Betriebsbedingungen erst bei der Stahlbehandlung erreicht. Laut oben beschriebener Untersuchungen von Pohl und Seifert findet eine fast volle Umsetzung Calciumaluminat mit dem Korundfüller zu CA<sub>6</sub> bei der Temperatur von 1500 °C erst nach 48 Stunden statt. Dies entspricht etwa 16 Chargen unter Betriebsbedingungen. Da die CA<sub>6</sub>-Bildung eine gewisse Zeit benötigt, wird bis dahin eine niedrige Feuerfestresistenz gegen flüssige Medien erwartet und demzufolge eine hohe Reaktionsfähigkeit zwischen Stahl- bzw. Schlackenschmelzen und dem Feuerfestmaterial.

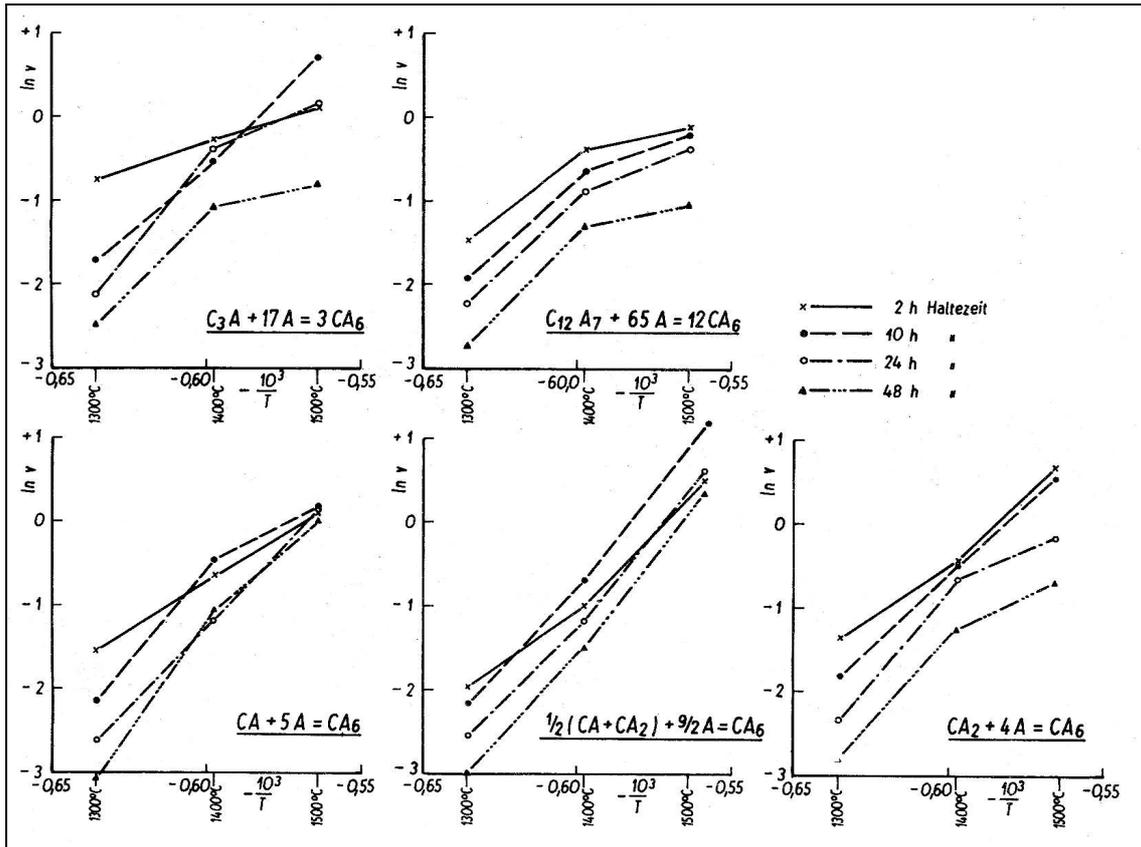


Abbildung 2.8 Geschwindigkeit der  $CA_6$ -Bildung ( $\ln v$ , ( $v$  in  $\text{Mol}\% \cdot \text{h}^{-1}$ )) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $1/T$ , K) verschiedener Gemische aus Calciumaluminaten und Korund für variierte Haltezeiten [28, 29]

## 2.5 Zustellkonzept und Verschleißvorgänge

Der Feuerfestverbrauch in einem modernen Stahlwerk verteilt sich auf die einzelnen technologischen Bereiche wie folgt [30]:

Hochofen	20 %
Torpedopfannen	10 %
Konverter	15 %
Stahlpfannen	25 %
RH-Anlage	10 %
Stranggussanlage	20 %

Diese Aufteilung zeigt, daß die Pfannenmetallurgie einen wesentlichen Feuerfestverbrauch aufweist. Aus diesem Grund ist es notwendig, Maßnahmen zur Minimierung des Feuerfestverbrauchs zu ergreifen, um die Materialkosten pro Tonne Stahl zu senken.

Untersuchungen zum Wärme- und Massentransport, zu den Diffusions-, Infiltrations-, Korrosions- und Erosionsvorgängen beim Schlackenangriff und bei der Badbewegung während des Spülens mit Inertgas sind insbesondere für die Erzeugung hochreiner Stähle nötig, um eine Verlängerung der Haltbarkeit der Pfannenzustellung zu erreichen.

Neben dem normalen Feuerfestverschleiß in der Pfanne tritt in hoch beanspruchten Zonen ein voreilender Verschleiß auf. Im Bodenbereich und im Wandseitenbereich mit Spülsteinen erleidet die Zustellung einen Verschleiß durch eine verstärkte Erosionsbeanspruchung. Im Aufprallbereich findet auch eine Erosionbeanspruchung durch den Abstichstrahl statt. Im Schlackenbereich weist die Zustellung einen voreilenden Verschleiß wegen des starken Schlackenangriffs auf. Eine schematische Darstellung des Zustellkonzeptes mit der monolithischen Zustellung im Wandbereich (außer Schlackenzone und Freibord) und im Bodenbereich (außer Bodenaufprallbereich) ist in der **Abbildung 2.9** dargestellt.

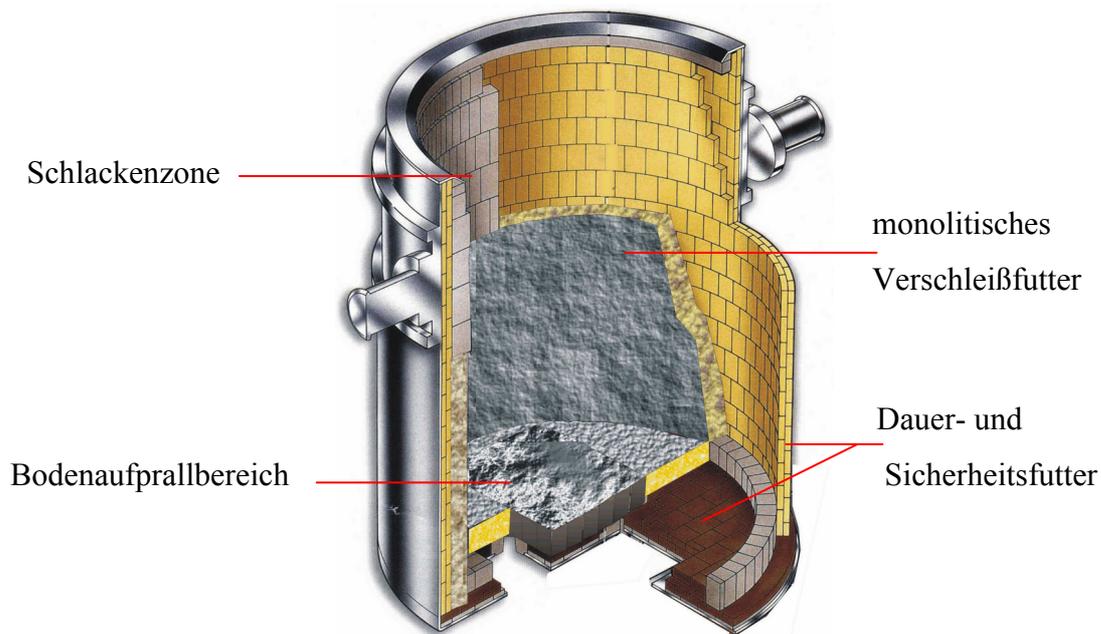


Abbildung 2.9 Kombiniertes Zustellkonzept der Pfannenauskleidung.

Das Feuerfestmaterial in der Stahlpfanne unterliegt einem chemischen und mechanischen Verschleiß sowie einer Temperaturwechselbeanspruchung.

Der chemische Verschleiß findet bei hohen Temperaturen durch aggressive Schlacken, Stahlschmelzen, Stäube und Gase statt, die mit der Feuerfestzustellung kontaktieren. Der Schlackenangriff läßt sich aus der chemischen Zusammensetzung der Schlacke und dem Mehrstoffphasendiagramm herleiten.

Die Wechselwirkung zwischen der Schlacke und dem Feuerfestmaterial wird als eine heterogene Reaktion mit der erneuerten Oberfläche beschrieben [31] (**Abbildung 2.10**).

Folgende Teilprozesse sind zu verzeichnen:

- Zufuhr der Ausgangskomponenten zur Grenzfläche Feuerfest-Schlacke, die mit Hilfe von Massentransport und Diffusion erfolgt
- Adsorption der Schlackenmoleküle an der Grenzfläche Feuerfest-Schlacke
- innerer Massentransport im Feuerfestmaterial
- Chemische Reaktion zwischen dem Feuerfestmaterial und der Schlacke
- Desorption (Abtransport) der Reaktionsprodukte von der Grenzfläche Feuerfest-Schlacke

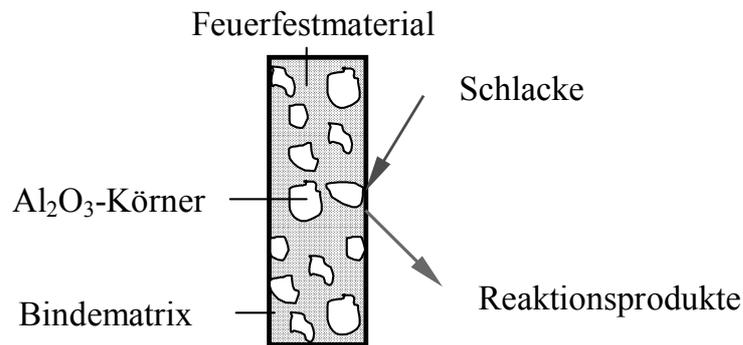


Abbildung 2.10 Schema des Mechanismus der chemischen Reaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche Feuerfest-Schlacke kann durch Diffusion und Phasendurchtritt bestimmt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Feuerfestmaterial wird durch die Geschwindigkeit des inneren Massentransportes, der von der Porosität des Feuerfestmaterials abhängig ist, limitiert.

Die schematische Darstellung des chemischen Verschleißes zeigt **Abbildung 2.11**. Es können folgende Teilschritte beschrieben werden.

### 1. Teilschritt

Die Stahl- und Schlackenreste der vorherigen Schmelze infiltrieren ins Feuerfestmaterial, bilden eine starre Schicht (graue Farbe) und erstarren (siehe **Abbildung 2.11**). Beim Füllen der Pfanne wird die Stahlwärme teilweise für das Aufheizen der Schlacken- und Stahlreste sowie der Zustellung verbraucht. Der Vorgang wird durch die vollständige Auflösung der Stahl- und Schlackenschicht beendet. Während dieser Periode besteht kein direkter Kontakt zwischen der Stahlschmelze bzw. Schlacke und dem Feuerfestmaterial.

### 2. Teilschritt

Im zweiten Abschnitt wird die Pfannenzustellung bis zur Stahltemperatur aufgeheizt und kommt mit der Stahl- und der Schlackenschmelze in Kontakt.

### 3. Teilschritt

Flüssige Schlacke und Stahl infiltrieren das Feuerfestmaterial und bilden niedrigschmelzende Reaktionsprodukte, indem Teile der Zustellung, insbesondere die fein körnige Matrix, aufgelöst werden.

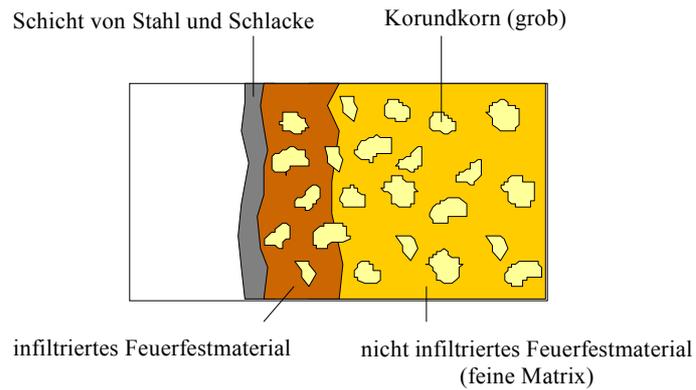
### 4. Teilschritt

Infolge der Porosität des Feuerfestmaterials, insbesondere der Matrix, wird die Kontaktfläche zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial vergrößert, was eine schnellere Zerstörung der Ausmauerung zur Folge hat [32].

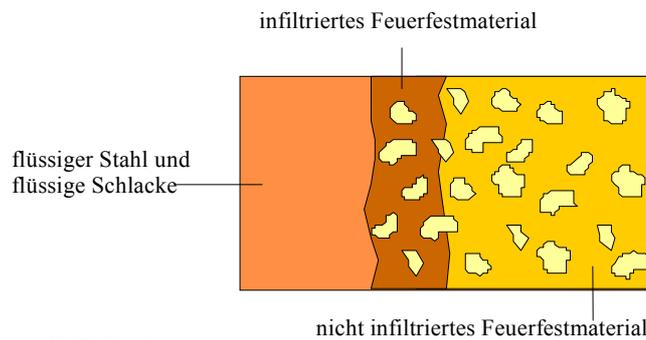
Die stetigen Temperaturschwankungen führen dazu, daß sich das Feuerfestmaterial entsprechend seinen Wärmeausdehnungskoeffizienten ausdehnt, wodurch Spannungen auftreten. Durch die ständigen Aufheiz- und Abkühlvorgänge entstehen Mikrorisse, die sich mit Stahl und Schlacke füllen, was zu zusätzlichen Spannungen führt. Eine weitere wichtige Einflußgröße ist die Intensität der Schlackeninfiltration. Letztlich bilden sich zwischen dem infiltrierten und nicht infiltrierten Feuerfestmaterial Spannungen parallel zur Oberfläche und ergeben beim Überschreiten der Eigenfestigkeit Risse [33].

Die Erosion kann als weitere Verschleißursache des Feuerfestmaterials aufgeführt werden, weil eine mechanische Abnutzung auftritt, die sich durch wiederholenden Stahlabstiche in den entsprechenden Bereichen der Pfanne zeigt. Bei den Spül- und Mischvorgängen wird die Ausmauerung ebenfalls durch Erosion (Reibung) abgetragen.

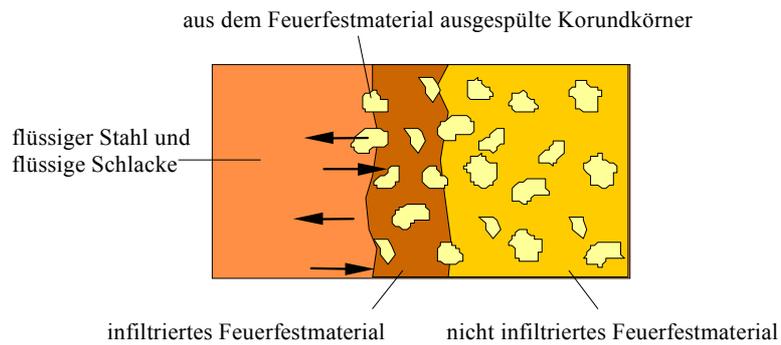
**1. Teilschritt**



**2. Teilschritt**



**3. Teilschritt**



**4. Teilschritt**

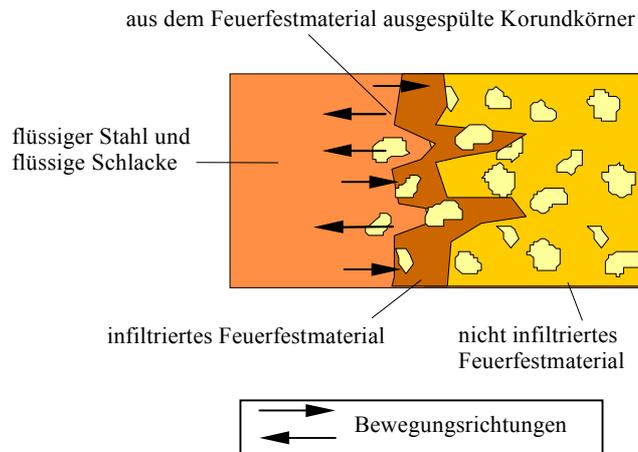


Abbildung 2.11

Teilschritte bei der Korrosion durch flüssigen Stahl und flüssige Schlacke [34]

## 2.6 Reaktionen zwischen Feuerfestmaterial und Schlacke

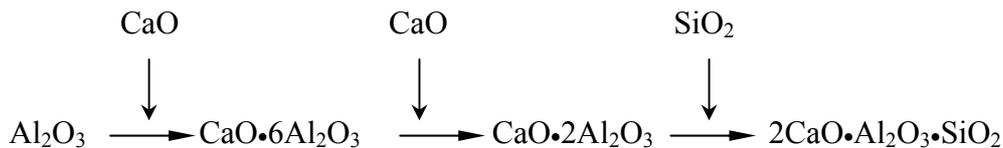
Bei der Stahlbehandlung in der Pfanne reagiert die Schlacke mit dem Feuerfestmaterial je nach der Ausgangszusammensetzung unter Bildung verschiedener Calciumaluminat-Phasen.

Nagasoe, Tsurumoto und Katimura [35] haben gesintertes und geschmolzenes Spinellmaterial mit verschiedenen MgO-Gehalten untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei MA-Spinell mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuss die tonerdereichen Phasen CA6 und CA2 entstehen, was mit einer Rißbildung und Probekörperdeformation nach einem Tiegeltest verbunden sind. Der Grund dafür ist eine beträchtliche Volumenexpansion (13,6 %) bei der CA2- und CA6-Bildung [36]. Für eine erweiterte Untersuchung der Phasenbildung und des daraus resultierenden thermischen Ausdehnungsverhaltens wurden Proben aus einer Mischung von hochtonerdehaltigen Feuerfestaussgangsmaterial und Schlacke im Verhältnis 2:1 hergestellt und bei Temperaturen zwischen 900 und 1500 °C gebrannt. Zunächst bildet sich ab 1200 °C C2AS. Diese Phase ist nicht für die Rißbildung verantwortlich, die Tiegel zeigten noch keine Risse. Überschüssiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das nicht allein durch die Bildung von C2AS verbraucht wird, wird ab 1300 °C zu CA2 und ab 1400 °C zu CA6 umgesetzt. Bei Temperaturen oberhalb 1200 °C reagiert  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Spinellmaterial mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuss mit dem CaO und  $\text{SiO}_2$  der Schlacke unter Bildung von C2AS-, CA2- und CA6-Phasen bis zum völligen Verschwinden von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Viskosität der Schlacke nimmt zu, was eine weitere Schlackeninfiltration ins Feuerfestmaterial hemmt. Diese Proben neigen zu einer beträchtlichen Deformation. Bei einem MgO-Gehalt von 30 bis 50 % treten die Phasen CA6 und CA2 nicht in Erscheinung, weil MA-Spinell kaum mit den Schlackenoxiden CaO und  $\text{SiO}_2$  reagiert. Diese Proben zeigen geringe Deformation und eine tiefergehende Schlackeninfiltration, weil die Schlacke bei niedrigen Temperaturen schmilzt und eine niedrige Viskosität aufweist. Bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Defizit tritt bis 1500 °C keine Änderung der Mineralphasen auf. CA-Phasen werden nicht gebildet. Es wurden C2S und C3S-Phasen gefunden, die sich im untersuchten Temperaturbereich nicht verändern.

Nagai, Mastumoto und Hiroki [37] haben festgestellt, daß der Spinellanteil die Schlackeninfiltration erheblich beeinflusst. Beträgt der Spinellgehalt 20 %, ist die Schlackeninfiltration stark unterdrückt, während die Schlackeninfiltration in den Proben mit einem Spinellgehalt von mehr als 50 % deutlich zunimmt (**Abbildung 2.12**). Die Studie

zeigt, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Feuerfestmaterial zuerst mit dem  $\text{CaO}$  der Schlacke reagiert. Es bilden sich  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen, die danach mit dem  $\text{SiO}_2$  der Schlacke unter Bildung von Gehlenit reagieren. Gehlenit hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von  $1590\text{ }^\circ\text{C}$ .

Folgender Reaktionsmechanismus findet statt:



Die Schlackenoxide  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  werden in das Spinellgitter nach folgender Schema eingebaut:

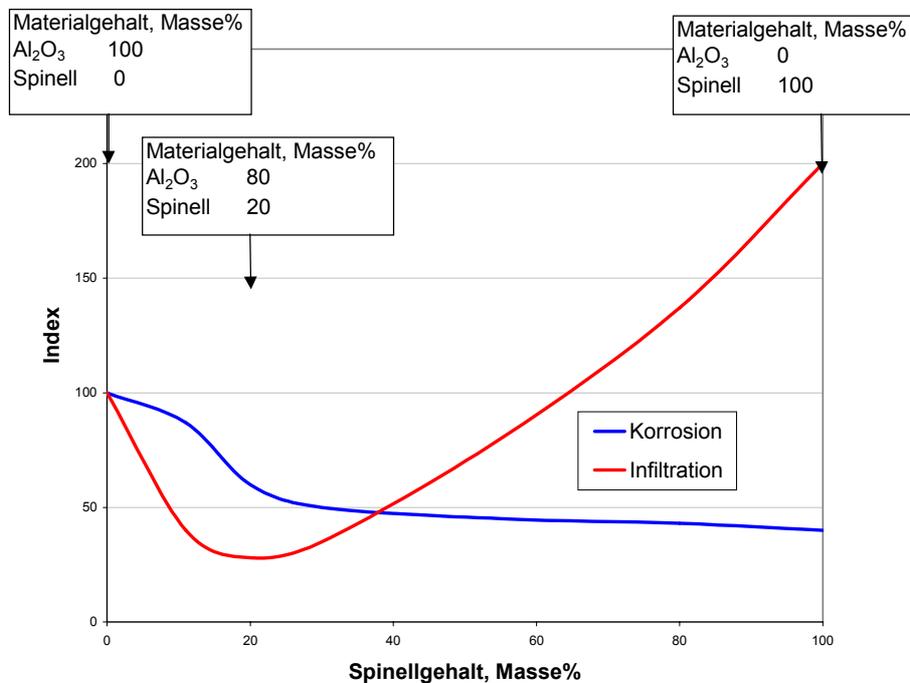
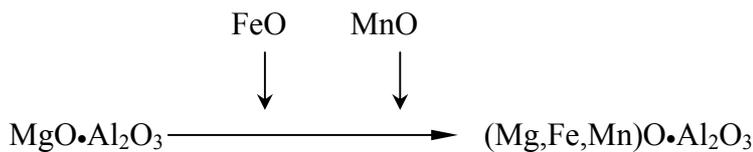


Abbildung 2.12 Zusammenhang zwischen Schlackenkorrosion, Schlackeninfiltration und Spinellanteil im System Korund-Spinell [37].

Die theoretische Abfolge möglicher Phasenbildungen für den Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei steigender CaO-Zugabe kann in vereinfachter Weise aus dem Zweistoffdiagramm entnommen werden (**Abbildung 2.3**). Der Nachteil dieser Auswertung besteht darin, daß die Abhängigkeit der tatsächlichen Phasenum- und -neubildungen und des Kristallwachstums von Faktoren wie der Anwesenheit anderer Oxide, Schmelzphasen, der Tatsache, daß unter realen Bedingungen kaum der Gleichgewichtszustand erreicht wird und Möglichkeiten einer Mischkristallbildung berücksichtigt werden muß.

Im Phasendiagramm CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe **Abbildung 2.3**) existieren folgende Verbindungen:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmelzpunkt  $1535\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmelzpunkt  $1455\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmelzpunkt  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmelzpunkt  $1765\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmelzpunkt  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ ). Das tiefste Eutektikum liegt bei  $1395\text{ }^\circ\text{C}$  zwischen  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Mit den Phasenumwandlungen sind Volumenänderungen verbunden. **Tabelle 2.2** gibt eine Übersicht der Phasenumbildungen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Bereich des Phasendiagrammes. Durch die Art der Kristallgeometrie (u. a. Stäbchen, Plättchen) tritt eine Dehnung auf, welche zu einer Verdichtung der Bindematrix führt.

Tabelle 2.2 Ausdehnung bei Phasenneubildungen im System CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [36].

Reaktion	Änderung (+ Dehnung), (- Schwindung)	
	volumetrisch	linear
$\text{CA}_6 \rightarrow \text{CA}_2 + 4\text{A}$	-3,01	-1,01
$\text{CA}_2 \rightarrow \text{CA} + \text{A}$	-13,6	-4,76
$12\text{CA} \rightarrow \text{C}_{12}\text{A}_7 + 5\text{A}$	+1,17	+0,39

Sumimura, Yamamya, Kubota und Kaneshige [38] geben folgende Vorgänge für ein Gemenge, welches aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MA-Spinell zusammengesetzt ist, im Kontakt mit einer Schlacke (Hauptbestandteile  $\text{SiO}_2$ , CaO, FeO) an:

1. Schritt: Reaktion im System „ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MA“:

- Spinell reagiert mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bildet eine feste Lösung ( $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ), welche Kationenleerstellen aufweist.

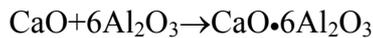


- $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  aus der Schlacke beschleunigen diese Reaktion.
- Das CA bzw. CA2 des Zements im Gemenge reagiert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu CA6.



### 2. Schritt: Infiltration von $\text{CaO}$ und $\text{SiO}_2$ in den Aluminoxid-Spinell-Formling

- Reaktion des eindringenden  $\text{CaO}$ :



- Störung des Gitters von gesintertem Spinell durch  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Infiltration
- Entstehen von weiteren Gitterdefekten im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Spinell infolge von Gitterstörungen
- Kristallwachstum des CA6 in der heißen Zone
- Gefügeverdichtung durch CA6-Kristallwachstum
- Reduzierung der Schlackeninfiltration aufgrund der Gefügeverdichtung

### 3. Schritt: Infiltration des $\text{FeO}$ der Schlacke in den $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Spinell

- Einbau des  $\text{FeO}$  in die Kationenleerstellen des gestörten Spinellgitters

Der MA-Spinell kann Fe- und Mn-Ionen in sein Gitter einbauen [39, 40, 41, 42, 43]. Aufgrund einer lückenloser Mischbarkeit zwischen  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  können beträchtliche Mengen an Eisenoxid in das Magnesiumaluminatgitter aufgenommen werden. Die durch die Differenz der Ionenradien von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r(\text{Fe}^{2+}) = 7,4 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Mg}^{2+}) = 6,6 \text{ nm}$  [44]) bedingte Gitteraufweitung führt zu einer Veränderung solcher Eigenschaften wie der Liquidustemperatur, der Wärmedehnung und des Verhaltens gegenüber einem Schlackenangriff. Die Feuerfestigkeit des Spinells wird durch Einbau von Eisen- und Manganoxiden reduziert [45].

Die Gitteraufweitung ist bei stöchiometrischem Spinell größer als bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Spinell. Die Schmelzpunkte eisenhaltiger Spinelle liegen unter dem des Magnesiumaluminates. Die Schmelzpunkte des Hercynits und des Magnesioferrits, deren Bildungen in einem Magnesiumaluminat-Eisenoxid-System zu erwarten sind, liegen jedoch mit  $1750 \text{ °C}$  noch relativ hoch.

Die Untersuchung der Wirkungsweise der Schlackenoxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  zeigt, daß mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  die Gitterkonstante abnahm. Demzufolge entstehen mehr Gitterdefekte im Spinell. Es wird angenommen, daß  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in die Korngrenzen des gesinterten Spinells dringen und damit eine Störung des Spinellgitters hervorrufen und die Reaktion zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MA zu einem an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übersättigten MA-Spinell beschleunigen.

CaO und SiO<sub>2</sub> können aufgrund ihrer Koordinationszahl und Ionenradien nicht im Spinellgitter eingebaut werden.

Mit einer höheren Basizität der Schlacke erfolgt eine CA6-Bildung, die temperaturabhängig ist. In tieferen Schichten der infiltrierten Zone entwickelt sich die CA6-Kristallisation gut. Im heißen Bereich reagiert das CA6 mit SiO<sub>2</sub> unter Bildung von niedrig schmelzenden Oxiden wie Gehlenit (C2AS, T=1590 °C) und Anorthit (CAS2, T=1550 °C).

Nilica [46] hat die neu gebildeten Phasen im Mikrobereich untersucht und festgestellt, daß das Calcium der Schlacke die Korrosion verursacht. Folgende Koordinationszahlen in der Schmelze sind möglich [47, 48]. Ca: 6 oder 8; Mg: 4 oder 6; Al: 4 oder 6.

Im MA-Spinellgitter kann das Mg<sup>2+</sup>-Ion die Position relativ leicht ändern, wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überschuss im Spinell vorhanden ist. Aufgrund der Temperaturzunahme und der Möglichkeit hyperstöchiometrischer Spinellbildung von Mg oder Al, existieren hexakoordinale Lücken im Spinell. Infolge seines Ionenradius kann Calcium in die Oktakoordination oder Hexakoordination des Spinells eintreten. Die Koordinationszahl des Calciums hängt von der Aktivität der O<sup>2-</sup>-Ionen in der Schlacke ab [49]. Bei einer hohen Sauerstoffionenaktivität bzw. einer hohen Basizität, sind große Mengen an Sauerstoff in der Schlackenschmelze vorhanden.

Al<sup>3+</sup>-Ionen ordnen sich direkt an der Oberfläche des Spinellgitters an, reagieren mit den abgelagerten Ca<sup>2+</sup>-Ionen und bilden CA-Phasen. Diese Phasen können das Spinellgitter verlassen. Auf Grund des kleineren Al<sup>3+</sup>-Ionenradius (5,7 nm) im Vergleich zum Mg<sup>2+</sup>-Ionenradius (7,8 nm) wird eine größere Mobilität der Al<sup>3+</sup>-Ionen erwartet. Während der Korrosion des Spinells findet eine Al-Verarmung statt und es bildet sich Mg-reicher Spinell. Es kann betont werden, daß die Al-Löslichkeit im Spinell wesentlich höher ist im Vergleich zur Mg-Löslichkeit (vgl. Zweistoffdiagramm in der **Abbildung 2.2**).

In den Al-reichen Bereichen bilden sich wegen der Korundumwandlung CA-Phasen und Spinell tritt als stabile Phase auf. Im Al-reichen Spinell verzögert sich die Bildung von CA6 infolge der permanenten Ca-Zufuhr aus der Schlacke. Wegen der niedrigen Viskosität der flüssigen CA-Phasen gibt es keine Abbremsung dieser Reaktionen.

T. Yamamura und Hamazaki [50] haben festgestellt, daß die Spinellproben mit Teilchengrößen ab 0,3 mm und einem Anteil von 50 % zur Schwindung neigen. In diesen Proben nimmt die Schwindung mit der Menge zu und die Druckfestigkeit verringert sich. Dementsprechend unterscheidet sich die Temperaturwechselbeständigkeit gemäß den Teilchengrößen des Spinells und es ist wünschenswert, den Spinell mit Teilchengrößen ab 0,3 mm für die Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit zu verwenden.

### **3 Experimenteller Teil**

Im Folgenden werden die durchgeführten Untersuchungen beschrieben und diskutiert. Der experimentelle Teil der Arbeit umfaßt vier Teilkapitel.

Im Kapitel 3.1 werden die Pfannenschlacken untersucht und die wichtigen Kennwerte Viskosität und Infiltrationsgeschwindigkeit für das Feuerfestmaterial berechnet. Die Untersuchung des Schmelzverhaltens erfolgt im Erhitzungsmikroskop. Die Berechnung der Schlackenviskosität wird nach Riboud und die Infiltrationsgeschwindigkeit nach Strelov durchgeführt.

Im Kapitel 3.2 werden Verschleißuntersuchungen an konventionellen und hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterialien mit typischen Pfannenschlacken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und mit Pfannenbrennschlacken im Induktionsofen durchgeführt. Die Beurteilung des Verschleißes geschieht mit Hilfe der REM-Analyse des beanspruchten Feuerfestmaterials.

Im Kapitel 3.3 werden die physikalischen Eigenschaften des hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterials untersucht sowie Röntgen- und REM-Untersuchungen am Ausbruchmaterial vorgenommen.

Im Kapitel 3.4 wird die Berechnung der Restwandstärke der Pfannenauskleidung mit dem im Institut für Eisen- und Stahltechnologie entwickelten Programm dargestellt.

Die Darstellung aller Ergebnisse sowie die daraus resultierende Zusammenfassung schließen sich im Kapitel 4 an.

### 3.1 Untersuchungen der Eigenschaften von Pfannenschlacken

#### 3.1.1 Kennzeichnung der Schlacken im Betrieb

Die Hauptaufgaben der Pfannenschlacke sind

- Schutz des Stahlbades vor Oxidation und Wärmeverlusten
- Einschlussmodifikationen
- Entschwefelung
- Entfernen von Spurelementen
- Übertragung der Lichtbogenenergie

Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Schlackenbildner bei der EKO Stahl ist in der **Tabelle 3.1** angegeben. Die Menge der Pfannenschlacke wird durch die Anpassung an die chemische Zusammensetzung des Stahls und an das Stahlgewicht begrenzt. Die Stahltemperatur sollte so gering wie möglich gehalten werden.

Die Pfannenschlacke setzt sich dabei zusammen aus

- der mitgelaufenen Frischschlacke,
- den abgeschiedenen Desoxidationsprodukten,
- den aufgelösten feuerfesten Stoffen,
- der aufgeschmolzenen Pfannenschlacke der vorhergehenden Schmelze,
- den beim Abstich zugegebenen Schlackenbildnern

Die Pfannenschlacken weisen Basizitäten zwischen 0,8 und 1,5 (**berechnet nach Gleichungen 2-6**) sowie deutlich unterschiedliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte auf. Je geringer die Menge der mitgelaufenen Frischschlacke ist, desto höher ist der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt.

Die Zusammensetzung der Pfannenschlacke wird von der Menge der mitgelaufenen Frischschlacke und hauptsächlich noch durch weitere Größen beeinflusst

- Basizität der Frischschlacke,
- unterschiedliche Mengen an reduzierbarem Sauerstoff von FeO, MnO und  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Frischschlacke,
- unterschiedliche Mengen an unkontrolliert abgebranntem Aluminium durch eingespülte Luft während des Abstiches

Tabelle 3.1 Chemische Zusammensetzung der Konverterschlacke, der synthetischen Schlacke und des Kalkes

Komponente	chemische Zusammensetzung, %		
	Konverterschlacke	synthetische Schlacke	Kalk
CaO	53,60	29,80	97,00
SiO <sub>2</sub>	15,61	3,80	0,50
MgO	2,97	7,30	0,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	55,50	1,38
FeO	19,70	0,20	0,23
Fe	16,33	0,50	K. A.
MnO	3,80	0,28	K. A.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	k. A.	K. A.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,66	k. A.	0,16
S	0,24	0,013	K. A.

Entsprechend dieser Auflistung läßt sich die Forderung nach einem Abstich mit einer möglichst geringen Menge an mitgelaufener Schlacke ableiten. Für die anschließende Stahlentschwefelung wird in die Pfanne während des Abstiches oder danach eine konstante Kalkmenge zugegeben. Diese gleich bleibende Zugabe zu einer unterschiedlichen Pfannenschlackenmenge ergibt eine mehr oder weniger starke Veränderung der Schlackenzusammensetzung.

Das Dreistoffdiagramm CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (**Abbildung 3.1**) zeigt eine Übersicht für verschiedene Stahlmarken. Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, daß die chemische Zusammensetzung der Schlacke für eine Stahlmarke in breitem Masse schwankt. Diese Streuung ist auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Stahls, die Masse und chemische Zusammensetzung der Konverterschlacke sowie die Masse der Ferrolegierungen und der anderen Zusätze zurückzuführen.

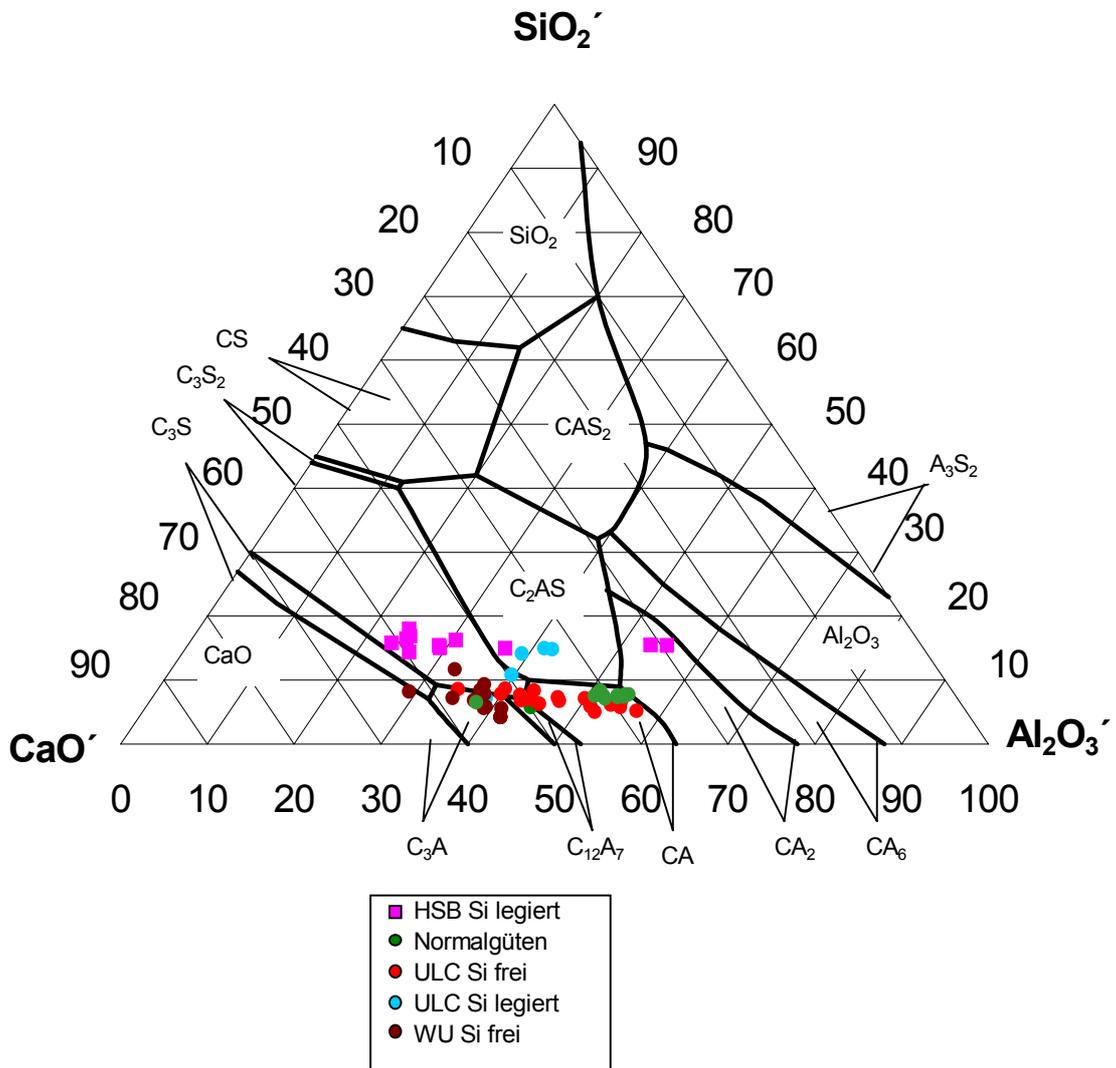


Abbildung 3.1 Darstellung der Schlackenzusammensetzung im Dreistoffdiagramm bezogen auf die Stahlmarken [51]

In der **Tabelle 3.2** ist die berechnete CaO-Sättigung der Schlacken in der EKO Stahl GmbH dargestellt. Diese Schlacken sind nicht CaO-gesättigt, sie sind homogen und dünnflüssig (außer bei HSB Si-legierten Stählen), und greifen die feuerfeste Zustellung stark an. Der Angriff ist besonders stark in der Schlackenzone ausgeprägt.

Tabelle 3.2 Berechnete CaO-Sättigung [52] und Basizität [53] der Pfannenschlacken bei der EKO Stahl

Stahlmarke	Sättigungsgrad, S	Basizität
C GÜTEN*	0,81	1,36
HSB SI LEGIERT	0,73	1,37
NORMALGÜTEN	0,69	1,52
ULC SI FREI	0,69	0,98
ULC SI LEGIERT	0,62	1,08
WU SI FREI	0,71	-

\*C GÜTEN                      kohlenstoffhaltige Stähle  
 HSB SI LEGIERT           höherfeste Baustähle (Si legiert)  
 NORMALGÜTE              niedriglegierte Stähle  
 ULC SI FREI                IF Stähle  
 ULC SI LEGIERT           IF Stähle (Si legiert)  
 WU SI FREI                 weiche unlegierte Stähle

Die Berechnung der CaO-Sättigung erfolgte nach folgender Methode:

$$\%CaO_{Sät*} = 73,75 - 0,375 \times \%Al_2O_3 \quad (2)$$

$$\%CaO_{Sät**} = 58 + 0,6 \times \%SiO_2 \quad (3)$$

$$\%CaO_{Sät} = \frac{\%CaO_{Sät*} + \%CaO_{Sät**}}{2} \quad (4)$$

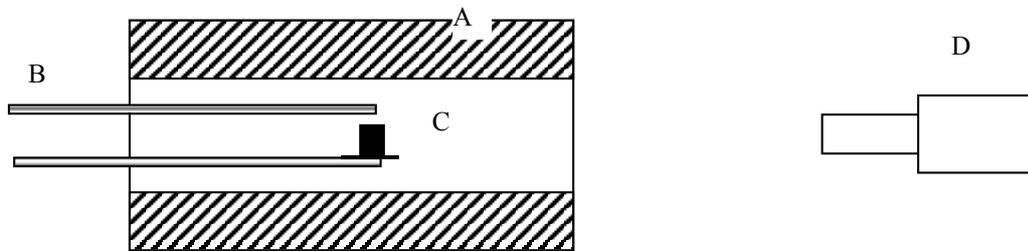
$$S = \frac{\%CaO_{ist}}{\%CaO_{Sät}} \quad (5)$$

Die Berechnung der Basizität erfolgte nach Gleichung 6

$$B = \frac{\%CaO + 1,4\%MgO}{\%SiO_2 + 0,6\%Al_2O_3} \quad (6)$$

### 3.1.2 Schmelzverhalten

Das Aufschmelzverhalten verschiedener Substanzen läßt sich im Erhitzungsmikroskop einfach untersuchen. Dabei wird in Anlehnung an DIN 51730 [54] ein unter definierten Bedingungen gepreßter Prüfkörper (Zylinder C) auf einer inerten Unterlage in einem Rohrofen (A) kontrolliert erhitzt und das Verhalten des Prüfkörpers per Videokamera (D) beobachtet. In der **Abbildung 3.2** ist eine schematische Darstellung des Längsschnittes vom Erhitzungsmikroskop dargestellt. Das Aufheizregime wird durch ein Thermoelement (B) direkt beim Prüfkörper verfolgt und mit einem Eurotherm-Regler auf  $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  genau eingeregelt.



A: Ofen (Rhodiumdrahtrohrföfen)

B: Thermoelement (PtRh 18)

C: Prüfkörper

D: Videokamera

Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskops

Das Aufschmelzverhalten wird durch die drei Fixpunkttemperaturen *Erweichungstemperatur* ( $T_E$ ), *Halbkugeltemperatur* ( $T_H$ ) und *Fließtemperatur* ( $T_F$ ) beschrieben:

*Erweichungstemperatur*  $T_E$ : Der Probekörper läßt erste Anzeichen einer Erweichung erkennen, was sich durch Abschmelzen der Kanten des Zylinders zeigt.

*Halbkugeltemperatur*  $T_H$ : Als Halbkugeltemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der die Probe auf  $2/3$  ihrer Ausgangshöhe zusammengesunken ist. Die Definition der Halbkugeltemperatur nach der Probenhöhe liefert sehr gut reproduzierbare Ergebnisse und ist zur Charakterisierung von Schlacken ausreichend. Die Halbkugeltemperatur kann als eine grobe Abschätzung für die Schmelztemperatur genommen werden.

*Fließtemperatur*  $T_F$ : Als Fließtemperatur gilt die, bei der der Probekörper auf 1/3 seiner Ausgangshöhe zusammengesunken und auseinander geflossen ist.

Mittels einer in der optischen Achse des Ofens angebrachten Videokamera konnte der Aufschmelzvorgang beobachtet und aufgezeichnet werden. Die Auswertung erfolgte über ein in das Videobild eingeblendetes Raster (**Abbildung 3.3**).

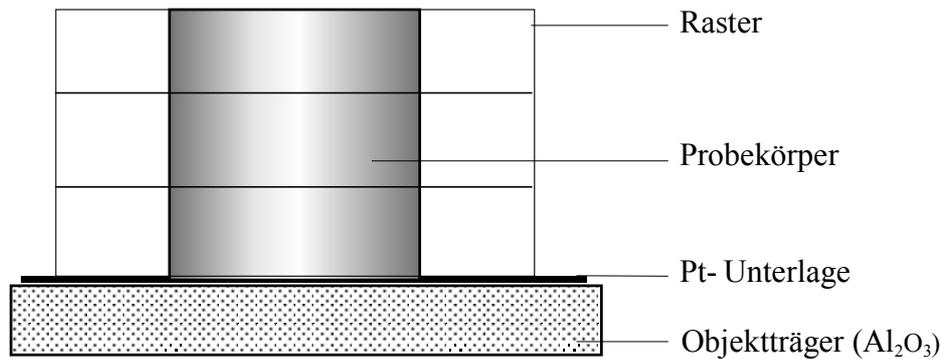


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Probekörpers mit dem Auswertungs raster

Die erfaßte Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperaturen der unterschiedlichen Schlacken sind in der **Tabelle 3.3** aufgelistet.

Tabelle 3.3 Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperatur der unterschiedlichen Schlacken in °C

Stahlmarke	$T_E$	$T_H$	$T_F$
C GÜTEN	1304	1358	1404
ULC SI FREI	1339	1357	1403
ULC SI FREI	1259	1269	1284
ULC SI LEGIERT	1298	1342	1426
WU SI FREI	1338	1346	1428
WU SI FREI	1340	1349	1353
ABS SI LEGIERT	1340	1351	1446
ABS SI LEGIERT	1323	1336	1417
ABS SI FREI	1296	1316	1330
HSB SI LEGIERT	1330	1346	1452
HSB SI LEGIERT	1308	1318	1484
HSB SI LEGIERT	1283	1311	1469
HSB SI LEGIERT	1316	1322	1367

Die niedrigste Fließtemperatur wiesen die Schlacken von „ULC SI FREI“-Güten auf und die höchste Fließtemperatur haben die Schlacken von „HSB SI LEGIERT“-Güten.

Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacken ist in der **Tabelle 3.4** dargestellt (vgl. **Abbildung 3.1**).

Tabelle 3.4 Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacken in %

Schlackenkomponente	Schlacken der Stahlmarken			
	C-Güte	ULC Si frei	ABS Si legiert	ULC Si legiert
SiO <sub>2</sub>	13,8	6,3	10,6	12,9
MgO	3,3	5,2	4,1	6,0
CaO	52,6	37,5	50,6	37,6
MnO	0,41	3,77	0,93	3,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,6	29,2	29,7	35,6
FeO	0,4	1,2	1,3	1,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,18	0,02	0,05
K <sub>2</sub> O	0,05	0,02	0,02	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,13	0,04	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,40	0,04	0,12
S	0,57	0,12	0,28	0,02

### 3.1.3 Viskosität

Die Schlackenviskosität spielt eine wesentliche Rolle bei der Infiltration des Feuerfestmaterials und beeinflusst die Reaktionsfähigkeit.

Es wurde die dynamische Schlackenviskosität nach Riboud [55] (zitiert im Schlackenatlas [51, S. 353]) für den Temperaturbereich von 1300° bis 1650 °C berechnet, wobei die chemische Zusammensetzung der Schlacken aus der **Tabelle 3.4** zugrunde gelegt wurde. Zusätzlich wurden der Präexponentialfaktor,  $A$ , und die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens,  $E$ , für die Arrhenius Gleichung berechnet.

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

wobei

- $R$  Gaskonstante, J/mol K
- $T$  Temperatur, K
- $E$  Aktivierungsenergie, kJ/mol
- $A$  Präexponentialfaktor
- $\eta$  dynamische Viskosität, Pa•s

Die Koeffizienten  $A$  und  $E$  wurden mit Hilfe der RGP-Funktion im EXCEL-Programm berechnet. Das Bestimmtheitsmaß der Berechnung betrug 0,999. Die berechneten Werte stimmen nicht völlig mit den Werten aus dem Schlackenatlas [51, S. 364] überein, da die nicht berücksichtigten Schlackenkomponenten der betrieblichen Pfannenschlacken die Viskosität wesentlich beeinflussen. Die berechneten Werte sind in der **Tabelle 3.5** zusammengefaßt. Die graphische Darstellung der Viskositätsveränderung mit der Temperaturerhöhung ist in der **Abbildung 3.4** dargestellt.

Tabelle 3.5 Viskosität, Koeffizienten für die Arrhenius-Gleichung und Dichte der Pfannenschlacken

Temperatur, °C	Schlacken der Stahlmarken			
	C-Güte	ULC	ABS Si leg	ULC Si leg
$\eta$ [Pa•s] bei 1300	7,63	6,71	7,30	7,93
bei 1400	3,31	2,95	3,20	3,43
bei 1500	1,58	1,43	1,52	1,63
bei 1600	0,82	0,74	0,80	0,85
bei 1650	0,61	0,56	0,59	0,62
A	$6,994 \times 10^{-6}$	$7,617 \times 10^{-6}$	$7,231 \times 10^{-6}$	$6,723 \times 10^{-6}$
E, kJ/mol	181773	178988	180786	182812
Dichte, g/cm <sup>3</sup>	2,8	2,8	2,8	2,8

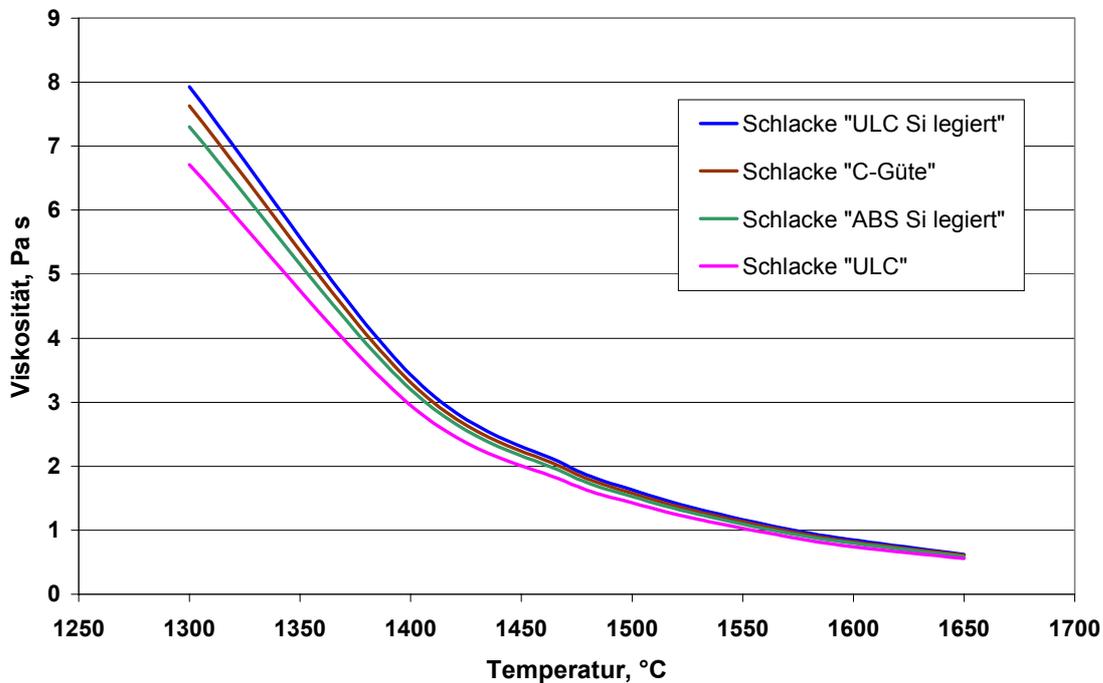


Abbildung 3.4 Veränderung der Schlackenviskosität mit der Temperaturerhöhung

### 3.1.4 Infiltration

Eine bedeutende Rolle bei der Infiltration der Schlacke spielt die Porengröße, da in größeren Poren zusätzlich Gravitationskräfte wirken und in kleinen Poren eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung von angreifenden Medien zu erwarten ist.

Bei der Schlackeninfiltration ins Feuerfestmaterial kann eine thermische Dissoziation stattfinden und verschiedene Schlackenkomponenten können das Feuerfestmaterial unterschiedlich tief infiltrieren. Experimentell wurde festgestellt, daß sich die Schlacke im Feuerfestmaterial unter der Einwirkung des Temperaturgradienten in die Richtung der kalten Zone bewegt, da die Oberflächenspannung der Schlacke im Bereich der heißen Zone niedriger ist [56]. Die Infiltrationsgeschwindigkeit kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$v = \frac{\gamma_2 \cdot r \cdot \cos\theta}{5.6 \cdot b^2 \cdot \eta} \cdot \frac{1}{l} \quad [56, \text{S. } 508] \quad (8)$$

wobei gilt

$\gamma_2$	Oberflächenenergie der Schlacke, (400-550 mN/m <sup>2</sup> ) [51, S. 430]
$r$	Porenradius, ( $1 \times 10^{-6}$ bis $50 \times 10^{-6}$ m)
$\theta$	Benetzungswinkel ( $\theta = 145^\circ$ ) [13, S. 502]
$b$	Fliesskoeffizient des Feuerfestmaterials (1,2-1,6) [13, S. 507]
$\eta$	Schlackenviskosität, Pa·s (berechnet nach Riboud, [55])
$l$	Infiltrationstiefe, m
$v$	Infiltrationsgeschwindigkeit, m/s

Die berechnete Infiltrationsgeschwindigkeit ohne Berücksichtigung der Temperaturgradienten ist in der **Abbildung 3.5** dargestellt.

In **Gleichung (8)** sind folgende Annahmen getroffen:

- die Temperatur der Schlacke und der Poren ist über die Zeit und Porentiefe konstant.
- der mittlere Porendurchmesser im Feuerfestmaterial wird als konstant betrachtet.
- die Reaktion zwischen der infiltrierten Schlacke und dem Feuerfestmaterial wird nicht berücksichtigt.

Der Temperaturgradient im Feuerfestmaterial kann in der **Gleichung (8)** mit einer Änderung der Schlackenviskosität berücksichtigt werden. Die Veränderung der Infiltration über die Feuerfesttiefe für zwei verschiedene Zusammensetzungen der Schlacke und Porengrößen ist in der **Abbildung 3.6** gezeigt. Für diese Berechnung wurde angenommen, daß die Temperatur an der Feuerfestoberfläche 1570 °C beträgt. Aus **Abbildung 3.6** ist ersichtlich, daß die chemische Zusammensetzung der Schlacke und die Schlackenviskosität keinen wesentlichen Einfluss auf die Infiltrationsgeschwindigkeit haben. Die Porengröße dagegen hat bei der Schlackeninfiltration eine bedeutende Rolle. Die Infiltrationsgeschwindigkeit nimmt innerhalb der ersten 6 mm von der Grenzschicht Schlacke-Feuerfestmaterial gesehen stark ab.

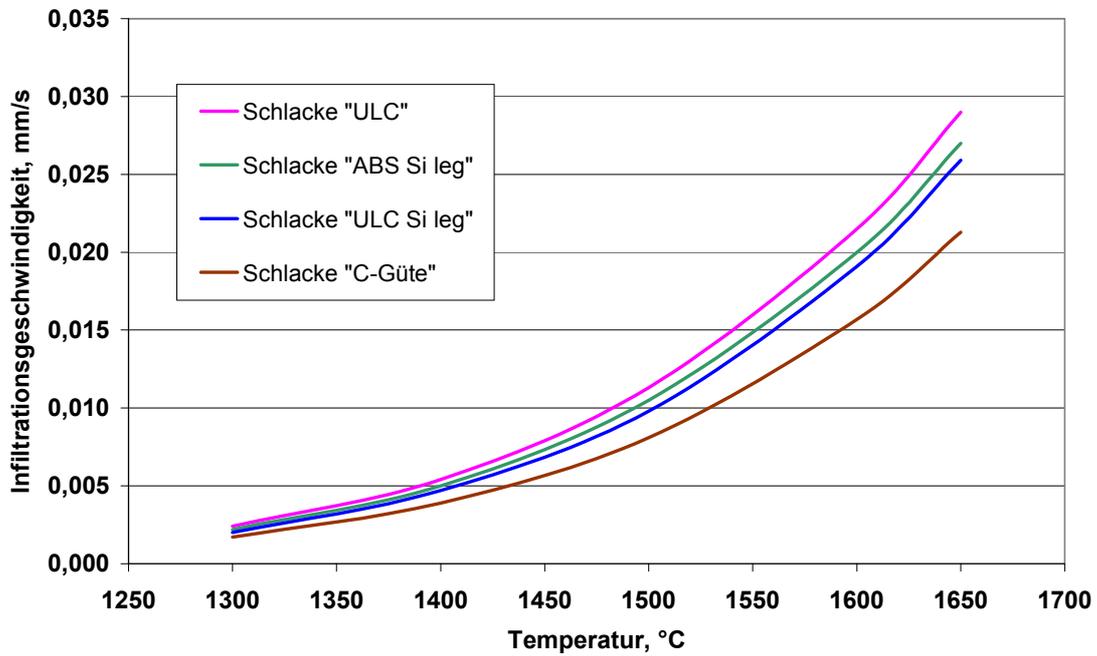


Abbildung 3.5      Abhängigkeit der Infiltrationsgeschwindigkeit der Schlacke ins Feuerfestmaterial von Temperatur bzw. Schlackenviskosität.

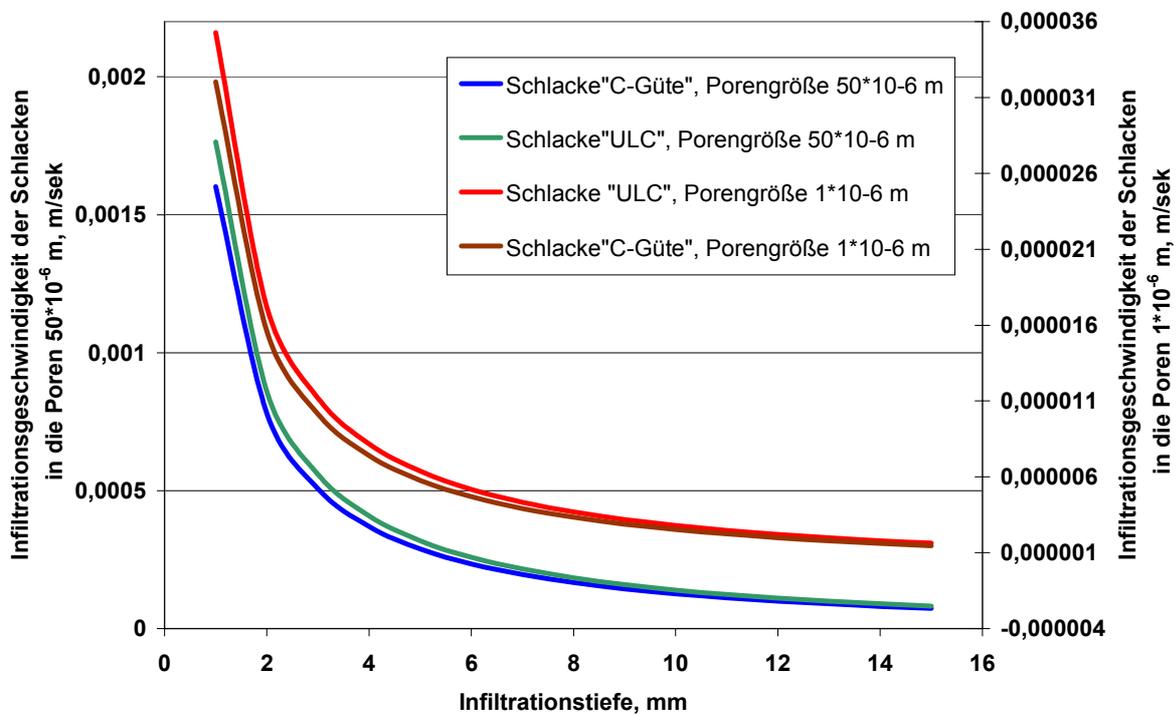


Abbildung 3.6      Veränderung der Infiltrationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Infiltrationstiefe des Feuerfestmaterials für zwei verschiedene Zusammensetzungen der Schlacken und Porengrößen (Anfangstemperatur 1570 °C)

### 3.2 Verschleißuntersuchungen an Feuerfestmaterial für Pfannenzustellungen

#### 3.2.1 Schlackenresistenz konventioneller und hochtonerdehaltiger Feuerfestmaterialien

Für die Verschlackungsprüfung wurde eine Reihe von Verfahren mit unterschiedlicher Zielsetzung entwickelt [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Diese Verfahren sind dazu geeignet, unter gegebenen Prüfbedingungen verschiedene feuerfeste Stoffe miteinander in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber angreifenden Medien zu vergleichen.

Die eigene Versuchsreihe wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Schlackenresistenz verschiedener in den Pfannen der EKO Stahl GmbH verwendeter Steinsorten unter Laborbedingungen zu testen. Dies gilt für verschiedene geeignete Feuerfestmaterialien, die im Stahlaufprallbereich des Bodens und für die Wand der Stahlpfannen eingesetzt werden können. Neben einer hohen erosiven Beanspruchung durch den Gießstrahl werden diese Bereiche bei einem Schlackenmitlauf aus dem Konverter und durch vorhandene Pfannenrestschlacke einem erhöhten Schlackenangriff ausgesetzt. Dieser Angriff ist am intensivsten bei hochbasischen Entschwefelungsschlacken, die für tiefentschwefelte Stahlgüten eingestellt werden. Deshalb wurden für die eigene Versuchsreihe entsprechende Schlacken aus dem Betrieb entnommen (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6 Chemische Zusammensetzung der aus dem Betrieb übernommenen Schlacken

Komponente	Massengehalt in %		
	Schlacke 1	Schlacke 2	Schlacke 3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83	4,60	10,12
MnO	0,81	2,37	3,17
CaO	49,30	54,30	51,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,11	0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,10	31,50	28,40
SiO <sub>2</sub>	2,66	4,24	4,86
MgO	4,30	2,88	1,76

Die sechs feuerfesten Steinproben wurden trapezförmig geschnitten und in den Magnesia-Tiegel eingebaut. Mit einer MgO-Stampfmasse wurde der Raum zwischen den Segmenten und dem MgO-Tiegel gefüllt und der Boden gestampft. **Abbildung 3.7** zeigt den schematischen Einbau der Segmente. Die in den MgO-Tiegel eingebauten feuerfesten Steinsegmente erwärmten sich durch die Strahlung der induktiv aufgeheizten Stahlblöcke. Die Aufheizkurven sind in **Abbildungen 3.8-3.10** abgebildet.

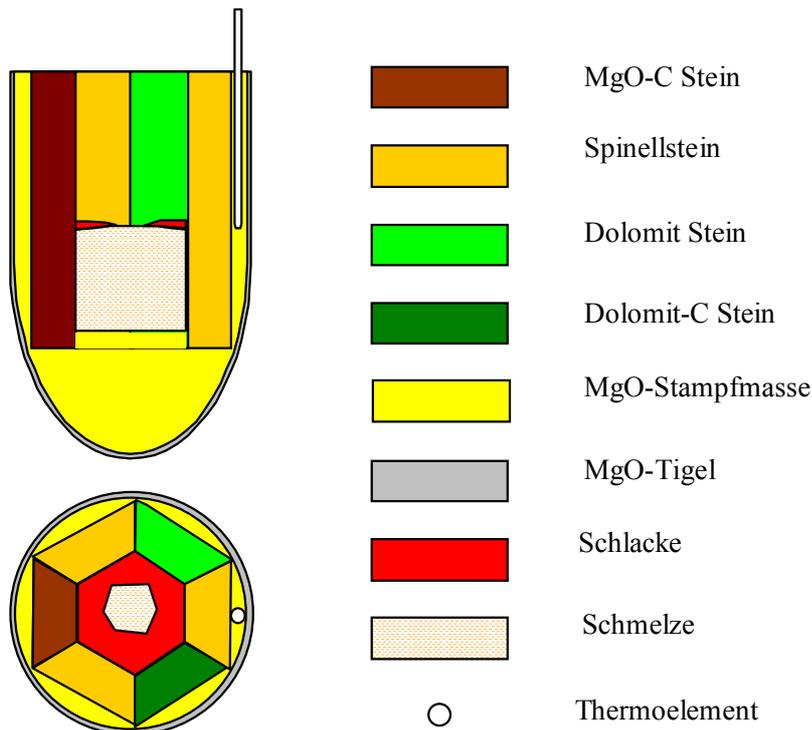


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung des Einbaus der Steinsegmente im Induktionsofen bei der Versuchsdurchführung

Nach dem Einschmelzen von Stahl wurden bei 1570 °C 75 g Schlacke portionsweise zugegeben. Die Versuchstemperatur lag im Bereich von 1590 bis 1640 °C. Für die Versuchsdurchführung wurden 3100 g Stahl ST24 eingesetzt. Die Atmosphäre war N<sub>2</sub>. Die Versuchsdauer betrug 3 Stunden. Im Abstand von einer Stunde nach dem Schlackeneinschmelzen wurde eine Schlackenprobe entnommen. Nach der Versuchsdurchführung wurde der Induktionsofen ausgeschaltet und der MgO-Tiegel mit den eingebauten Steinsegmenten bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Zerschlagen des MgO-Tiegels wurden alle Steinsegmenten visuell auf Rißbildung untersucht. Trotz des schnellen Aufheiz- und Abkühlungsregimes waren bei der Begutachtung der Steinsegmente keine Risse erkennbar. In den **Tabellen 3.7-3.9** sind die Ergebnisse über die durchgeführten

Verschlackungstests im Induktionsofen zusammengefasst. Die physikalische und chemische Kennwerte der untersuchten Steine sind in **Tabelle 3.10** dargestellt.

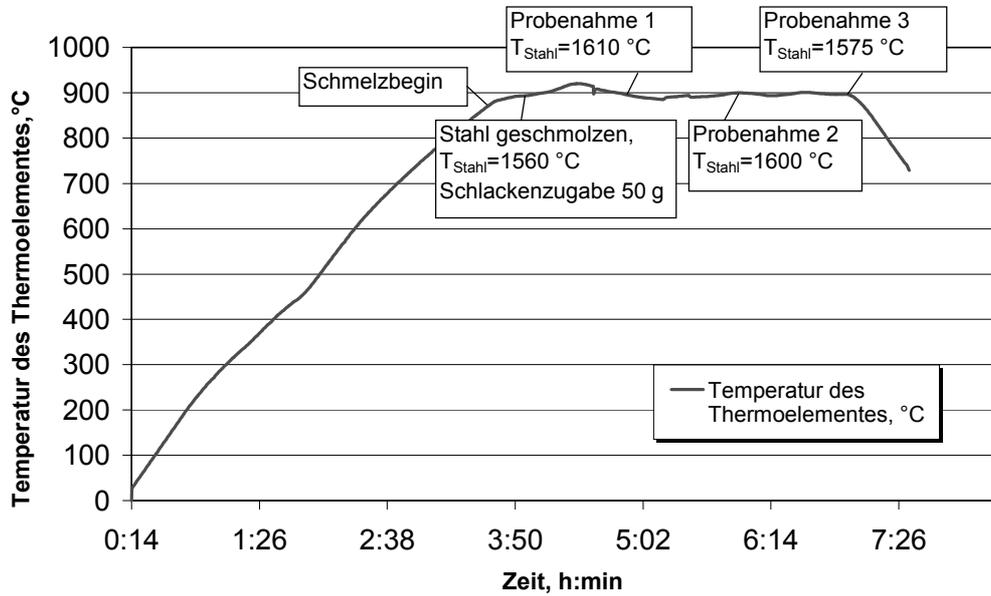


Abbildung 3.8 Aufheizregime im Induktionsofen beim Versuch mit der Schlacke 1

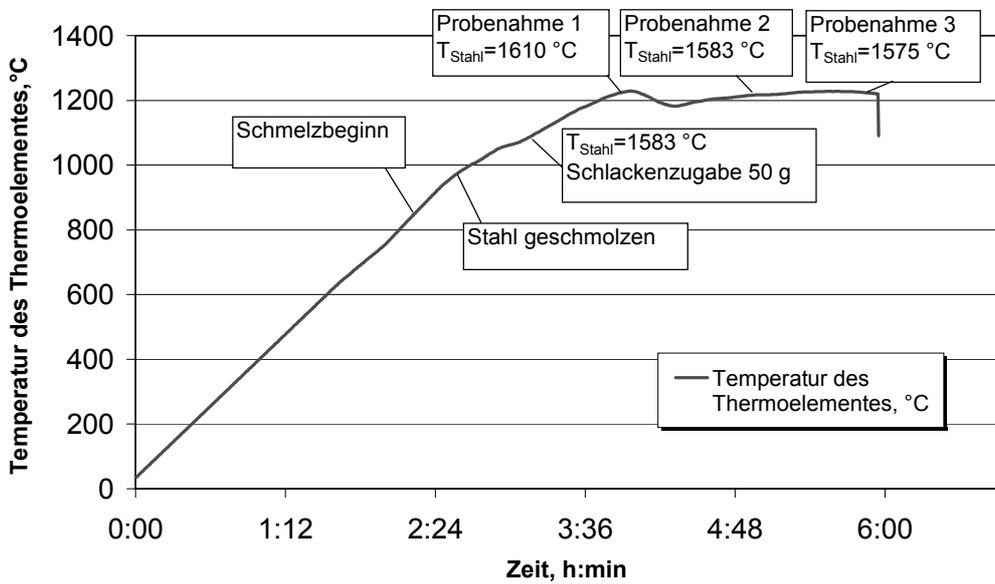


Abbildung 3.9 Aufheizregime im Induktionsofen beim Versuch mit der Schlacke 2

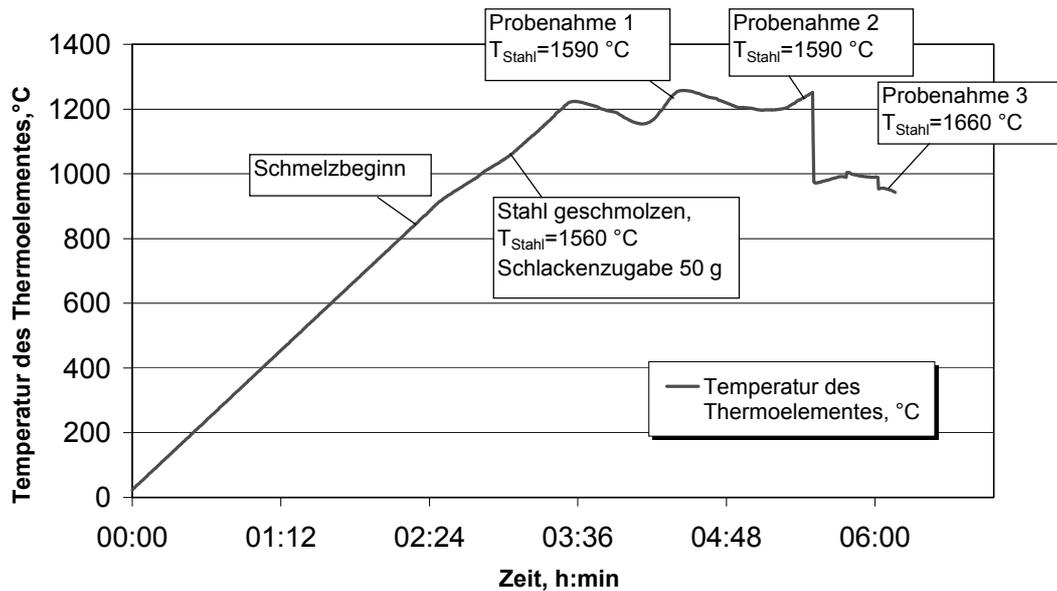


Abbildung 3.10 Aufheizregime im Induktionsofen beim Versuch mit der Schlacke 3

Tabelle 3.7 Übersicht des Segmentversuchs mit Schlacke 1 (vgl. **Tabelle 3.6**) im Induktionsofen an verschiedenen Feuerfestmaterialien

Dauer, h:min		Bemerkungen
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
03:30		$T_{\text{au\ss}}=837\text{ °C}$ , Schmelzbeginn
04:00	Temperaturmessung, Schlackenzugabe	Stahl geschmolzen, $T_{\text{Stahl}}=1560\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=891\text{ °C}$ Schlackenzugabe 25 g
04:15	Schlackenzugabe	Schlackenzugabe 25 g
04:30	Temperaturmessung, Schlackenzugabe	$T_{\text{Stahl}}=1640\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=916\text{ °C}$ , Schlackenzugabe 25 g
04:55	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1610\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=904\text{ °C}$ , Probenahme 1
05:30	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1589\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=891\text{ °C}$
06:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1600\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=985\text{ °C}$ , Probenahme 2
06:30	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1625\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=895\text{ °C}$
07:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1575\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=897\text{ °C}$ . Probenahme 3

Tabelle 3.8 Übersicht des Segmentversuchs mit Schlacke 2 (vgl. **Tabelle 3.6**) im Induktionsofen an verschiedenen Feuerfestmaterialien

Dauer, h:min		Bemerkungen
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
04:15		$T_{\text{au\ss}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schmelzbeginn
05:35		Stahl geschmolzen
05:40	Temperaturmessung, Schlackenzugabe	$T_{\text{Stahl}}=1545\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1056\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schlackenzugabe 25 g
05:55	Temperaturmessung, Schlackenzugabe	$T_{\text{Stahl}}=1583\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1073\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schlackenzugabe 25 g
05:10	Schlackenzugabe	Schlackenzugabe 25 g
06:55	Probenahme von Schlacke	Probenahme 1
07:05	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1593\text{ }^{\circ}\text{C}$
07:55	Probenahme von Schlacke	Probenahme 2
08:55	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1583\text{ }^{\circ}\text{C}$
08:05	Probenahme von Schlacke	Probenahme 3

Tabelle 3.9 Übersicht des Segmentversuchs mit Schlacke 3 (vgl. **Tabelle 3.6**) im Induktionsofen an verschiedenen Feuerfestmaterialien

Dauer, h:min		Bemerkung
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
02:45		$T_{\text{au\ss}}=870\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schmelzbeginn
03:20	Temperaturmessung	Stahl geschmolzen, $T_{\text{Stahl}}=1560\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1025\text{ }^{\circ}\text{C}$
03:25	Schlackenzugabe	Schlackenzugabe 25 g
03:35	Schlackenzugabe	Schlackenzugabe 25 g
03:55	Schlackenzugabe	$T_{\text{Stahl}}=1583\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1073\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schlackenzugabe 25 g
04:10	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
04:25	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1590\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1182\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Probenahme 1
04:50	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1680\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1240\text{ }^{\circ}\text{C}$
05:20	Temperaturmessung,	$T_{\text{Stahl}}=1590\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1207\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Probenahme 2
05:29		Thermoelement defekt
06:00	Temperaturmessung, Probenahme	$T_{\text{Stahl}}=1660\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{au\ss}}=981\text{ }^{\circ}\text{C}$ Probenahme 3, Versuch frühzeitig abgebrochen.

Tabelle 3.10 Physikalische und chemische Kennwerte der untersuchten Steine<sup>1</sup>

	Materialbezeichnung			
	<i>Stein PL 95</i>	<i>DOMINAL 40 PK</i>	<i>DOVAL R-303/2</i>	<i>PK ATN 8D</i>
<u>Physikalische Daten:</u>				
Rohdichte, g/cm <sup>3</sup>	3,00-3,10	2,93	2,91	3,00-3,10
offene Porosität, %	6	3,50	5,5	-
Kaltdruckfestigkeit, MPa	35	65	130	-
Körnung, mm	-	-	-	0-6
<u>Chemische Zusammensetzung, %:</u>				
MgO	96,0	40	43	2,5
CaO	1,7	58	55	2,1
SiO <sub>2</sub>	1,1	0,8	0,8	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,4	0,4	95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,8	0,8	0,05
Restkohlenstoffgehalt	5,0	5,1	3,0	-
<u>Nach Verkoken bei 1000 °C</u>				
Rohdichte, g/cm <sup>3</sup>	-	2,79	2,88	-
offene Porosität, %	-	13,5	12,3	-
Kaltdruckfestigkeit, MPa	-	65	62	-
Wärmedehnung bei 1000 °C, %	-	1,3	1,4	-
Wärmeleitfähigkeit bei 1000 °C, W/mK	-	4,3	3,3	-
mittlere spezifische Wärme bei 20-1000 °C, kJ/kgK	-	1,03	1,03	-
Kaltdruckfestigkeit bei 1500 °C, N/mm	-	-	-	> 100
bleibende lineare Wärmedehnung bei 1500 °C, %	-	-	-	+0,35
Wärmeleitfähigkeit bei 500, 800 und 1000 °C, W/mK	-	-	-	2,36/2,08/ 1,89

<sup>1</sup> Herstellerangaben

Die Schlackenzusammensetzung verändert sich in Abhängigkeit von der Versuchszeit (**Abbildungen 3.11-3.13**). Während die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{FeO}$ -Gehalte ansteigen, haben sich die  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalte infolge der Infiltration ins Feuerfestmaterial verringert. Die Zunahme des  $\text{MgO}$ -Gehaltes der Schlacke kann durch das Herausfallen von  $\text{MgO}$ -Körnern aus den entkohlten  $\text{MgO}$ -C-Steinen oberhalb der Schmelze erklärt werden, ebenso durch Lösung aus dem mit  $\text{MgO}$ -Masse ausgestampften Boden.

Den stärksten Verschleiß zeigen die Dolomitsteine **DOVAL R-303/2** und **DOMINAL 40 PK**. Der hochtonerdehaltige Stein mit Spinellzusatz **PK ATN 8D** hat nur einen halb so starken Verschleiß (siehe **Kapitel 3.2.4**). Bei allen Dolomitsteinen und hochtonerdehaltigen Segmenten ist die Schlackenzonzone deutlich zu erkennen. Der  $\text{MgO}$ -C-Stein **PL95** weist die beste Schlackenresistenz auf. Im Bereich oberhalb der Schmelze wurde bei den Dolomit- und  $\text{MgO}$ -C-Steinen eine deutliche Entkohlungs-schicht festgestellt (**Abbildungen 3.14-3.16**).

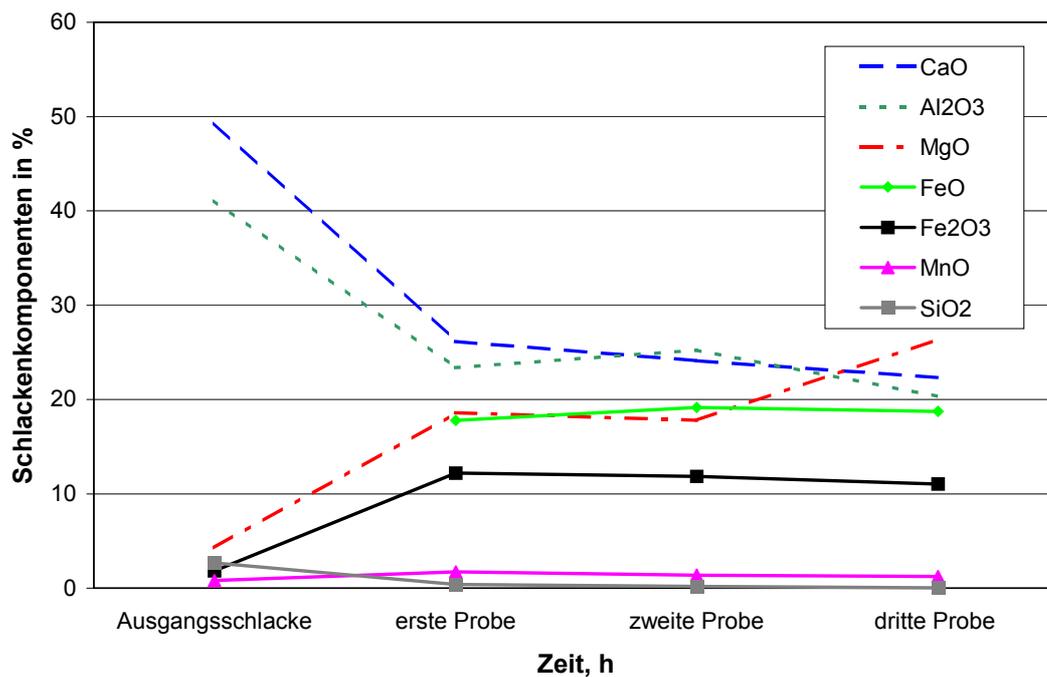


Abbildung 3.11 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit beim Versuch 1

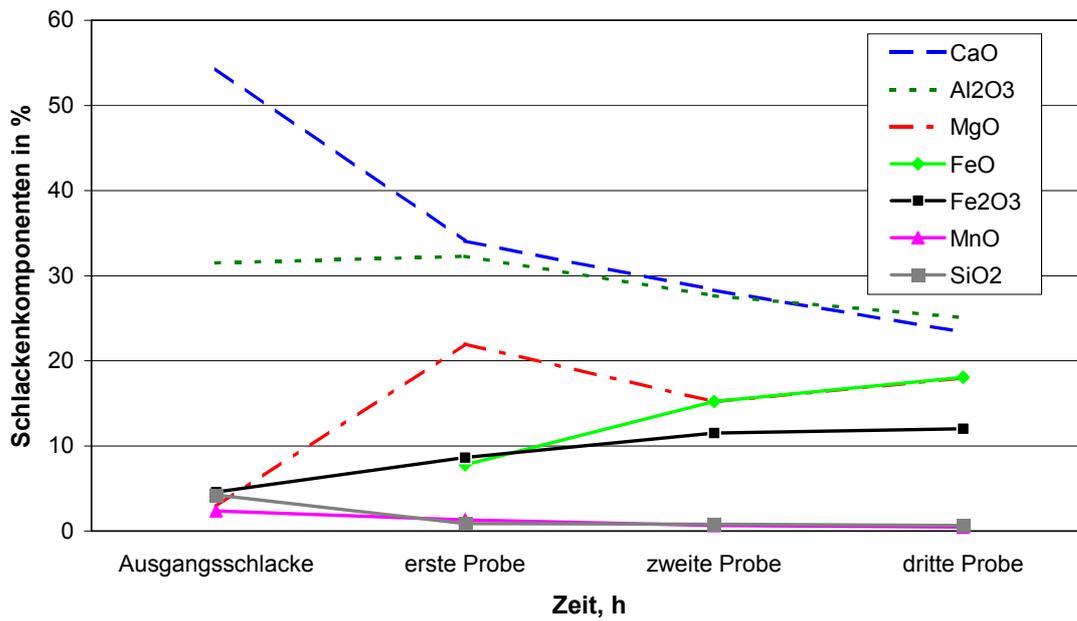


Abbildung 3.12 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit beim Versuch 2

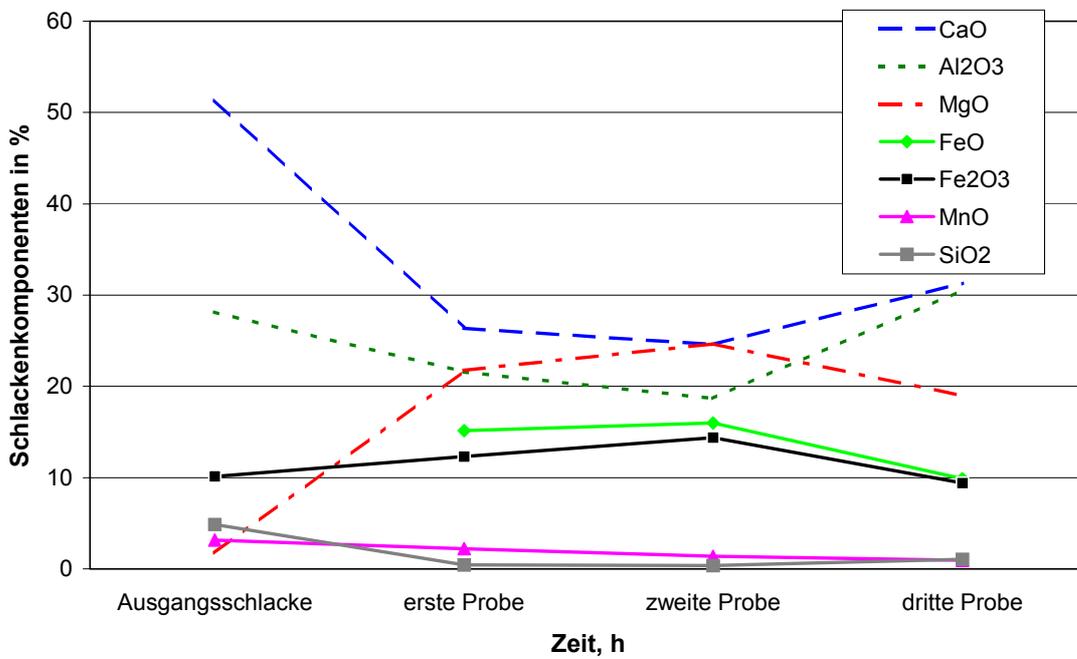
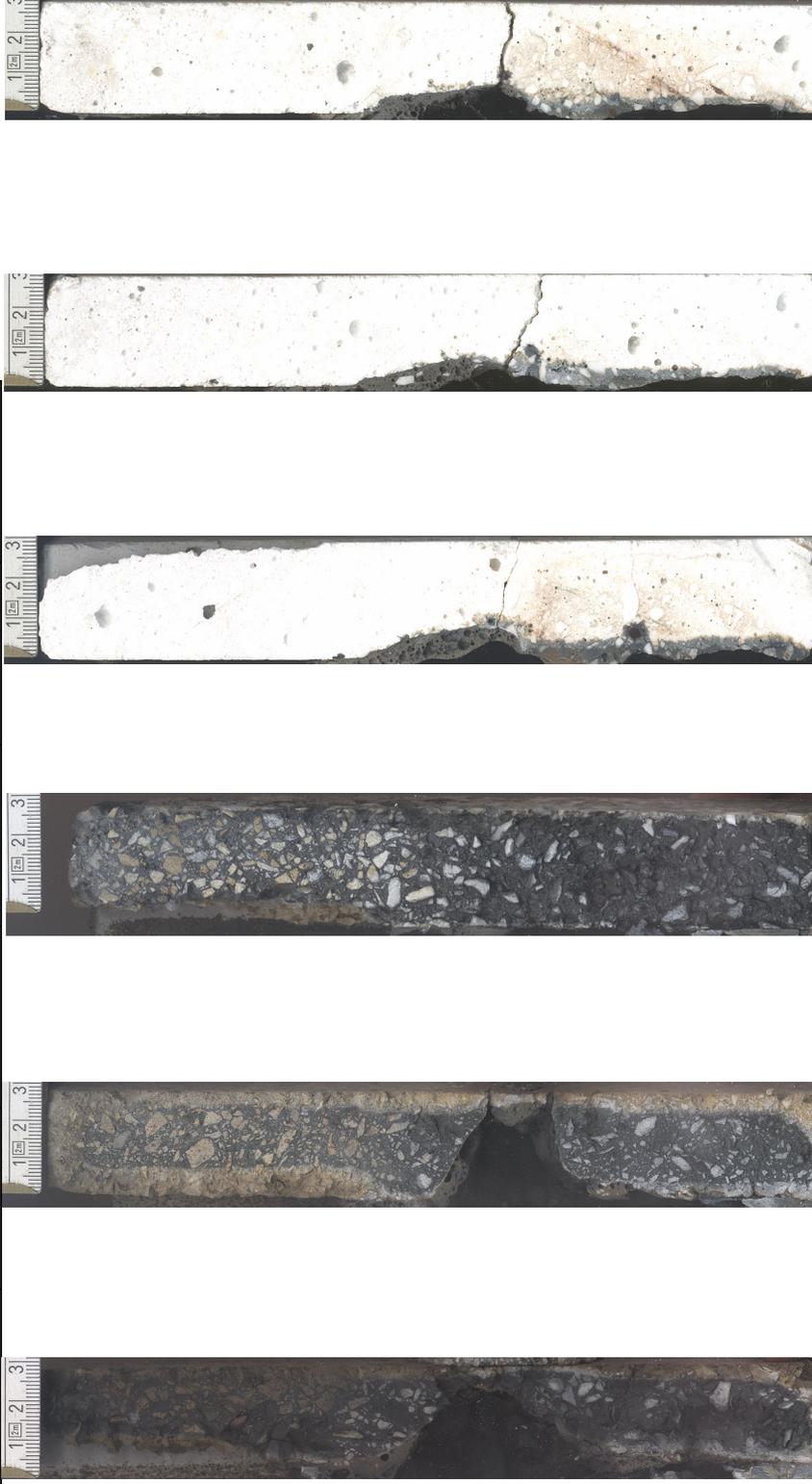


Abbildung 3.13 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit beim Versuch 3

Chemische Zusammensetzung der Schlacke 1 in %

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
1,83	0,84	49,30	-	41,10	2,66	4,30

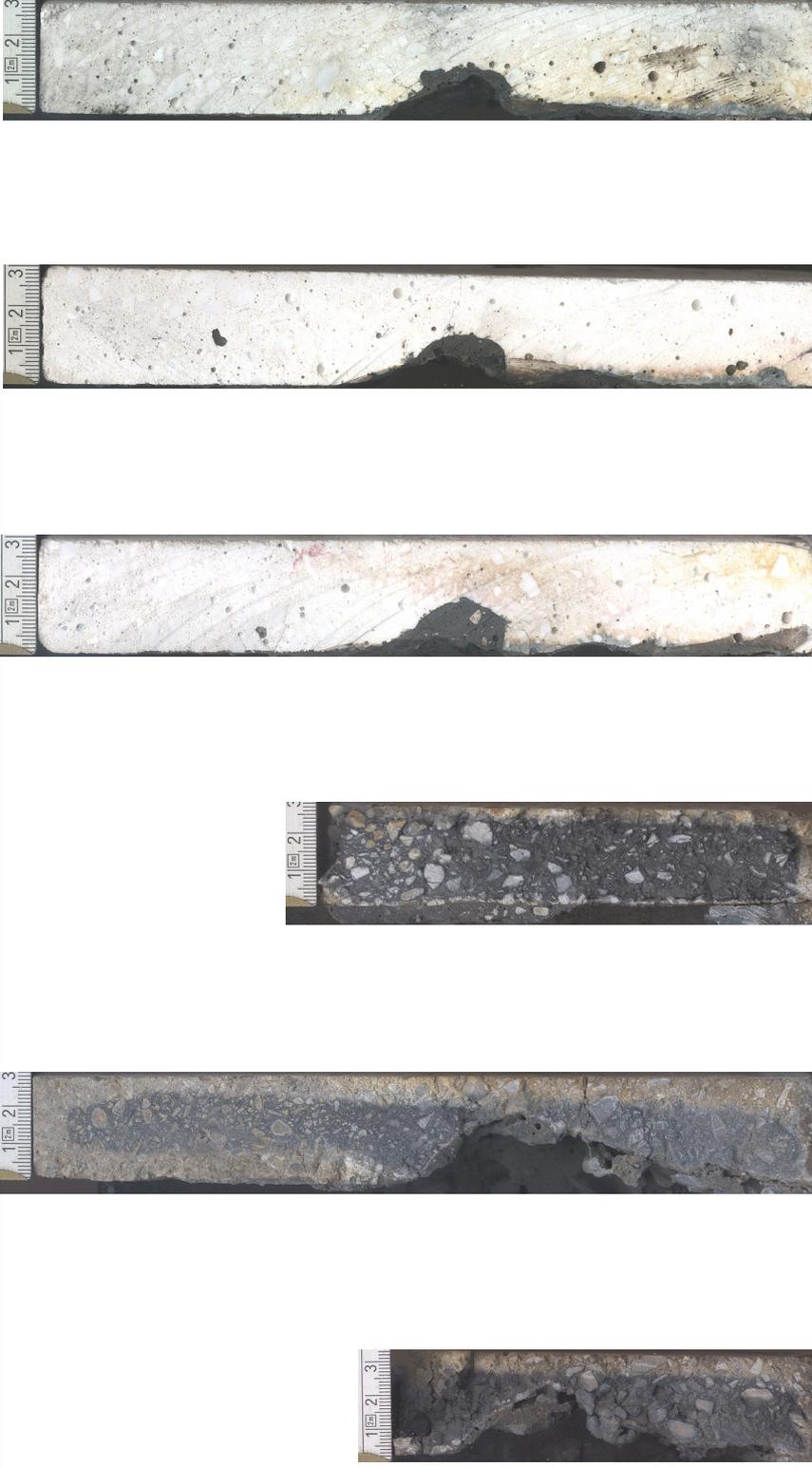


**DOMINAL 40 PK** *Dolomitsteine*     **DOVAL R-303/2** *MgO-C Stein*     **Stein PL 95** *hochtonerdehaltige Steine*     **PK ATN 8D (Seg. 2)** *PK ATN 8D (Seg. 3)*

Abbildung 3.14 Ausbruchmaterial nach dem Versuch mit der Schlacke 1 im Induktionsofen

Chemische Zusammensetzung der Schlacke 2 in %

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
4,60	2,37	54,30	0,11	31,5	4,24	2,88

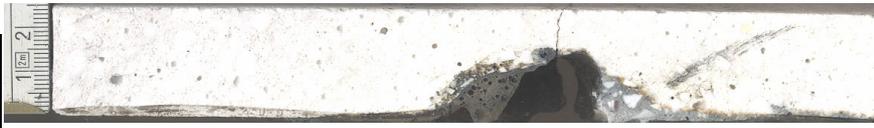


**DOMINAL 40 PK** DOVAL R-303/2 Stein PL 95 PK ATN 8D (Seg. 1) PK ATN 8D (Seg. 2) PK ATN 8D (Seg. 3)  
**Dolomitsteine** MgO-C Stein hochtonerdehaltige Steine

Abbildung 3.15. Ausbruchmaterial nach dem Versuch mit der Schlacke 2 im Induktionsofen

Chemische Zusammensetzung der Schlacke 3 in %

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
10,12	3,17	51,40	0,29	28,40	4,86	1,76



**DOMINAL 40 PK Dolomisteine**  
**DOVAL R-303/2 MgO-C Stein**

**Stein PL 95**

**PK ATN 8D (Seg. 1) PK ATN 8D (Seg. 2) PK ATN 8D (Seg. 3)**  
**hochtonerdehaltige Steine**

Abbildung 3.16. Ausbruchmaterial nach dem Versuch mit der Schlacke 3 im Induktionsofen

### 3.2.2 Schlackenresistenz der hochtonerdehaltigen Gießmasse

Diese Versuchsreihe wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Schlackenresistenz der feuerfesten Gießmasse mit den bei der EKO Stahl GmbH verwendeten Schlacken unter Laborbedingungen zu testen. Die chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacken ist in der **Tabelle 3.11** angegeben. Die physikalischen und chemischen Daten der Gießmasse finden sich in **Tabelle 3.10** (siehe PK ATN 8 D).

Tabelle 3.11 Chemische Zusammensetzung der Pfannenschlacken

Schlackenbestandteile	Zusammensetzung, %		
	Schlacke 1	Schlacke 2	Schlacke 3
Fe <sub>ges</sub>	0,60	2,90	4,10
MnO	0,85	1,99	2,64
CaO	40,50	55,50	33,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,18	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,90	25,80	36,30
SiO <sub>2</sub>	12,60	7,30	6,10
MgO	7,80	3,00	7,70

Zur Untersuchung der Gießmasse wurde ein Tiegel mit den in der **Abbildung 3.17** angegebenen Abmessungen hergestellt, indem die Gießmasse mit 6 %Wasser vorgemischt und in die Form vergossen wurde. Nach 6 Stunden wurde die Form entfernt und der Tiegel anschließend 24 Stunden an Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Tiegel in den Muffelofen eingesetzt, 72 Stunden bis auf 950 °C aufgeheizt (**Abbildung 3.18**) und im Ofen abgekühlt.

Die schematische Darstellung des Tiegeleinbaues in den Induktionsofen ist in der **Abbildung 3.19** dargestellt.

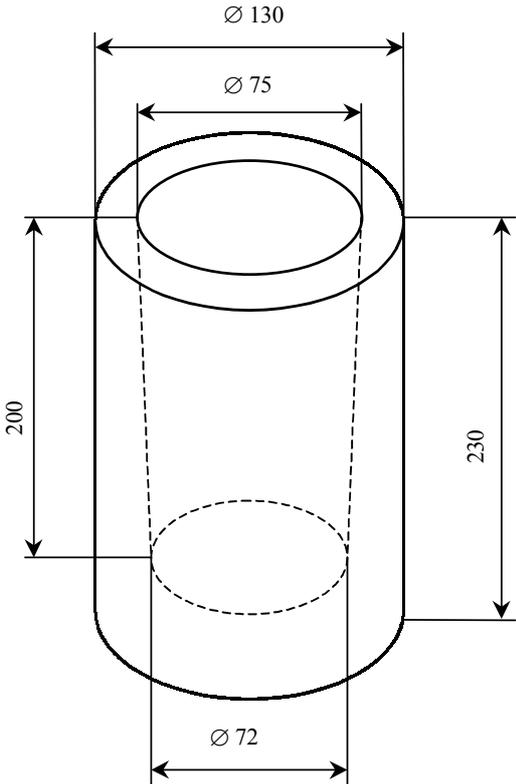


Abbildung 3.17 Abmessungen des Tiegels in mm

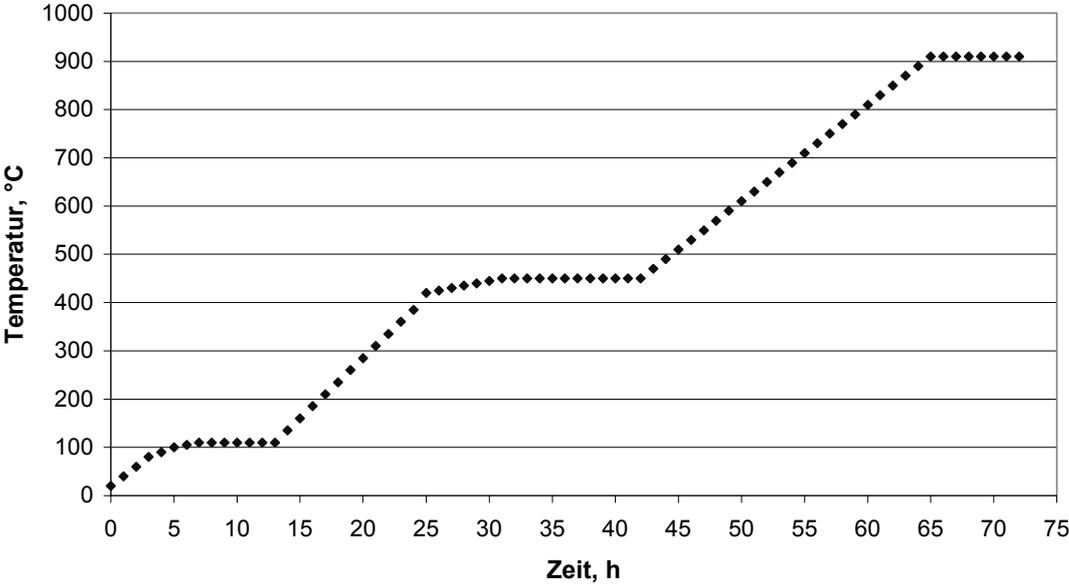


Abbildung 3.18 Aufheizkurve des Tiegels.

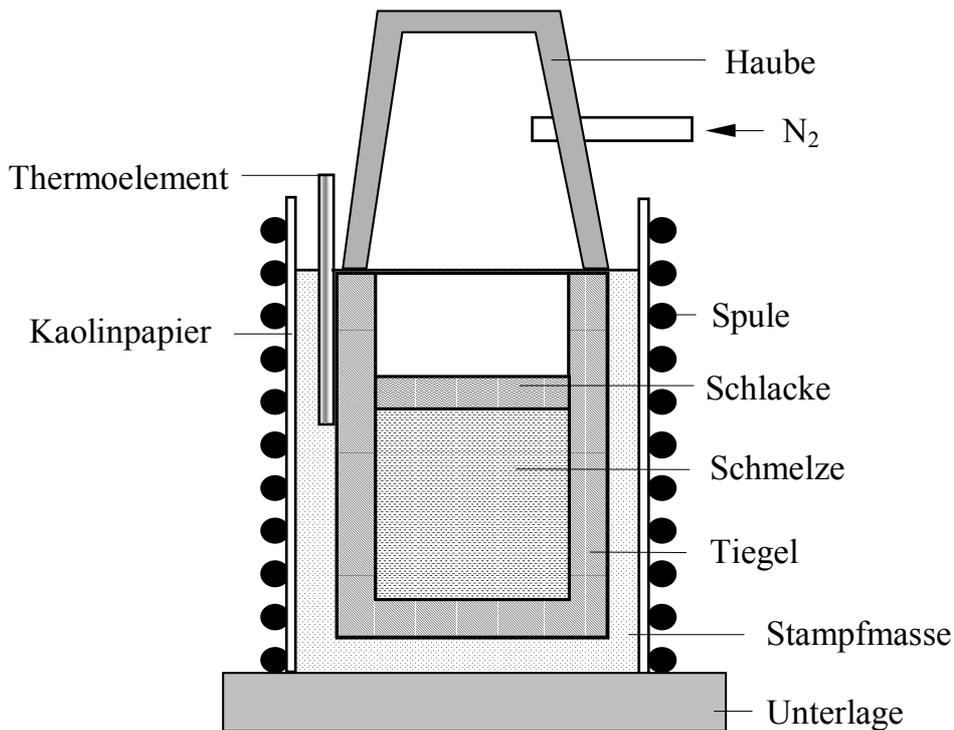


Abbildung 3.19 Schematische Darstellung des Tiegeleinbaues in den Induktionsofen

Die Versuchsdurchführung ist im **Kapitel 3.2.1** beschrieben (siehe Seite 40). Die chemische Zusammensetzung des Stahls ist in der **Tabelle 3.12** angegeben.

Tabelle 3.12 Chemische Zusammensetzung der Stähle

Komponente	Zusammensetzung in %		
	Stahl 1 (Si-, Mn-legiert)	Stahl 2 (ABS-Si-legiert)	Stahl 3 (ABS-Si-frei)
C	0,175	0,111	0,047
Si	0,419	0,203	0,012
Mn	1,180	0,62	0,512
P	0,014	0,016	0,009
S	0,007	0,010	0,007
Al	0,034	0,034	0,046
Cr	0,036	0,036	0,021
Ni	0,034	0,041	0,033
Mo	0,003	0,005	0,002
Cu	0,004	0,032	0,02
N <sub>2</sub>	0,004	0,004	0,004

Nach der Versuchsdurchführung wurde der Induktionsofen ausgeschaltet und die Schmelze aus dem Versuchstiegel abgestochen. In den **Tabellen 3.13-3.15** sind Übersichten über die durchgeführten Verschlackungstests zusammengefaßt.

Tabelle 3.13 Übersicht über den Versuch mit Schlacke 1 im Induktionsofen

Dauer, h:min		Bemerkungen
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
02:15	Schmelzbeginn	$T_{\text{au\ss}}=837\text{ °C}$
02:45	Temperaturmessung, Versuchsbeginn	Stahl geschmolzen, $T_{\text{Stahl}}=1570\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=935\text{ °C}$ Schlackenzugabe ca. 25 g
03:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1603\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1031\text{ °C}$ Schlackenzugabe 25 g
03:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1610\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1091\text{ °C}$ , Probeentnahme 1, Schlackenzugabe 25 g
04:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1580\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1087\text{ °C}$
04:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1610\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1104\text{ °C}$ , Probeentnahme 2
05:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1595\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1100\text{ °C}$
05:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1627\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1112\text{ °C}$ . Probeentnahme 3, Versuchsende

Tabelle 3.14 Übersicht über den Versuch mit Schlacke 2 im Induktionsofen

Dauer, h:min		Bemerkungen
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
03:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1616\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=970\text{ °C}$ , Schlackenzugabe 25 g
03:30	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1580\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1028\text{ °C}$ , Schlackenzugabe 25 g
04:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1622\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1158\text{ °C}$ , Probeentnahme 1, Schlackenzugabe 25 g
04:30	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1586\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1148\text{ °C}$
05:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1613\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1178\text{ °C}$ , Probeentnahme 2
05:30	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1623\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1173\text{ °C}$
06:00	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1595\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1184\text{ °C}$ , Probeentnahme 3, Versuchsende

Tabelle 3.15 Übersicht über den Versuch mit Schlacke 3 im Induktionsofen

Dauer, h:min		Bemerkungen
00:00	Versuchsbeginn	Leistung 6 kW
02:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1650\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1058\text{ °C}$ , Schlackenzugabe 25 g
03:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1595\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1129\text{ °C}$ , Schlackenzugabe 25 g
03:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1614\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1146\text{ °C}$ , Probeentnahme 1, Schlackenzugabe 25 g
04:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1605\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1162\text{ °C}$
04:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1620\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1170\text{ °C}$ , Probeentnahme 2
05:15	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1593\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1164\text{ °C}$
05:45	Temperaturmessung	$T_{\text{Stahl}}=1608\text{ °C}$ , $T_{\text{au\ss}}=1162\text{ °C}$ , Probeentnahme 3, Versuchsende

**Abbildungen 3.20-3.22** zeigen die Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit.

Aus diesen Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schlacke durch das Auflösen des Feuerfestmaterials ansteigt. Im Gegensatz dazu nehmen die CaO- und MgO-Gehalte durch die steigende Schlackenmenge und die Schlackeninfiltration kontinuierlich ab. Das Stahlbad wird während der Versuchszeit oxidiert. Das ist durch den steigenden Eisenoxidgehalt der Schlacke zu sehen. Der Anstieg des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes in der ersten Periode und der Anstieg des MnO-Gehaltes über die gesamte Versuchszeit ist auf die Oxidation der Legierungselemente des Stahls zurückzuführen.

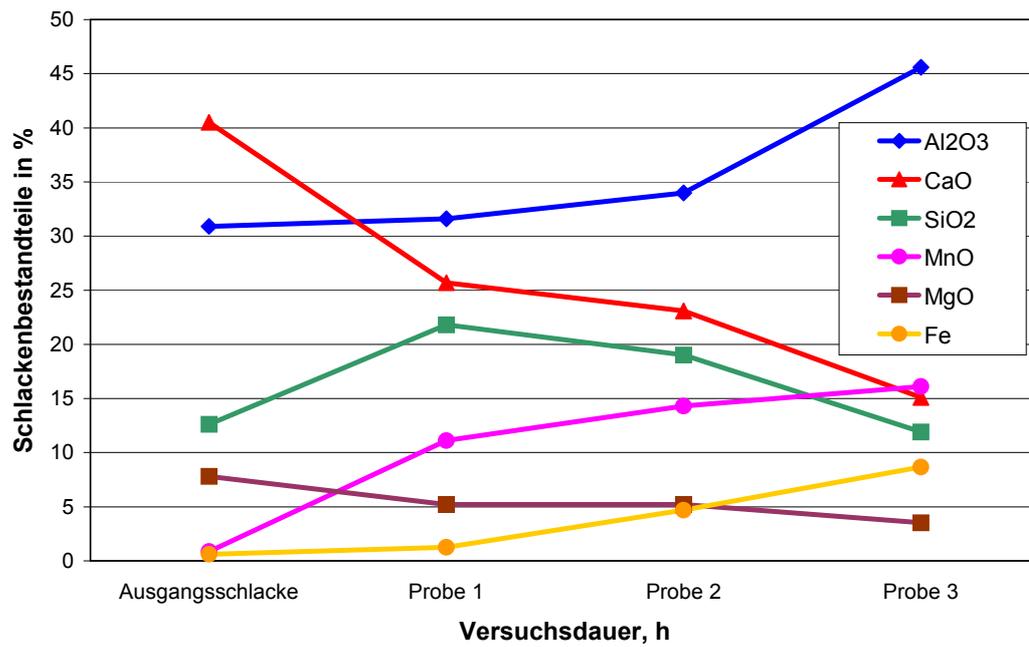


Abbildung 3.20 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit (Versuch 1, hohtonerdehaltige Gießmasse mit Schlacke 1)

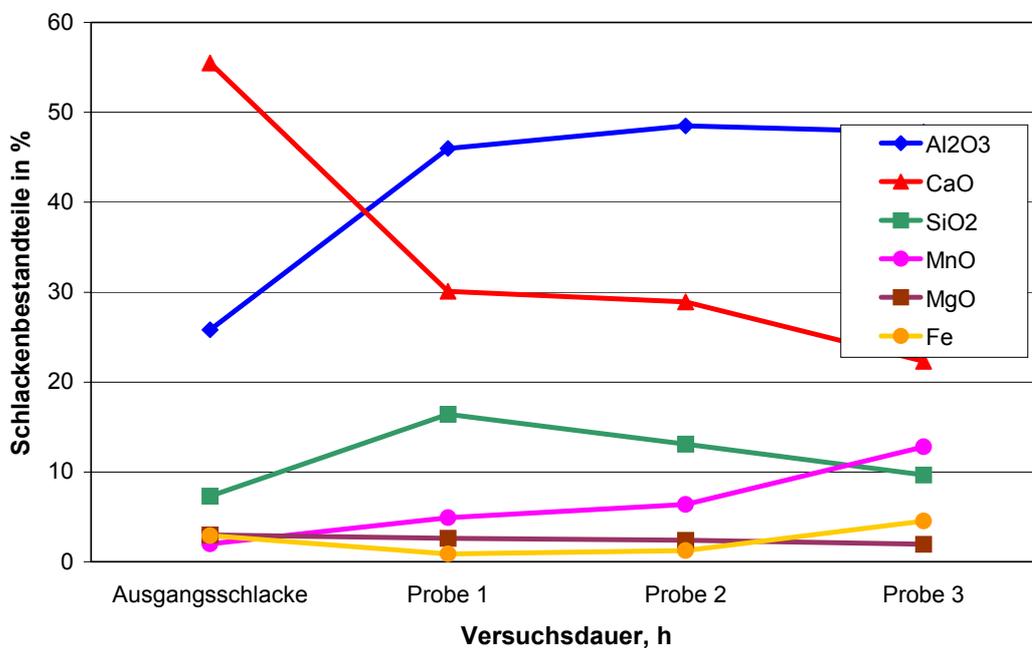


Abbildung 3.21 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit (Versuch 2, hohtonerdehaltige Gießmasse mit Schlacke 2)

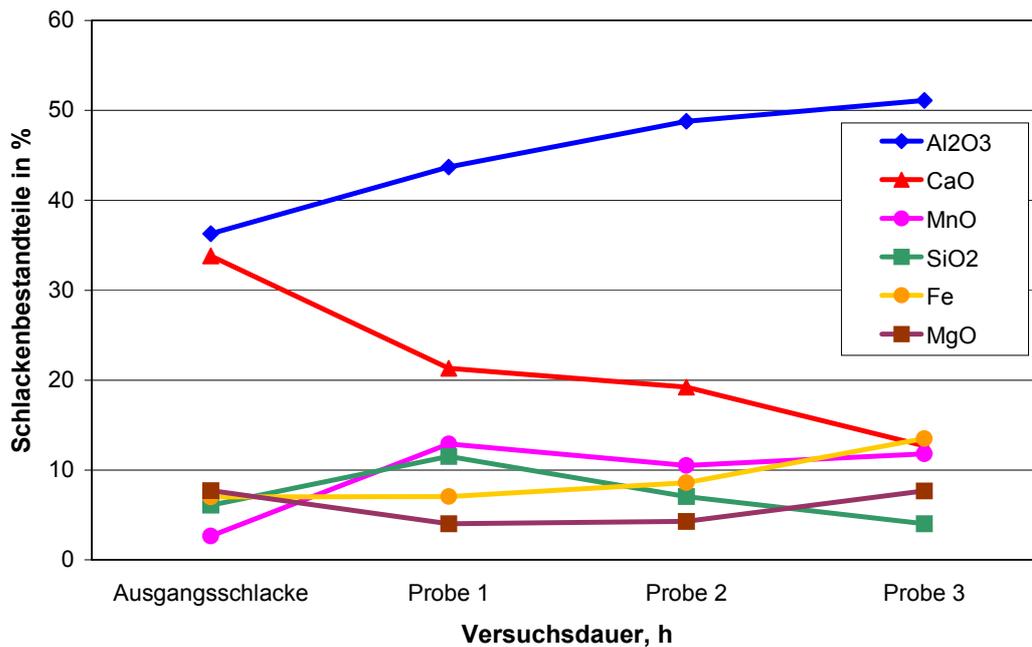


Abbildung 3.22 Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchszeit (Versuch 3, hochtonerdehaltige Gießmasse mit Schlacke 3)

In der **Abbildung 3.23** sind Tiegelschnitte nach der Versuchsdurchführung dargestellt. Nach den Verschlackungstests wurden zwei Infiltrationsvorgänge erkannt, eine flächenmäßige und eine lokale Infiltration. Eine flächenmäßige Infiltration ist in der Schlackenzone und eine lokale Infiltration im unteren Tiegelbereich zu erkennen. Herstellungsbedingt weisen Tiegel einen unterschiedlichen Verdichtungsgrad und dadurch auch eine unterschiedliche Porosität über die Tiegelhöhe auf (siehe **Tabelle 3.17, Kapitel 3.2.3**). Die lokale Infiltration kann nur während des Stahlabstichs stattfinden, weil dann die Feuerfestoberfläche bis auf die Stahltemperatur aufgeheizt ist, was die Reaktion zwischen der Schlacke und dem hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial beschleunigt.

Das Versuchsmaterial ist temperaturwechselempfindlich. Nach dem Stahlabstich aus dem Tiegel entstehen während der Abkühlung an der Luft zahlreiche Risse im Tiegel. Das Feuerfestmaterial weist eine Rißbildung quer durch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korn und an der Grenze zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korn und Bindematrix auf. Diese ist vermutlich auf die unterschiedliche thermische Dehnung des infiltrierten und nicht infiltrierten Materials zurückzuführen.

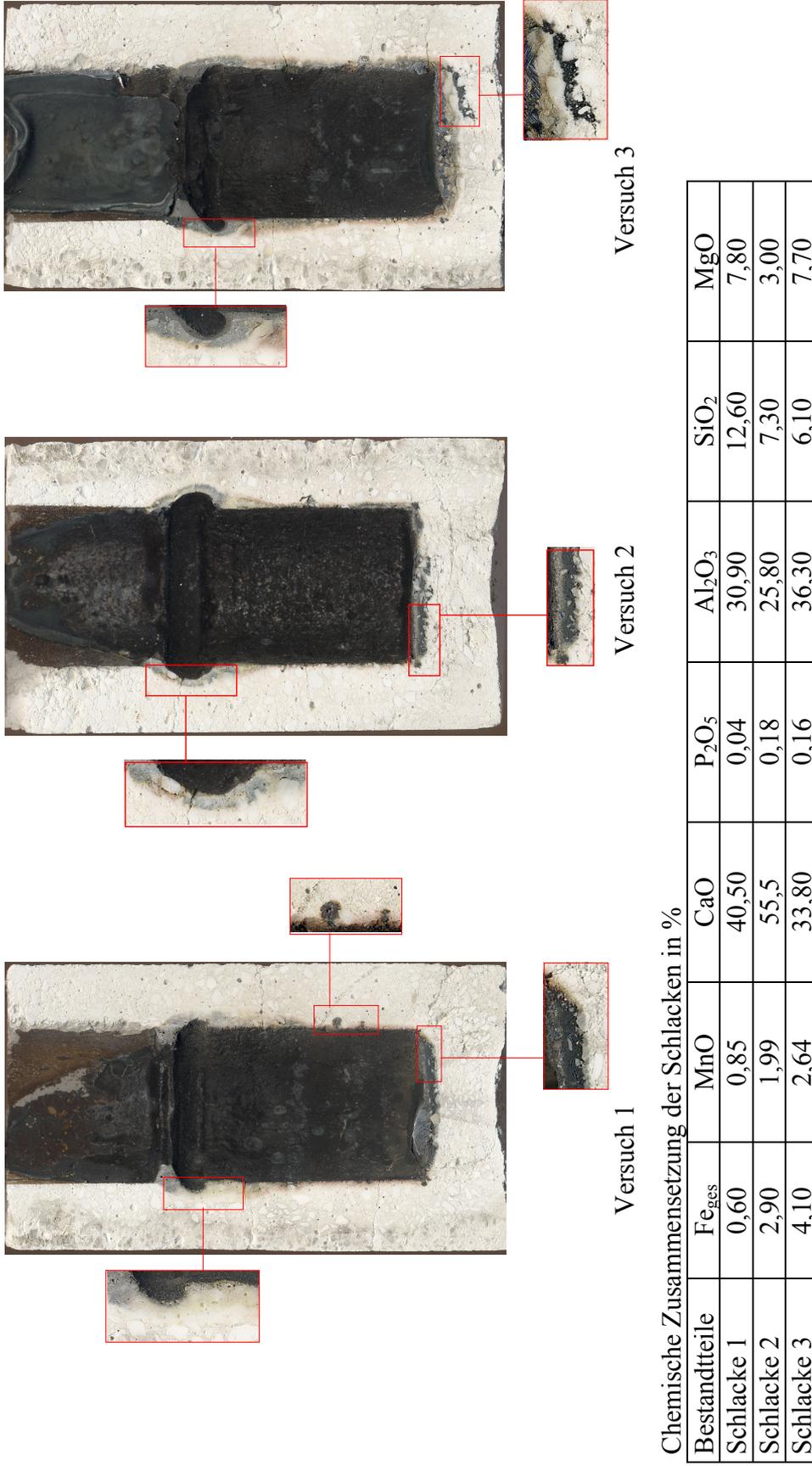


Abbildung 3.23 Tiegelschnitte nach der Versuchsdurchführung im Induktionsofen

### 3.2.3 Angriff der Brennschlacke auf die hochtonerdehaltige Gießmasse

Durch das Freibrennen der im Pfannenboden eingebauten Spülsteine mit Sauerstoff bildet sich aus aufgeschmolzenen Stahl- und Schlackenresten die sogenannte *Brennschlacke*. Infolge der horizontalen Lage der Pfanne auf dem Pfannenaufheizstand fließt die Brennschlacke aus dem Boden- in den unteren Wandbereich und greift das Feuerfestmaterial an.

Die nachfolgende Versuchsreihe hat das Ziel, die Schlackenresistenz der feuerfesten Gießmasse (physikalischen und chemischen Daten vgl. **Tabelle 3.10**) gegenüber der Brennschlacke (chemische Zusammensetzung in der **Tabelle 3.16**) zu überprüfen.

Tabelle 3.16 Chemische Zusammensetzung der Brennschlacke aus der Pfanne

Schlackenbestandteile	Zusammensetzung in %
FeO	57,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,60
MnO	0,30
CaO	1,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	k. A.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,23
SiO <sub>2</sub>	k. A.
MgO	1,27
TiO <sub>2</sub>	0,21

Tiegelherstellung, Tiegeleinbau in den Induktionsofen und Versuchsdurchführung sind im **Kapitel 3.2.2** beschrieben.

Aufheizkurve und Versuchsdauer ist in den **Abbildung 3.24** und **3.25** dargestellt. Die gesamte Menge der Brennschlacke betrug 3000 g, die Atmosphäre war Luft. Die Brennschlacke wurde in Stückform eingesetzt und induktiv aufgeschmolzen. Die Versuchstemperatur im Tiegel wurde nicht gemessen, und es wurde keine Schlackenprobe während der Versuchszeit entnommen, da auf der Schmelze immer eine Brücke aus Brennschlacke vorhanden war. Die Schlackenproben wurden nach Versuchsende aus den Bereichen entnommen: unmittelbar aus der Reaktionszone mit dem Feuerfestmaterial, im Übergang zwischen dem Wand- und Bodenbereich und aus dem mittleren und aus dem oberen Bereich.

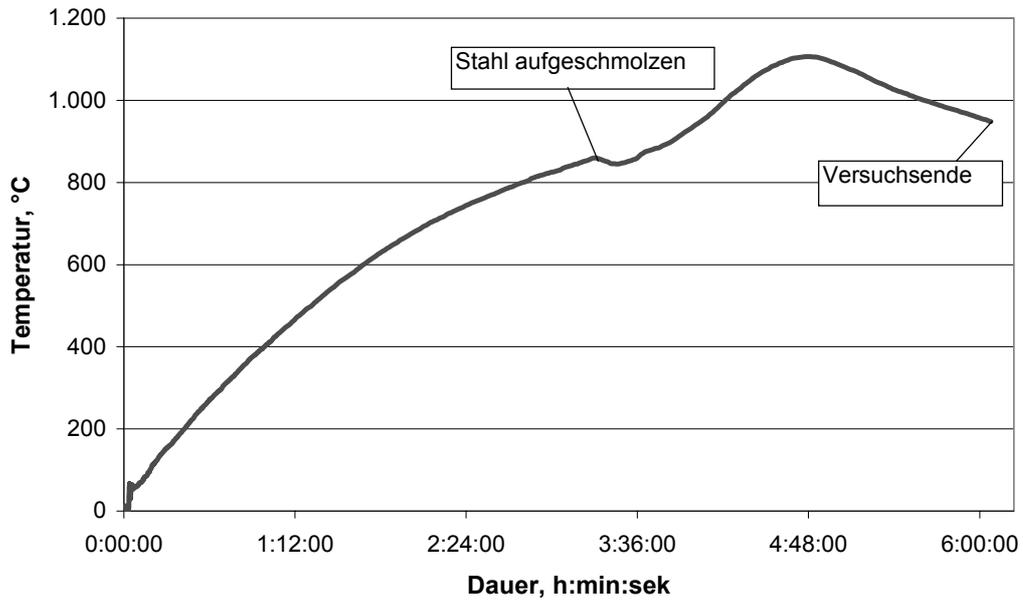


Abbildung 3.24 Aufheizregime und Versuchsdauer im Induktionsofen. Versuch 1

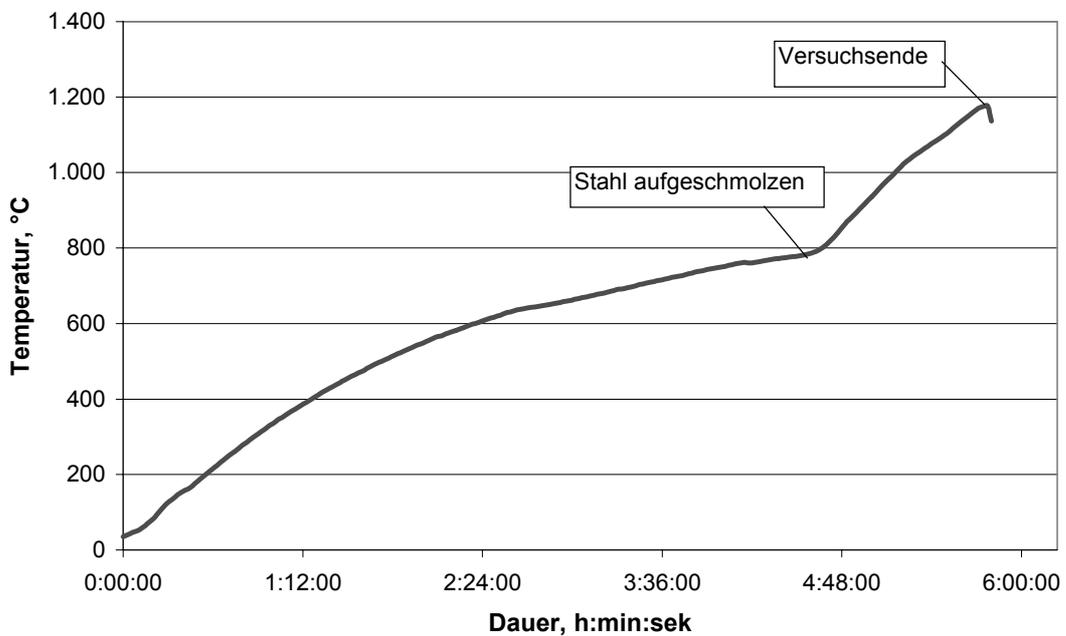


Abbildung 3.25 Aufheizregime und Versuchsdauer im Induktionsofen. Versuch 2

Nach dem Aufschmelzen wurden die Brennschlacken im Wesentlichen von Eisengranalien befreit. Es ist davon auszugehen, daß diese Schlacken eine Veränderung ihrer Zusammensetzung während der Versuchsdauer erfahren haben.

Nach der Versuchsdurchführung wurden die Tiegel zerschnitten. Die **Abbildung 3.26** zeigt die Schnittflächen der Tiegel. Beide Versuche mußten vorzeitig abgebrochen werden, weil die Schmelze aus den Tiegeln ausgelaufen war. Beide Tiegel zeigen im unteren Wand- bzw. Bodenbereich, wo die Schmelze am längsten im Kontakt mit dem Feuerfestmaterial war, einen extrem hohen Verschleiß. Die Restwanddicke im unteren Wandbereich (rote Pfeile) betrug 24 mm beim Versuch 1 und 20 mm beim Versuch 2 im Vergleich zur ursprünglichen Wanddicke von 31 mm. Im Bodenbereich ist ein Vergleich nicht möglich, da der Boden beim Versuch 1 vollständig durch die Schmelze aufgelöst wurde. Nach dem Versuch 2 betrug die Restwanddicke im Bodenbereich 20 mm.

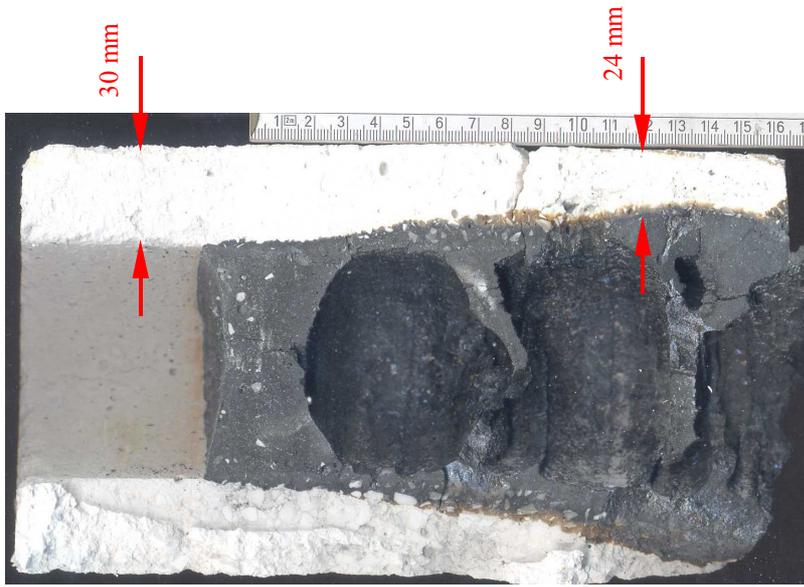
Im Vergleich zu den anderen Versuchen ist deutlich ersichtlich, daß die Brennschlacke einen sehr starken Verschleiß verursacht.

Wegen der herstellungsbedingten Unterschiede weisen diese Tiegel ebenfalls verschiedene Porositäten und Dichten über der Tiegelhöhe auf (**Tabelle 3.17**). Die Materialproben wurden im oberen Tiegelbereich (20 mm von der oberen Kante) und unteren Tiegelbereich (20 mm vom Boden) entnommen.

Das Feuerfestmaterial weist in dieser Versuchsreihe keine Rißbildungen durch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korn sowie an den Grenzen zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Korn und Matrix auf.

Tabelle 3.17 Dichte und offene Porosität der Tiegel über der Tiegelhöhe

<b>Tiegel-Nr</b>	<b>Dichte, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>offene Porosität, %</b>
1 (oben)	3,14	12,30
1 (unten)	3,09	18,40
2 (oben)	3,10	11,04
2 (unten)	3,02	17,5



Versuch 1



Versuch 2

Zusammensetzung der Brennschlacke	
Komponente	Zusammensetzung %
FeO	57,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,60
MnO	0,30
CaO	1,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	k. A.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,23
SiO <sub>2</sub>	k. A.
MgO	1,27
TiO <sub>2</sub>	0,21

Abbildung 3.26 Tiegelerschnitte nach der Versuchsdurchführung im Induktionsofen mit der Brennschlacke. Hochtonerdehaltige Gießmasse

Zur Bestimmung der Veränderung der chemischen Zusammensetzung wurden aus den oberen, mittleren und unteren Tiegelbereichen Schlackenproben entnommen. Allgemein ist zu erkennen, daß die Schlacke im oberen kaum, im mittleren nur im begrenzten Umfang und im unteren Tiegelbereich während der gesamten Versuchsdauer mit dem Feuerfestmaterial zur Reaktion gelangte.

Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Versuchsdauer ist in der **Abbildung 3.27** dargestellt.

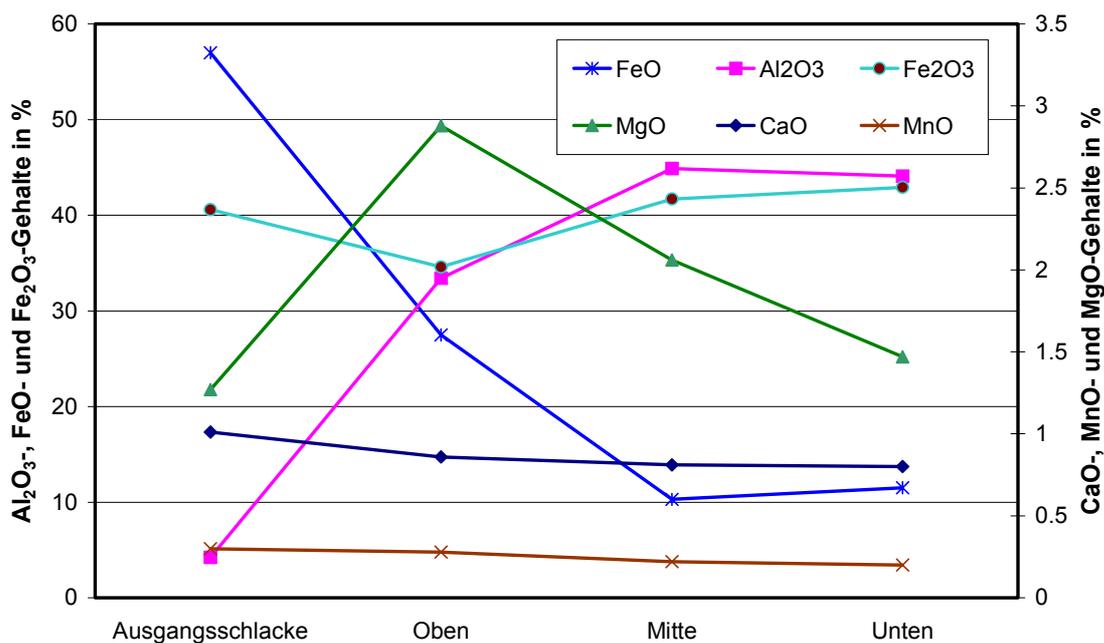


Abbildung 3.27 Veränderung der Brennschlackezusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiegelhöhe

Weil die Schlacke im Wesentlichen aus Eisenoxiden und das Feuerfestmaterial aus Aluminiumoxid besteht, ist die Mengenänderung dieser beiden Oxide von Bedeutung. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Schlacke nimmt mit der Versuchsdauer zu und der FeO-Gehalt verringert sich. Dieser Verlauf ist auf die Auflösung des Feuerfestmaterials durch die Schlacke und auf eine Infiltration von Eisenoxiden ins Feuerfestmaterial zurückzuführen.

### **3.2.4 REM-Untersuchung der hochtonerdehaltigen Gießmasse nach der Verschlackung**

Das Ziel der REM-Untersuchungen zur Bewertung der Verschlackung war es, den Verschleißmechanismus des hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterials durch die typischen Pfannenschlacken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Pfannenbrennschlacken zu erforschen.

Aus dem Schlackenbereich wurde das Feuerfestmaterial herausgeschnitten und nach dem üblichen Präparationsverfahren für die REM-Untersuchungen vorbereitet [66].

Es muß betont werden, daß die Tiegel nach dem bei EKO Stahl üblichen Aufheizregime für die Pfannen aufgeheizt wurden, wobei die Maximaltemperatur 950 °C betrug. Bei dieser niedrigen Temperatur kann sich die gewünschte CA6-Matrix im Feuerfestmaterial noch nicht ausbilden. Die vorhandene Matrix ist sehr empfindlich gegenüber einer Schlackeninfiltration bzw. Schlackenangriff.

Für die im **Kapitel 3.2.2** beschriebenen Verschlackungstests 1, 2 und 3 gilt, daß mit zunehmender Entfernung von der heißen Seite im infiltrierten Feuerfestmaterial eine deutliche Abnahme der Spinellanteile sowie eine Zunahme der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Calciumaluminatanteile in der Bindematrix und ein völliges Verschwinden der CAS-Phase zu beobachten ist. Die Auswertungen werden im Folgenden beschreiben (**Abbildung 3.28 bis 3.31**).

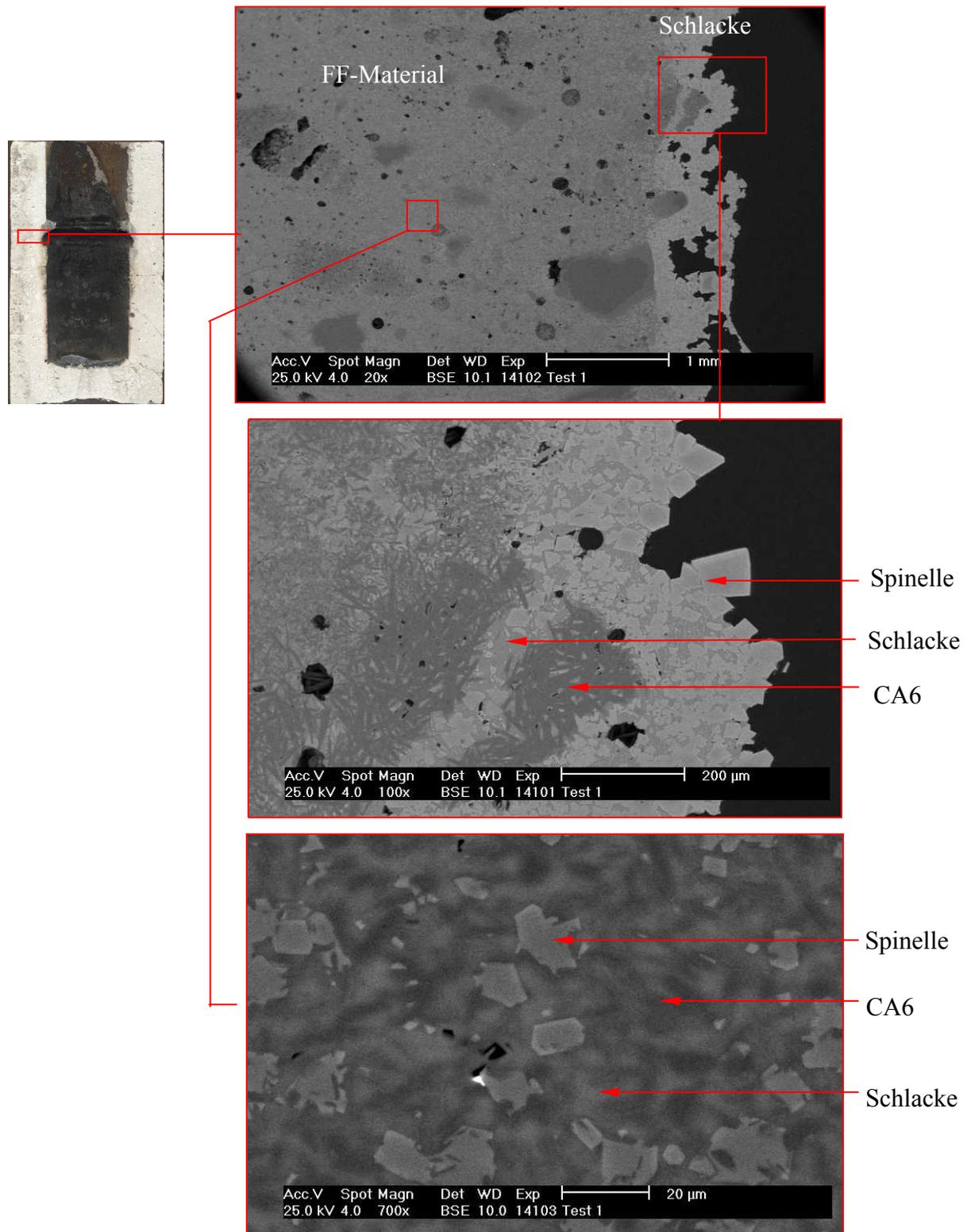


Abbildung 3.28 REM-Aufnahmen nach dem Verschlackungstest der Gießmasse mit Schlacke 1

Schlackenbestandteile	Fe <sub>ges</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
Zusammensetzung, %	0,60	0,85	40,50	0,04	30,90	12,60	7,80

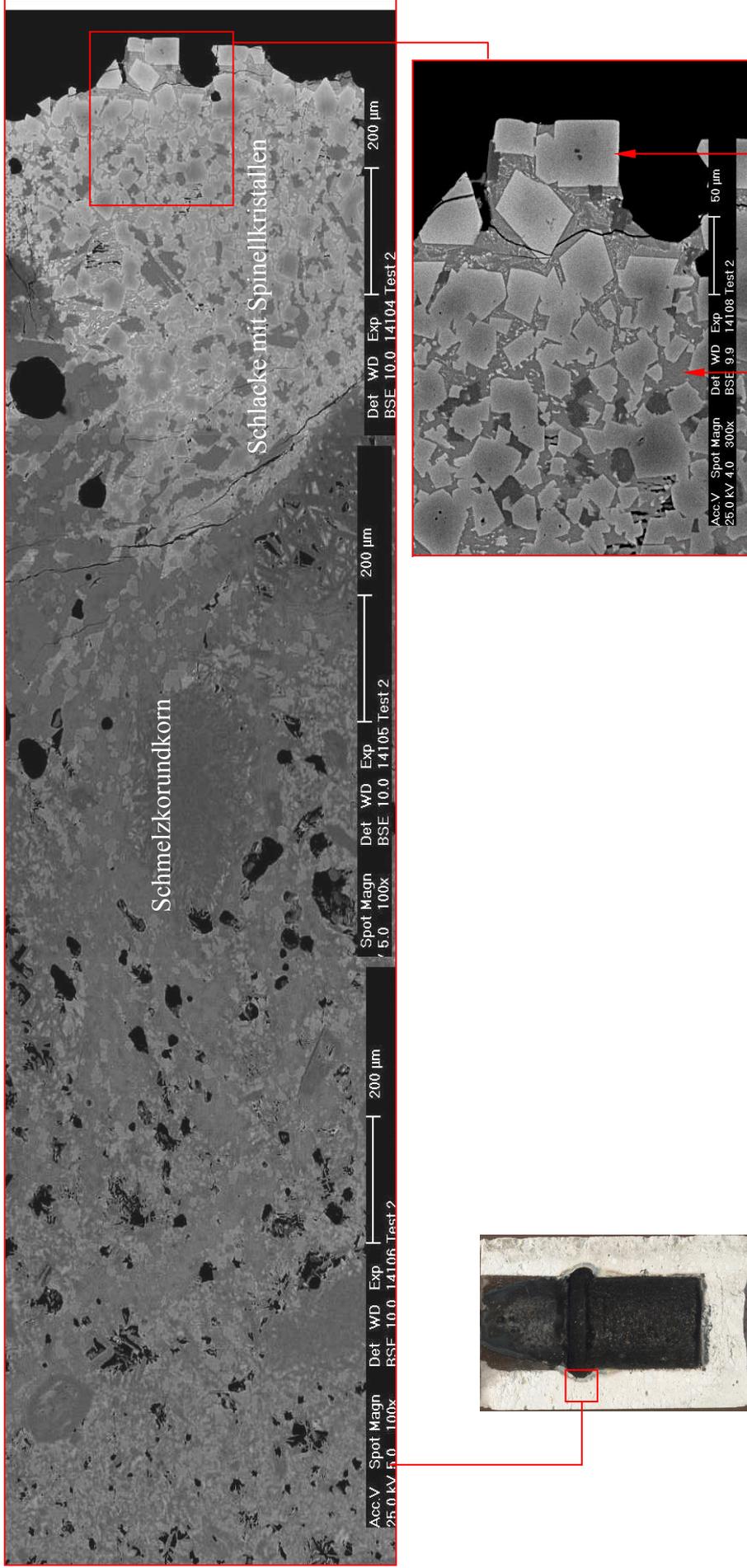


Abbildung 3.29 REM-Aufnahmen nach dem Verschlackungstest der Gießmasse mit der Schlacke 2

Schlackenbestandteile	Fe <sub>ges</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
Zusammensetzung, %	2,90	1,99	55,50	0,18	25,80	7,30	3,00

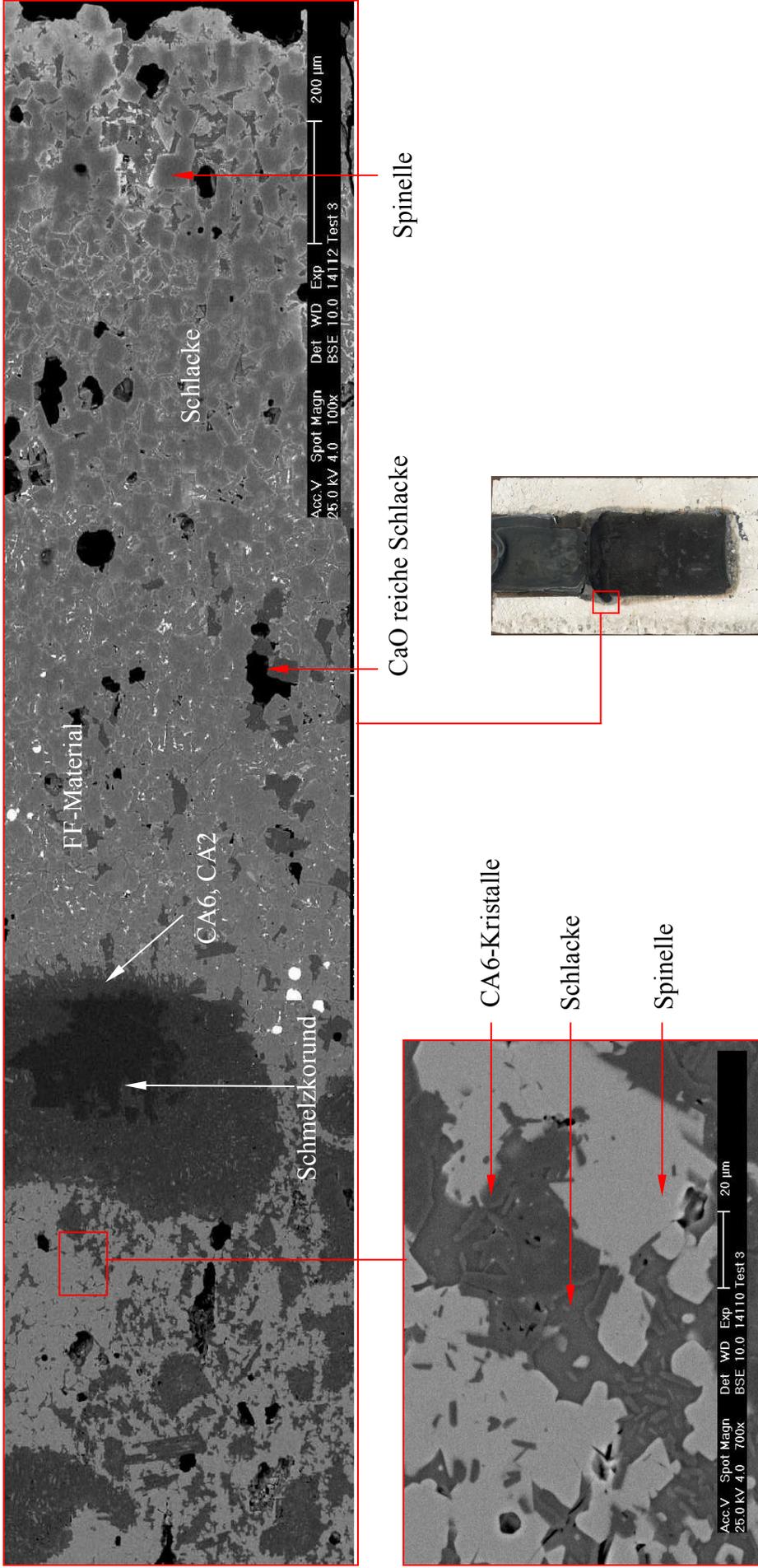


Abbildung 3.30 REM-Aufnahmen nach dem Verschlackungstest der Gießmasse mit der Schlacke 3

Schlackenbestandteile	Fe <sub>ges</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
Zusammensetzung, %	4,10	2,64	33,80	0,16	36,30	6,10	7,70

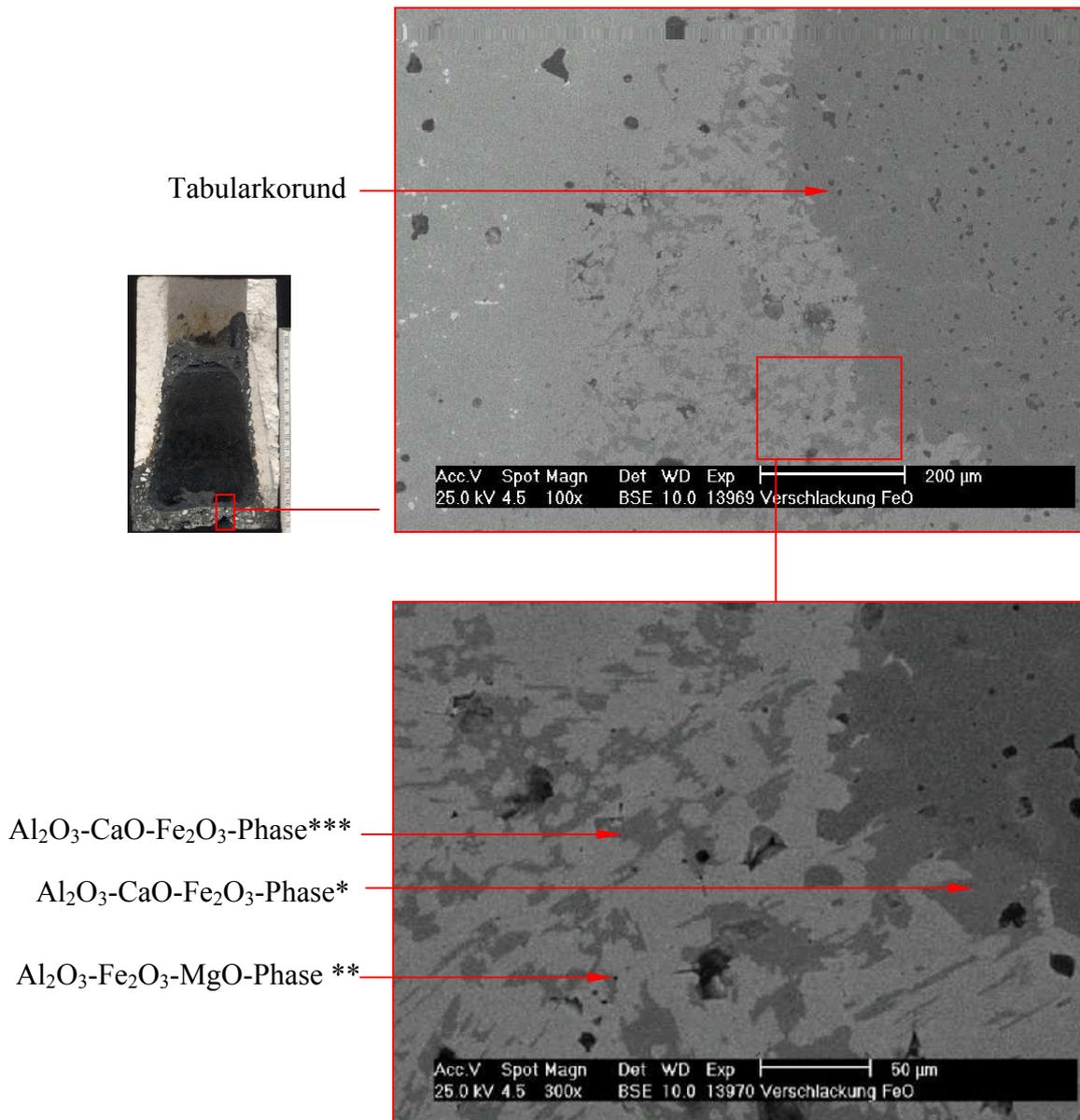


Abbildung 3.31 REM-Aufnahmen nach dem Verschlackungstest der Gießmasse mit der Pfannenbrenn- schlacke. Entfernung von der heißen Seite 3 mm

Schlackenbestandteile	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
Zusammensetzung in %	57,00	40,60	0,30	1,01	4,23	k.A.	1,27	0,21

\*- Sterne bedeuten unterschiedliche chemische Zusammensetzung

### Verschlackungstest 1

In **Abbildung 3.28** ist das durch die Schlacke infiltrierte Feuerfestmaterial nach dem Verschlackungstest 1 dargestellt. An der Feuerfestoberfläche ist eine bis zu 0,5 mm dicke Schlackenschicht zu erkennen. Die Schlacke besteht im wesentlichen aus flüssigen CaO- und SiO<sub>2</sub>-reichen Phasen und Spinellkristallen (Mg, Mn, Fe(Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)). Die Spinellbildung dient als Schutzschicht des Feuerfestmaterials gegen die Schlackeninfiltration. Die Spinellkristalle in der Schlackenschicht haben eine Größe von 40-70 µm. Mit zunehmender Entfernung von der Schlackenschicht nimmt die Kristallgröße der Spinelle ab und im Abstand von 2 mm beträgt sie 2 bis 20 µm. Am Rand des Feuerfestmaterials ist eine dichte Spinellschicht gebildet worden. Im Inneren des Feuerfestmaterials vermengen sich Spinelle mit anderen Phasen. Alle kleineren und mittleren Tabulartonerde- bzw. Schmelzkorundteilchen, die sich in einer Entfernung von 1 mm von der Schlackenschicht befinden, haben sich in CA6 umgewandelt. Die Umwandlung ist bei Tabulartonerde wegen ihrer höheren spezifischen Oberfläche deutlich intensiver. In der Matrix lassen sich CA6-Kristalle erkennen, unmittelbar an der Oberfläche sind die CA6-Kristalle 17-20 µm groß und im Abstand von 2 mm beträgt die Kristallgröße der CA6 nur etwa 10 µm. Zwischen den CA6-Kristallen befindet sich Schlacke mit hohem CaO- und SiO<sub>2</sub>-Gehalten.

### Verschlackungstest 2

Die **Abbildung 3.29** zeigt das infiltrierte Feuerfestmaterial nach dem Verschlackungstest 2. Die Spinellbildung in der Schlacke ist ähnlich wie beim Verschlackungstest 1. Die Schlackenschicht ist jedoch etwas stärker. Die Spinellbildung im infiltrierte Feuerfestmaterial unmittelbar an der Grenze zur Schlacke ist etwa halb so stark wie im Vergleich zum Verschlackungstest 1, nimmt jedoch mit der Entfernung deutlich zu. Alle kleinen und mittleren Tabulartonerde- und Schmelzkorundkörner im Grenzbereich haben sich ebenfalls zu CA6 umgewandelt. In der Matrix wurden im Vergleich zu den Verschlackungstests 1 und 3 wesentlich mehr CA- und CAS-Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung festgestellt. Dabei handelt es sich um Reaktionsprodukte der Schlackenkomponenten mit den ursprünglich in der Matrix enthaltenen Feuerfestbestandteilen. Es wurde auch eine lokale CA6-Bildung in der Matrix erkannt, deren Kristalle ebenso etwa 10 µm groß sind.

### Verschlackungstest 3

In der **Abbildung 3.30** ist das durch die Schlacke infiltrierte Material nach dem Verschlackungstest 3 dargestellt. Eine Schlackenschicht an der Feuerfestoberfläche ist nicht zu erkennen. Die kleinen und mittleren Tabulartonerde- und Schmelzkorundkörner haben sich fast vollständig zu CA6 umgewandelt. Der CaO-Anteil rund um die Körner ist etwas höher als im Vergleich zu den Verschlackungstests 1 und 2. Das infiltrierte Material weist die intensivste Spinellbildung in der Matrix auf. Die Matrix im infiltrierten Material besteht nur aus 10 bis 20 µm großen, sehr dicht aneinander liegenden Spinellkristallen. Eine CA6-Bildung in der Matrix ist sehr schwach ausgeprägt.

### Verschlackungstest mit der Brennschlacke

Es wurde eine Probe aus dem Bodenbereich nach der Versuchsdurchführung (Versuch 2) für die REM-Untersuchung entnommen. Der Bereich der Probeentnahme ist in der **Abbildung 3.26** durch ein rotes Viereck markiert. Eine Punktanalyse wurde sowohl im Abstand von 3 mm von der heißen Seite als auch im Abstand von 17 mm (unterer Bereich des Tiegels) durchgeführt.

Die Aufnahmen im Abstand von 3 mm sind sehr ähnlich den Aufnahmen im Abstand von 17 mm. Das Untersuchungsmaterial weist keine CA6-Bildung auf.

In der **Abbildung 3.31** ist das Untersuchungsmaterial im Abstand von 3 mm von der heißen Seite dargestellt. Die Punktanalyse hat gezeigt, daß sich rund um die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase\* unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bildet (88,5 %-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,21 %-CaO; 5,14 %-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In der Matrix wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Phase\*\* (61,61 %-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 36,01 %-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,3 %-MgO) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase\*\*\* (88,97 %-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,05 %-CaO; 2,66 %-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) festgestellt. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Phase\*\* ist höchstwahrscheinlich durch die Auflösung der reaktiven Tonerde und des Spinells (Feinanteil in der Matrix) entstanden. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase\*\*\* hat sich durch die Auflösung von Schmelzkorund gebildet.

Die tatsächliche Phasenneubildung und die Phasenentwicklung ist von mehreren Faktoren abhängig, sodaß der Verschleißmechanismus aus den REM-Aufnahmen und Diagrammen nur annäherungsweise abgeleitet werden kann. Aus den REM-Befunden läßt sich für den Verschleiß der hochtonerdehaligen Gießmasse durch die Pfannenschlacke folgender Ablauf diskutieren.

Während der Schlackeninfiltration reagiert die reaktive Tonerde mit den Ca-Ionen unter Bildung verschiedener CA-Phasen sowie mit den Mg-, Mn- und Fe-Ionen unter massiver

Bildung von Spinellen. Feine und mittelgroße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner reichern sich mit dem Calcium aus der Bindematrix und der Schlacke an und bilden um Tabulartonerde- und Schmelzkorundkörner herum die höherschmelzenden Phasen  $\text{CA}_2$  und  $\text{CA}_6$ . Es entstehen sogenannte Kartenhausstrukturen aus hexagonalen  $\text{CA}_6$ -Kristallen, die eine weitere Schlackeninfiltration stark hemmen. Die Bildung der hochschmelzenden  $\text{CA}_2$ -,  $\text{CA}_6$ - und Spinellphasen in der Bindematrix ist schwach ausgeprägt, sodaß der Verschleiß überwiegend durch die Bindematrix erfolgt. Die Veränderung der Schlackenzusammensetzung beim Verschlackungstest 2 mit der Gießmasse in Abhängigkeit von der Versuchszeit ist in **Abbildung 3.32** dargestellt. Für diese Darstellung werden die Werte aus der **Abbildung 3.21** entnommen und auf 100 % berechnet. Die anderen Verschlackungstests der Gießmasse mit den typischen Pfannenschlacken zeigen ähnliche Verläufe.

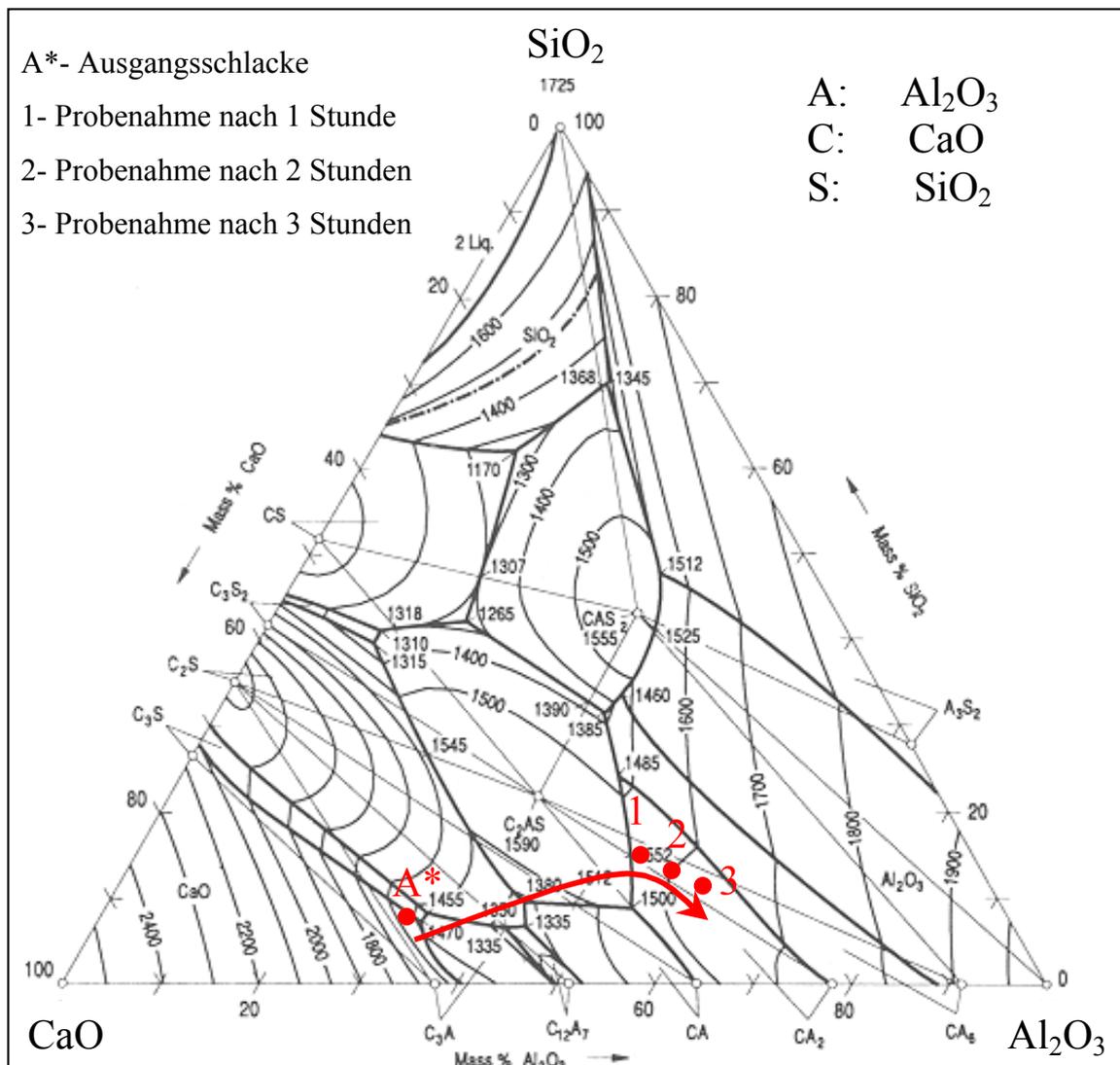


Abbildung 3.32 Veränderung der Schlackenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchszeit beim Verschlackungstest 2 mit der Gießmasse.

Anhand der **Abbildung 3.32** kann festgestellt werden, daß sich die chemische Zusammensetzung der Schlacke infolge der Reaktionen mit der hochtonerdehaltigen feuerfesten Gießmasse in der ersten Stunde stark verändert und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angereicht wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur der Schlacke sowie der Schlackenviskosität.

Bei hohem  $\text{MgO}$ -Gehalt sowie niedrigem  $\text{CaO}$ -Gehalt der Schlacke werden in der Bindematrix des infiltrierten Feuerfestmaterials verstärkt Spinelle gebildet. Auf Grund der hohen Schmelztemperatur hemmen die gebildeten Spinelle eine weitere Schlackeninfiltration und verringern den Feuerfestverschleiß.

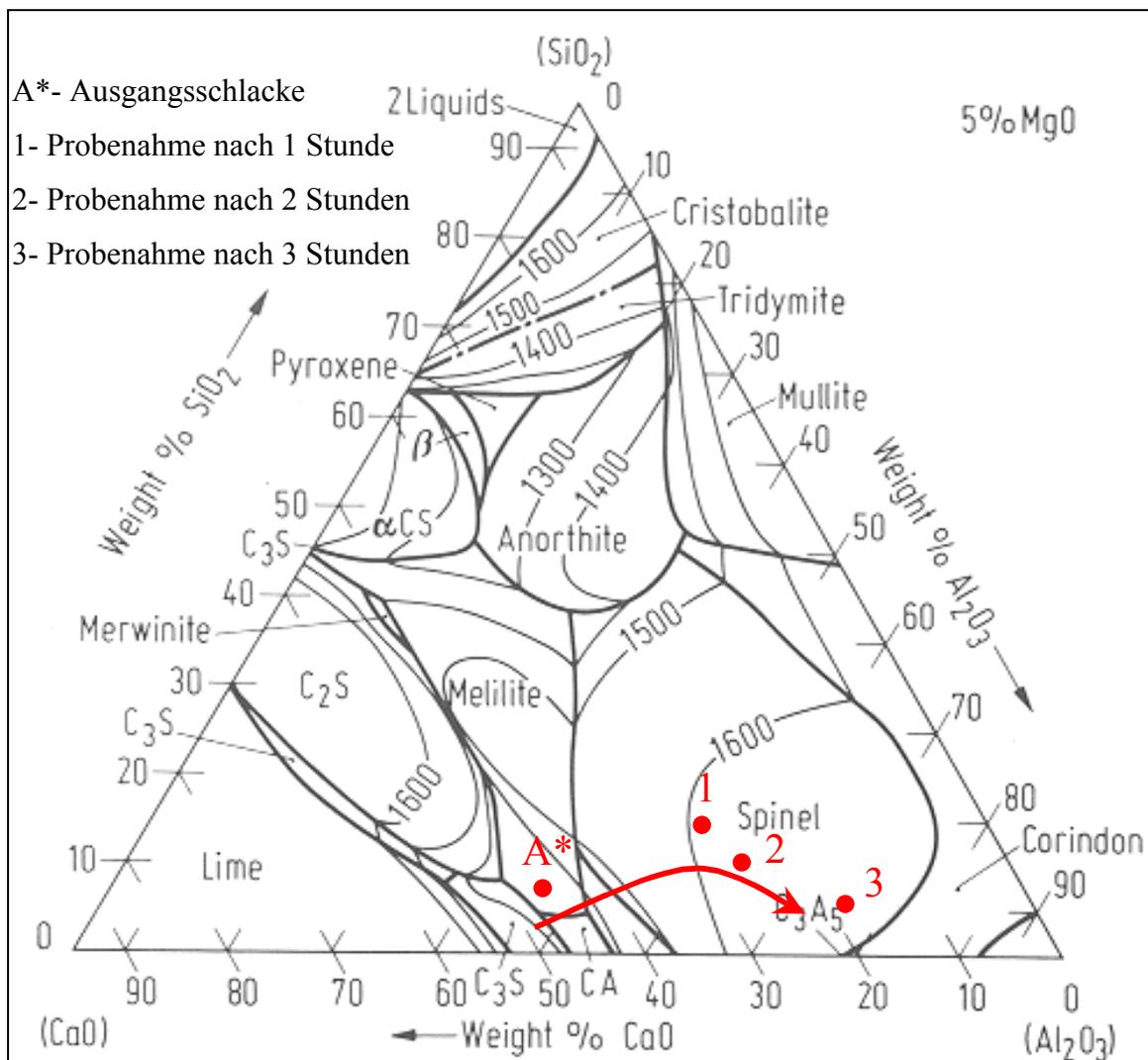


Abbildung 3.33 Veränderung der Schlackenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchszeit beim Verschlackungstest 3 mit der Gießmasse.

Die chemische Zusammensetzung der Schlacke mit einem hohen  $\text{MgO}$ -Gehalt ändert sich deutlich zu Beginn der Versuchszeit (siehe **Abbildung 3.33**), was auf einen intensiven Verschleiß hinweist.

Der Verschleißmechanismus beim Verschlackungstest mit der Brennschlacke wird auf Grund der REM-Untersuchung und einer Auswertung der Zwei- und Mehrstoffdiagramme (**Abbildung 3.34** und **Abbildung 3.35**) wie folgt beschrieben.

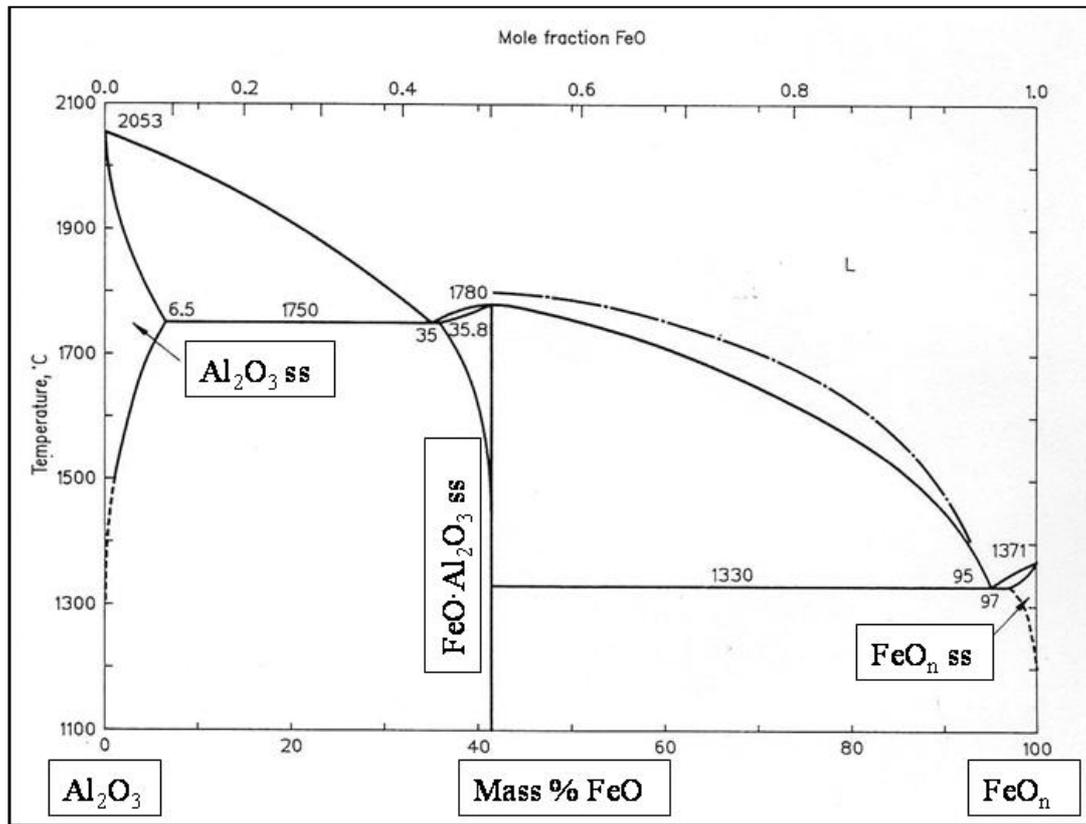


Abbildung 3.34 Zweistoffdiagramm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO<sub>n</sub> [51, S. 40]

Bei einer Temperatur von etwa 1300-1350 °C schmelzen die Eisenoxide und infiltrieren das Feuerfestmaterial. Es entstehen an FeO angereicherte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen, was die Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO<sub>x</sub>-Phasen (Schmelztemperatur 1330 °C) zur Folge hat. Diese Phasen verursachen eine Verschlechterung der feuerfesten Masseneigenschaften, was zur Temperaturverringerung des beanspruchten Feuerfestmaterials führt. Bei ca. 42 % FeO entsteht eine flüssige Phase aus den an FeO angereicherten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen und die gelöste Feuerfestbestandteile gehen in die Schmelze

Unter Betriebsbedingungen werden auch Si-haltige Stahlgüten hergestellt. Das heißt, daß die Pfannenschlacke bis 17 %  $\text{SiO}_2$  enthält. Unter diesen Bedingungen kann die Brennschlacke auch einen gewissen Anteil an  $\text{SiO}_2$  enthalten.

Der Verschleißmechanismus wird in diesem Fall aus dem Dreistoffdiagramm  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  abgeleitet. Die Eisen- und Siliciumoxide reagieren mit dem Feuerfestmaterial und es sind die leichtschmelzenden Phasen Eisen-Cordierit (Schmelztemperatur 1210 °C) und Fayalit (Schmelztemperatur 1083 °C) zu erwarten.

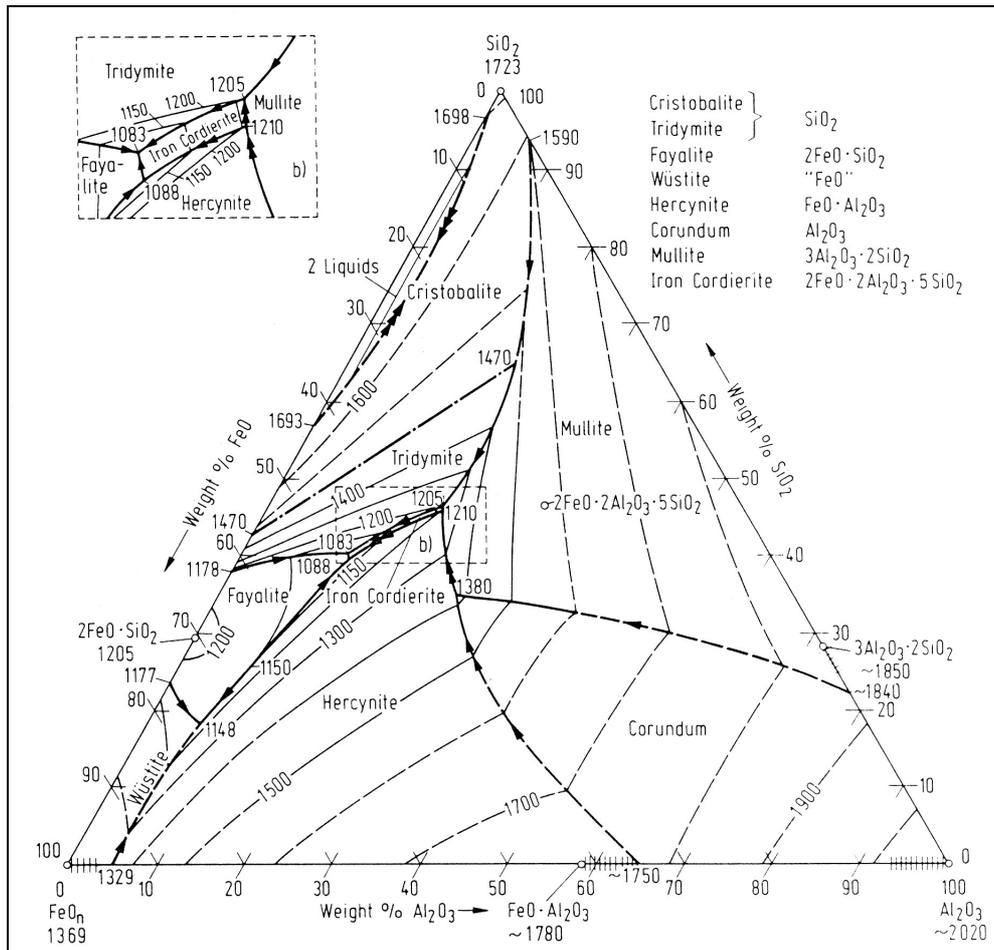


Abbildung 3.35 Dreistoffdiagramm  $\text{FeO}_n\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [51, S. 111]

### 3.3 Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des hochtonerdehaltigen Materials

#### 3.3.1 Temperaturwechselbeständigkeit

Im Gebrauch ist die Pfannenauskleidung oft starken Temperaturschwankungen ausgesetzt, woraus sich Temperaturdifferenzen im Feuerfestmaterial ergeben, die je nach Wärmeleitfähigkeit schneller oder langsamer ausgeglichen werden. Die Temperaturdifferenzen im Feuerfestmaterial haben unterschiedliche Wärmeausdehnungen zur Folge, die zu mechanischen Spannungen im beanspruchten Feuerfestmaterial führen. Überschreiten diese Wärmespannungen die Eigenfestigkeit des Materials, kommt es zur Rißbildung.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche haben das Ziel, den Widerstand der Gießmasse, die im Wandbereich der Pfanne verwendet wird, gegen Beschädigungen durch Temperaturwechselbelastungen zu testen.

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit [67, 68]. Diese genormte Verfahren sind allerdings nicht an die konkreten, im Allgemeinen sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen angepaßt. Die vorliegende Versuchsreihe wurde nicht normgerecht, sondern an die Betriebsbedingungen angenähert durchgeführt.

Da das Feuerfestmaterial in der Stahlpfanne Temperaturschwankungen im Bereich von 700°-1650 °C unterliegt, wurden Versuche in diesem Temperaturbereich durchgeführt. Die Prüfkörper für die TWB-Prüfung mit den in der **Abbildung 3.36** angegebenen Abmessungen sind nach dem im **Kapitel 3.2.2** beschriebenen Prinzip hergestellt und vorgebrannt.

Die Versuche wurden im Induktionsofen durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Ofens zeigt **Abbildung 3.37**. Die Aufheiztemperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelementes PtRh 18, das 5 mm von der Aufheizzone entfernt war, erfaßt.

Der Prüfkörper wurde auf den bis auf 1500 °C aufgeheizten Kohleblock eingesetzt und bis 1600 °C weiter aufgeheizt. Sobald der Prüfkörper die Temperatur von 1600 °C erreicht hatte, wurde er noch 10 min gehalten, danach aus dem Ofen entfernt und an der Luft bis auf 700°C abgekühlt. Damit die Abkühlung vorzugsweise in einer Richtung abläuft, wurde der zylindrische Teil mit einer Kaolinfasermatte isoliert. Nach der Abkühlung bis auf 700 °C wurde das Aufheizregime des Prüfkörpers wiederholt.

Die Prüfkörper wurden wie folgt aufgeheizt und abgekühlt: Versuch 1 viermal, Versuch 2 achtmal und Versuch 3 zwölfmal.

Das Aufheizregime der Prüfkörper ist in den **Abbildungen 3.38 bis 3.40** angegeben.

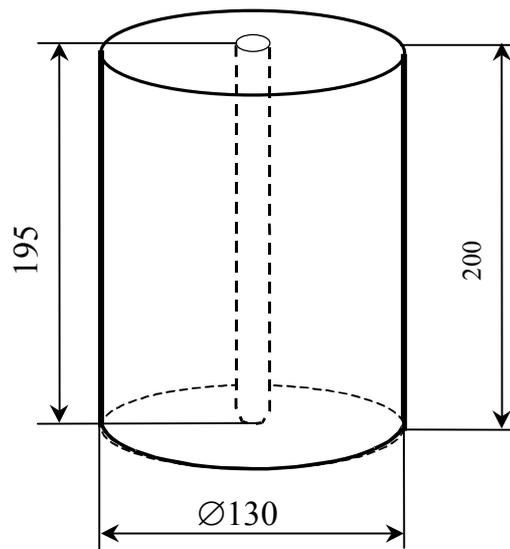


Abbildung 3.36 Abmessungen des Prüfkörpers für die betriebsnahe TWB-Prüfung in mm

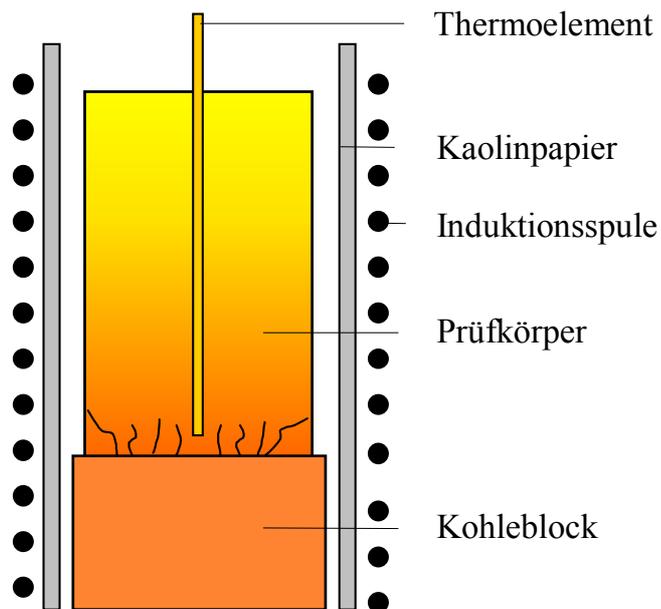


Abbildung 3.37 Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung zur betrieblichen TWB-Prüfung

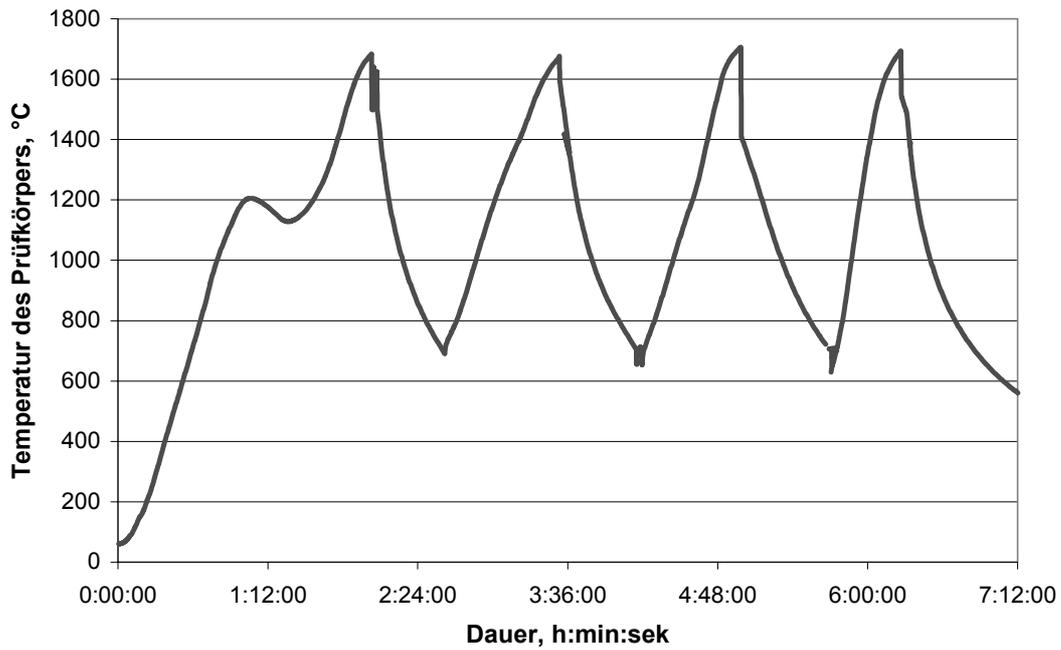


Abbildung 3.38 Aufheizregime für Versuch 1 (vier Abkühlungen)

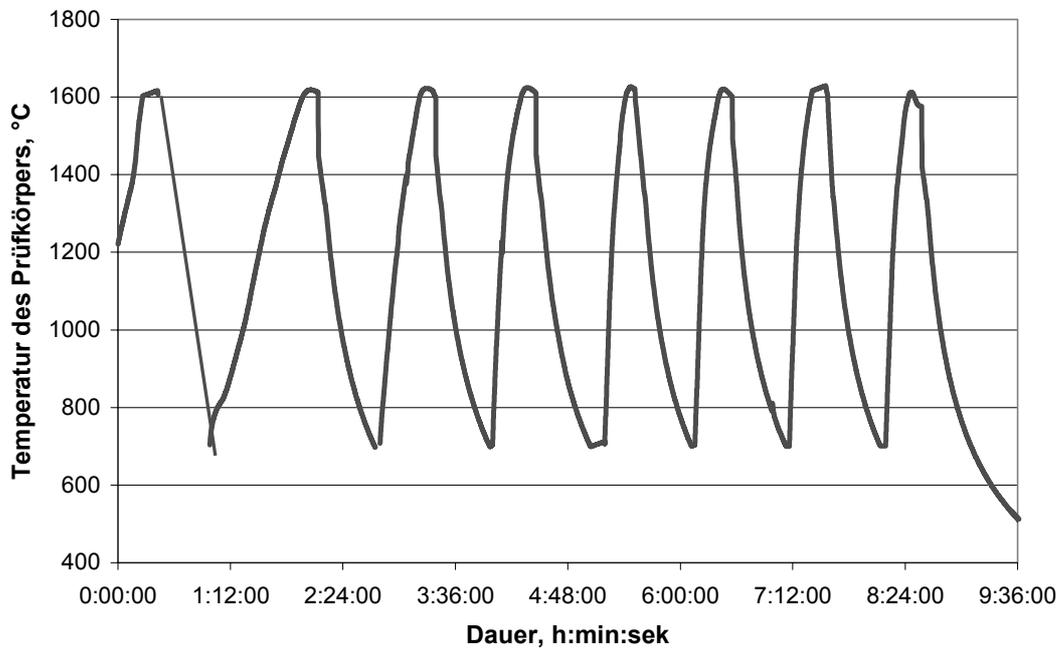


Abbildung 3.39 Aufheizregime für Versuch 2 (acht Abkühlungen)

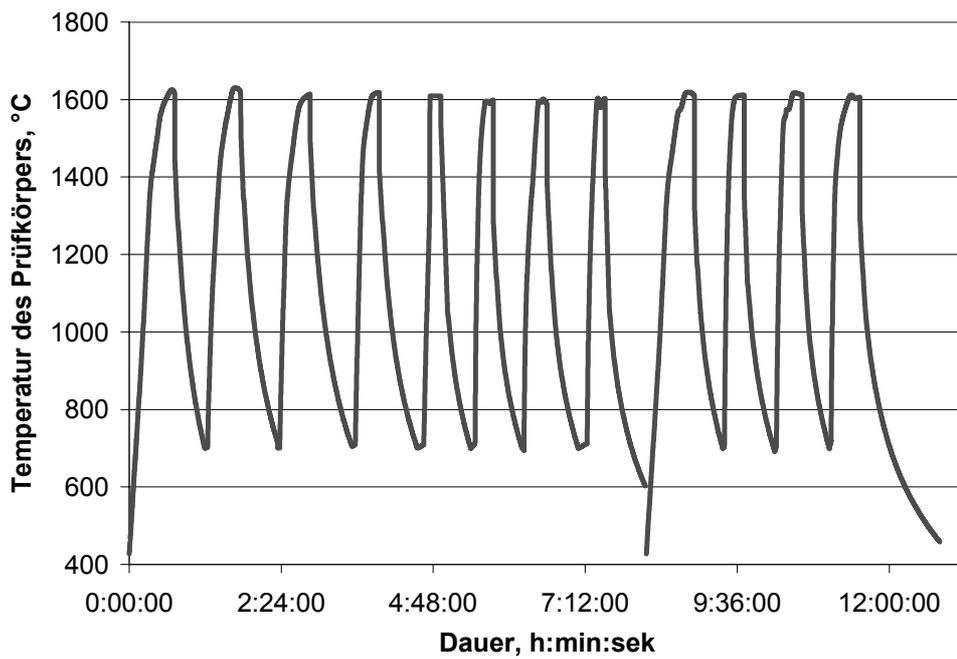
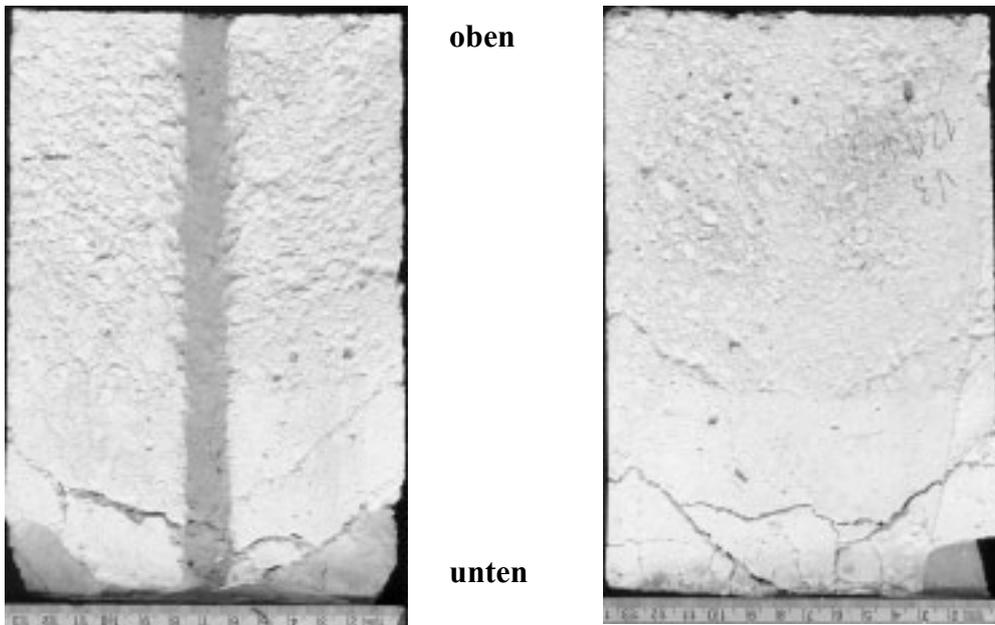


Abbildung 3.40 Aufheizregime beim Versuch 3 (zwölf Abkühlungen)

**Abbildung 3.41** präsentiert die Schnittflächen der Prüfkörper nach den Versuchen 2 und 3 (8 bzw. 12 Abkühlungen).



Versuch 2 (8 Abkühlungen)

Versuch 3 (12 Abkühlungen)

Abbildung 3.41 Schnittfläche der Prüfkörper nach der TWB-Prüfung

Beim Aufheizen und Abkühlen des Feuerfestmaterials treten unterschiedliche Beanspruchungen durch mechanische Spannungen im Material auf. Besonders gefährdet ist die feuerfeste Masse bei schneller Abkühlung. In diesem Fall besteht ein größeres Temperaturgefälle zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Materials in der Form, daß sich außen die kühleren Materialschichten befinden (**Abbildung 3.42**). Damit ziehen sich die äußeren Materialschichten stark zusammen und geraten somit unter hohe Zugspannungen [69]. Im Allgemeinen gilt für die spröde Feuerfestmaterialien, daß ihre Zugfestigkeit nur etwa 1/10 der Druckfestigkeit beträgt und es kann zu Rißbildungen kommen. Bei einem schnellen Aufheizen (Stahlabstich aus dem Konverter) haben die äußeren Materialschichten höhere Temperaturen gegenüber dem Material im Inneren, die deshalb unter Druckspannungen gelangen. Die gleichzeitig auftretenden Zugspannungen im Inneren des Materials bleiben gering, weil sie sich über eine relativ breite Materialschicht verteilen [70].

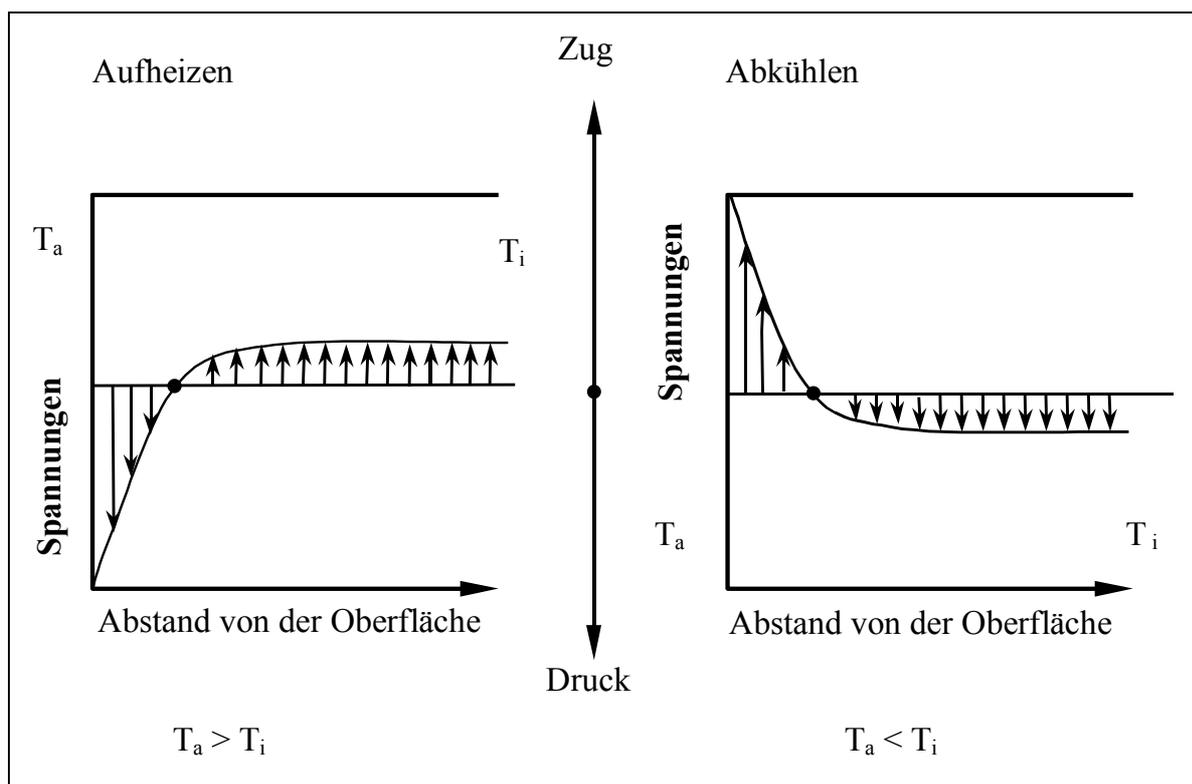


Abbildung 3.42 Schematische Darstellung der mechanischen Spannungszustände in einem Feuerfestgefüge beim schnellen Aufheizen und Abkühlen [69, S. 138]

Eine Zerstörung durch zu hohe Druckspannungen in den äußeren Materialschichten beim schnellen Aufheizen tritt meist durch die Wirkung von Scherspannungen ein, die sich unter

einem Winkel von 45° in maximaler Größe zur wirkenden Zugspannung ergeben. In der **Abbildung 3.41** sind typische Schadensbilder bei starken Temperaturwechseln dargestellt.

Das thermische Verhalten von Feuerfeststoffen bei Spannungen 1. Art, welche durch den Temperaturgradienten hervorgerufen sind, wird mit Hilfe der Theorie des thermischen Verhaltens von spröden Körpern bei der Entstehung von maximalen Spannungen beschrieben [13, S.382].

Der Temperaturgradient des Feuerfestmaterials hängt von der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit, den Körperabmessungen und den wärmephysikalischen Eigenschaften ab.

In einer Ausmauerung verläuft die thermische Dehnung in zwei Richtungen. Die thermische Spannung im Feuerfestmaterial wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\mu} \times (T_z - T) \quad [56, \text{S. 210}] \quad (9)$$

- $E$     Elastizitätsmodul, N/mm<sup>2</sup>
- $\alpha$     Längenausdehnungskoeffizient, 1/K
- $T_z$     Temperatur in der Mitte des Materials, K
- $T$     Temperatur an der Oberfläche des Materials, K
- $\mu$     Poissonsche Konstante
- $\sigma$     Spannung, N/mm<sup>2</sup>

Da das Feuerfestmaterial bei der Dehnung eine wesentlich geringere Festigkeit als bei der Schrumpfung besitzt, erfolgt die Zerstörung bei der Abkühlung an der Oberfläche. Beim Aufheizen kann das Material entweder durch Dehnungsspannungen oder Schubspannungen an der Oberfläche des Körpers zerstört werden. Dabei müssen die Spannungswerte wesentlich höher als die Materialfestigkeit sein.

Im oben beschriebenen Versuch wurde der Prüfkörper von 1600 °C auf 700 °C abgekühlt. Entsprechend der berechneter Temperaturverteilung im Feuerfestmaterial der Pfanne beträgt die Innentemperatur im hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial 1272 °C [71]. Die maximale Spannung ist unter diesen Bedingungen  $\sigma_{\max(700)}=1606 \text{ N/mm}^2$ . Bei der Abkühlung des Prüfkörpers auf 800 °C beträgt die Innentemperatur 1298 °C. Die maximale Spannung ist unter diesen Bedingungen  $\sigma_{\max(800)}=1399 \text{ N/mm}^2$ . Es ist deutlich ersichtlich, daß die Abkühlung bis zu tieferen Temperaturen wesentlich höhere Spannungen im Feuerfestmaterial verursacht.

### 3.3.2 Längenänderung unter Wärmeeinwirkung

Aus dem nach 222 Chargen ausgebrochenen monolithischen hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial einer Stahlgießpfanne (Ausbruchsstelle bei 180° im unteren Teil der liegenden Pfanne), das in der **Abbildung 3.43** dargestellt ist, wurden Prüfkörper ausgeschnitten und die Längenänderungen unter Wärmeeinwirkung in Anlehnung an die DIN Norm 51045 [72] bestimmt. Zum Vergleich wurde aus dem im Labor hergestellten und getrockneten Prüfkörper eine Probe ausgeschnitten und ebenfalls geprüft.

Die Abmessungen der Prüfkörper sind  $L=20,6$  mm;  $H=5,0$  mm;  $B=5,0$  mm (Toleranz  $\pm 0,2$  mm). Die Aufheizrate betrug 5 K/min

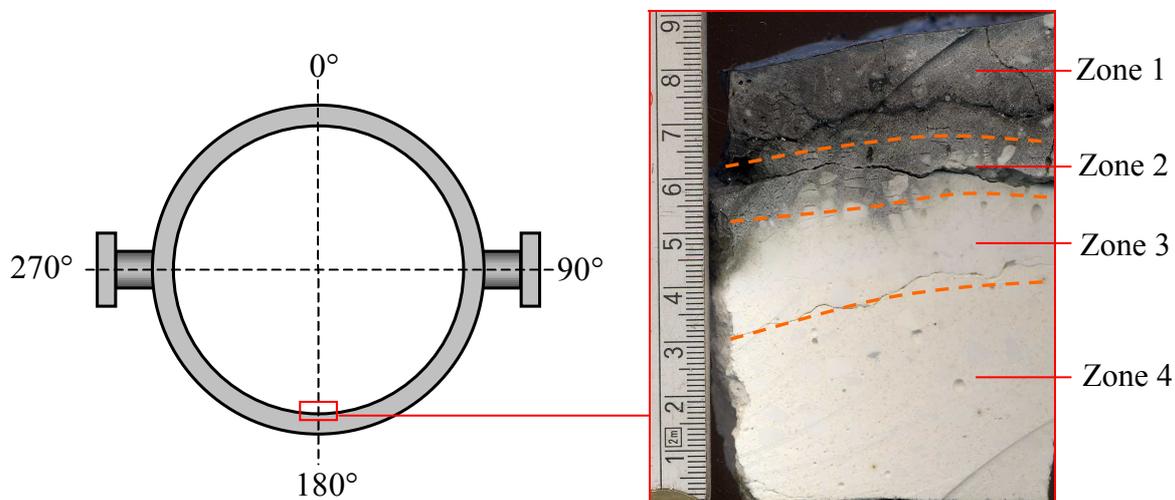


Abbildung 3.43 Schematische Darstellung und Ausbruchmaterial einer Stahlgießpfanne

Das Versuchsmaterial wurde aus verschiedenen Zonen entnommen:

- Zone 1- stark infiltriertes Material (Entnahme im Abstand von 5-10 mm von der Schlackenschicht);
- Zone 2- leicht infiltriertes Material (Entnahme im Abstand von 30-35 mm von der Schlackenschicht);
- Zone 3- versinterte Schicht (Entnahme im Abstand von 35-40 mm von der Schlackenschicht);
- Zone 4- gebranntes Material (Entnahme im Abstand von 55-60 mm von der Schlackenschicht).

Die temperaturabhängige Längenänderung  $\Delta l$  ist die Änderung der Länge eines Probekörpers bezogen auf die Ausgangslänge  $l_0$  bei der Anfangstemperatur  $T_0$  auf die Länge  $l_T$  bei der

Temperatur  $T$ . Sie beinhaltet die Summe aus den reversiblen und irreversiblen thermischen Längenänderungen, die durch Stoffaustausch, Modifikationsänderung, Umkristallisation, Schmelzphasenbildung und Kristallisation hervorgerufen werden.

Als Maß der durch das Temperaturprogramm hervorgerufenen Längenänderung dient der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ .

Im Allgemeinen wird der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient für einen Temperaturbereich angegeben

$$\alpha(T_0; T) = \frac{1}{l_0} \times \frac{l_T - l_0}{T - T_0} = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta T} \quad (10)$$

Hierin bedeuten

$T_0$  Bezugstemperatur, °C

$T$  Meßtemperatur, °C

$l_0$  Probenkörperlänge bei der Bezugstemperatur  $T_0$ , mm

$l_T$  Probenkörperlänge bei der Meßtemperatur  $T$ , mm

$\Delta l$  korrigierte Längenänderung des Probekörpers bei Temperaturänderung  $\Delta T$ , mm

Für jede Meßtemperatur ergibt sich die Längenänderung  $\Delta l$  einer Probe aus dem Meßwert  $\Delta l_M$  bei bekannter Dehnung der Haltevorrichtung  $\Delta l_Q$  und der aus dem Blindversuch bekannten Korrektur  $\Delta l_B$  nach

$$\Delta l = \Delta l_M + \Delta l_Q - \Delta l_B \quad (11)$$

Die durch Temperatureinwirkung hervorgerufene Längenänderung kann auch als relative temperaturabhängige Längenänderung, bezogen auf die Ausgangslänge  $l_0$ , angegeben werden:

$$\frac{\Delta l}{l_0}(T) = \frac{l_T - l_0}{l_0} \quad (12)$$

In **Abbildung 3.44** ist die Längenänderung der ausgewählten Zonen dargestellt. Es ist deutlich ersichtlich, daß die Zone 1 durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Feuerfestmasse, das Kristallwachstum und die Gefügeänderung unter Temperatureinwirkung eine deutlich stärkere Längenänderung aufweist.

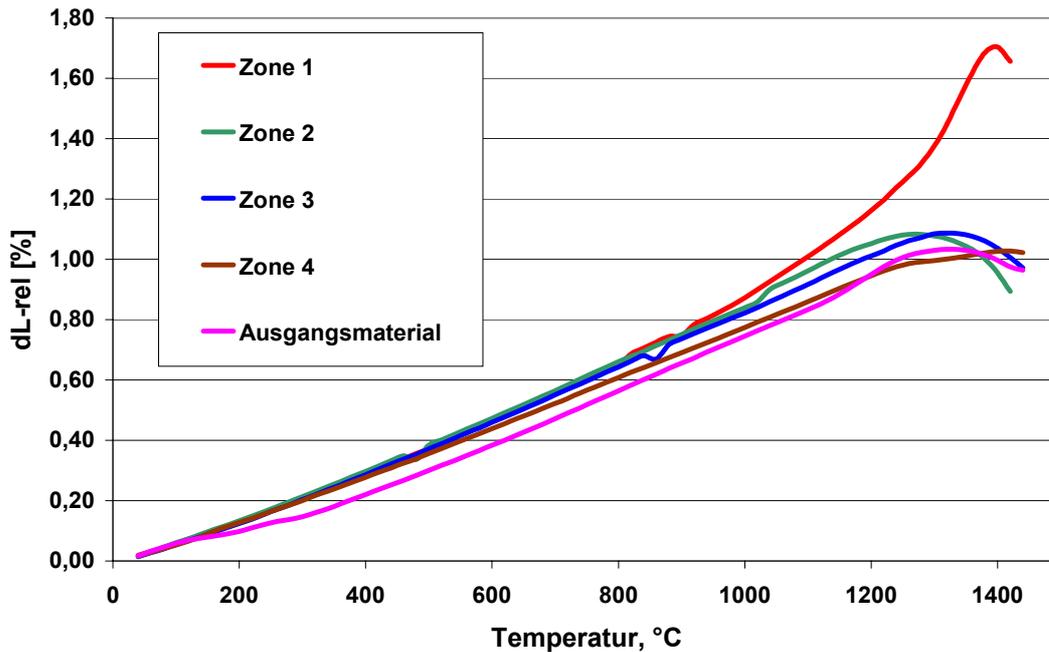


Abbildung 3.44 Längenänderung für die verschiedenen Zonen im hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial

Durch diese wesentliche Längenänderung kann unter anderem die zur Oberfläche horizontale Rißbildung zwischen der Zone 1 (stark infiltriertes Material) und Zone 2 bzw. Zone 3 (infiltriertes und versinteres Material) erklärt werden.

Das Versuchsmaterial aus der Zone 3 hat sein Gefüge nur unter Temperatureinwirkung beim Einsatz in der Pfanne geändert. Der Versinterungsvorgang ist mit der Bildung von Schmelzphasen verbunden und kann zu einer Materialschrumpfung führen.

Die während der Versuchsdurchführung erfaßten Längenänderungskoeffizienten für die Zonen 2-4 im Temperaturbereich 200-1300 °C stimmen sehr gut mit Literaturangaben [13, S. 231] überein.

Die Untersuchungen von Simonin, Olagnon, Maximilien und Fantozzi [73] haben gezeigt, daß sich die Längenänderung von Masse und Matrix bei Temperaturen >1200 °C sehr stark von einander unterscheiden (**Abbildung 3.45**). Die Matrix schrumpft und gröbere Körner dehnen sich weiter. Diese Unterschiede in der thermischen Dehnung zwischen Körnern und Matrix können für die Mikrorißbildung verantwortlich sein [74, 75].

Bei Temperaturen  $>1350\text{ °C}$  wurde ein plastisches Verhalten beobachtet. Die zähflüssigen Phasen können die Dehnungsunterschiede ausgleichen und die Rißbildung reduzieren. Bei diesen Temperaturen erfolgt eine Versinterung der Bindematrix, so daß sich mit steigender Temperatur eine Erhöhung der Festigkeit ergibt, was nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur meßtechnisch nachgewiesen werden kann.

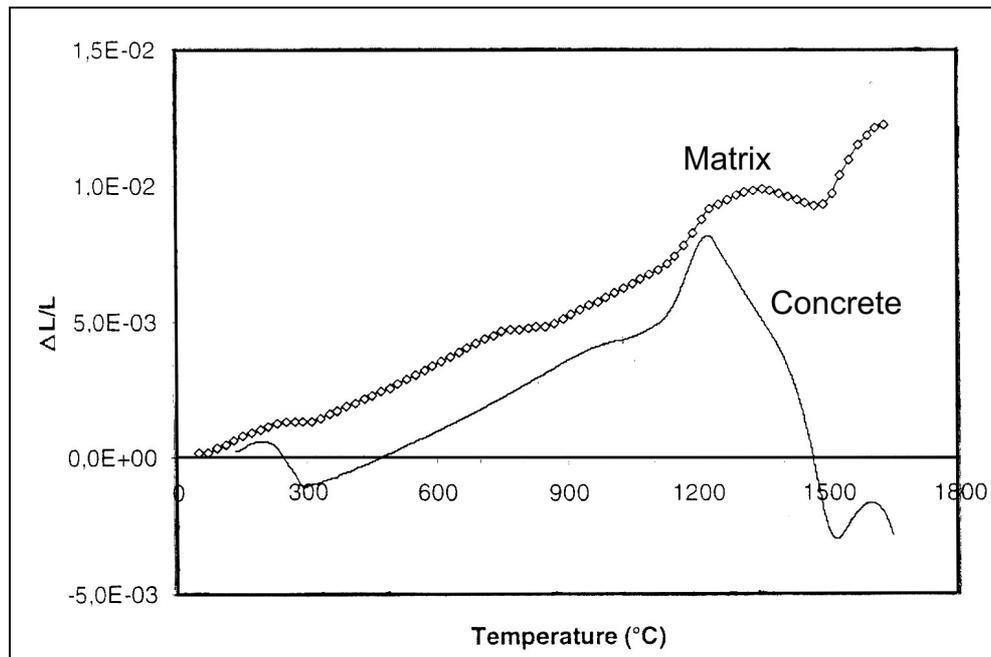


Abbildung 3.45 Lineare thermische Längenänderung für hochtonerhaltiges Feuerfestmaterial [73, S. 2485]

### 3.3.3 Porengrößenverteilung verschiedener Zonen im Ausbruchmaterial

Infolge der im feuerfesten Werkstoff vorhandenen offenen Poren können die angreifenden Metall- und Schlackenschmelzen das Feuerfestmaterial infiltrieren.

Für feuerfeste Werkstoffe werden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung zwei Methoden herangezogen, die auf der Anwendung des Kapillargesetzes beruhen. Dabei handelt es sich um das Quecksilberpenetrationsverfahren und das Luft-Wasser-Verdrängungsverfahren.

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung in verschiedenen Zonen des Ausbruchmaterials wurde in Anlehnung an die DIN 66133 [76] durchgeführt (Quecksilberpenetrationsverfahren). Das Eindringen des Quecksilbers in die Probe bewirkt eine Absenkung des Quecksilberstandes in der Kapillare, welche gemessen wird. Jedem Druck wird ein Porenradius nach **Gleichung (13)** zugeordnet. Die bis zu diesem Druck eingedrungene Quecksilbermenge gibt das Volumen der Poren mit dem gleichen oder einem größeren Radius an.

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_p} \cos\varphi \quad (13)$$

$r_p$  Kapillarradius im Festkörper, mm

$\Delta p$  Druckdifferenz, die dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeit in der Kapillare bei Gleichgewichtsbedingungen entspricht, Pa

$\sigma$  Oberflächenspannung Flüssigkeit/Atmosphäre, N/m

$\varphi$  Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper, Grad

Bei Normaldruck dringt das Quecksilber in die Poren mit einem Radius von  $\geq 7,5 \mu\text{m}$  ein. Durch die Anwendung eines Unterdrucks kann diese obere Meßbereichsgrenze bis etwa  $100 \mu\text{m}$  verschoben werden. Die untere Grenze ergibt sich durch den angewendeten Maximaldruck. So kann ein Porenradius von bis zu  $7,5 \text{ nm}$  gemessen werden.

Die Anwendung des Quecksilberpenetrationsverfahrens geht von einigen Vereinfachungen aus. Der Randwinkel ist meistens nicht bekannt. Es wird angenommen, daß für die hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterialien ein Randwinkel von  $140^\circ$  verwendet werden kann. Eine andere Vereinfachung gilt für die Porengeometrie, welche als kreisförmig festgelegt ist. Ungeachtet dieser Probleme ist es möglich, den Zusammenhang zwischen Porenradius und Porenvolumen analog der Korngrößenverteilung (Summenkurve) oder Verteilungsdichtefunktion (Häufigkeitskurve) darzustellen [69, S. 40].

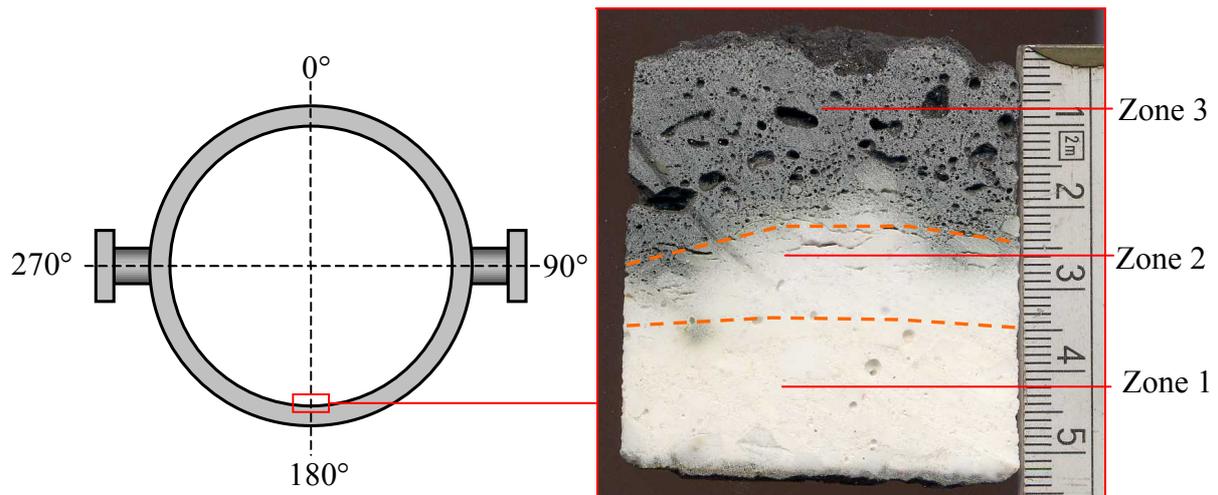


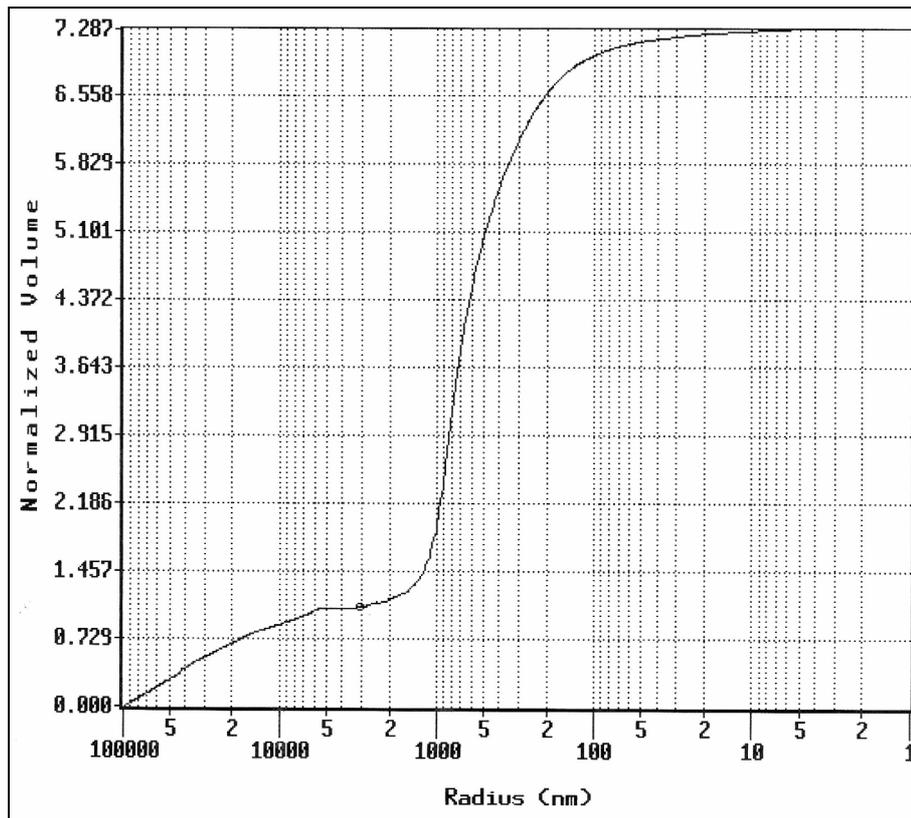
Abbildung 3.46 Probe von Ausbruchmaterial einer Stahlgießpfanne nach 222 Chargen

Vom Ausbruchmaterial wurden drei Zonen analysiert:

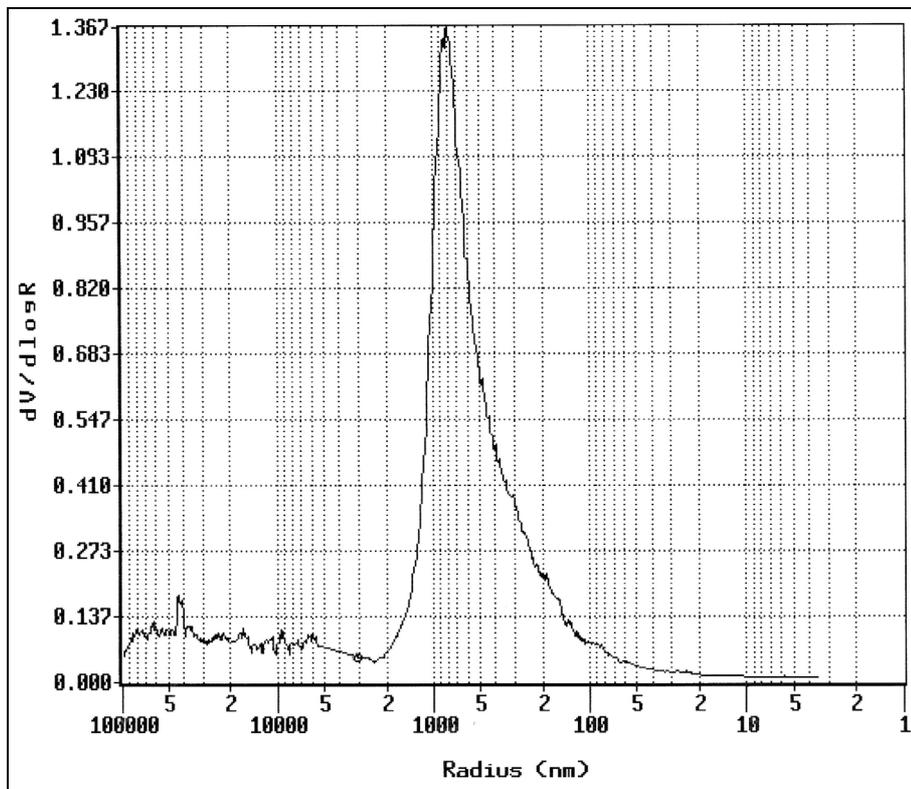
- Zone 1- ursprüngliches, gebranntes Material,
- Zone 2-versintertes Material,
- Zone 3- stark infiltrierte Material

Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3.47** bis **3.49** dargestellt. In **Abbildung 3.47** (b) ist die Porengrößenverteilungsdichte vom ursprünglichen Feuerfestmaterial (Zone 1) sehr gut zu erkennen. In diesem ursprünglichen Material haben die meisten Poren eine Größe von 400 bis 1000 nm. Im versinterten Material aus der Zone 2 (**Abbildung 3.48**) hat ein Teil der Poren eine Größe von 5-10 nm und die meisten Poren haben eine Größe von 10 bis 100 µm. Das heißt, daß die Poren sich durch die Versinterung vergrößern, was die allgemeine Sintertheorie bestätigt [77, 78].

Vom Ausbruchmaterial ist eine durch die Pfannenschlacke infiltrierte Zone 3 analysiert worden. Durch die Schlackeninfiltration und chemische Reaktionen zwischen der Schlacke und dem Feuerfestmaterial wurden sowohl eine Gefügauflockerung als auch mit Stahl und Schlacke verschlossene Poren festgestellt (**Abbildung 3.49**). Die Aussagen über Porenvolumen und Porenverteilung in dieser Zone sind fehlerhaft.

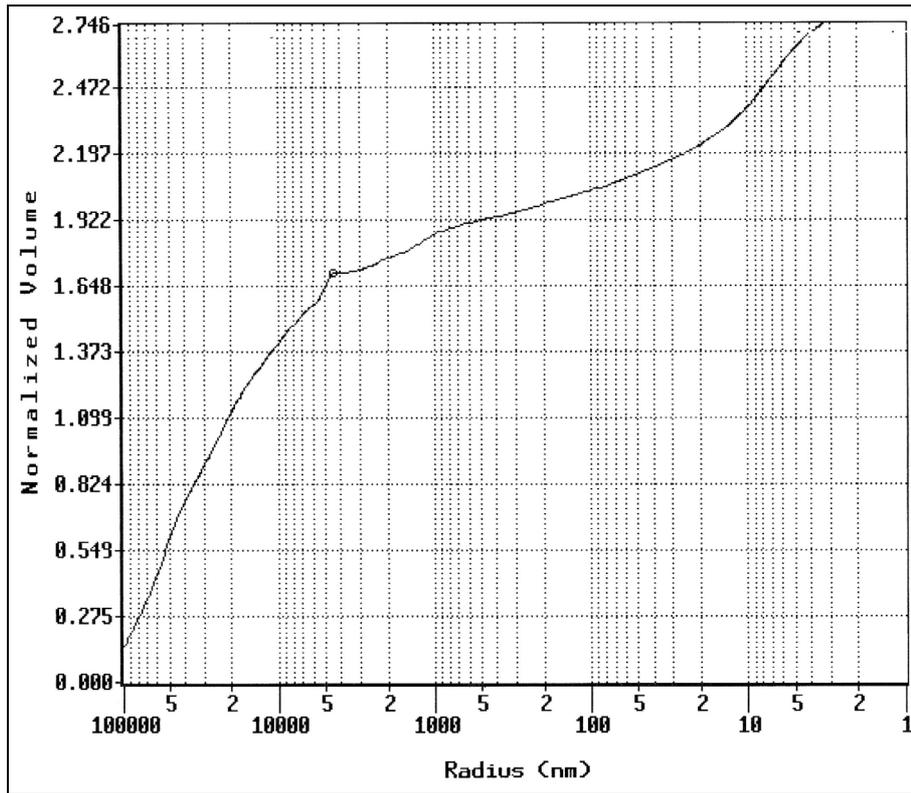


a

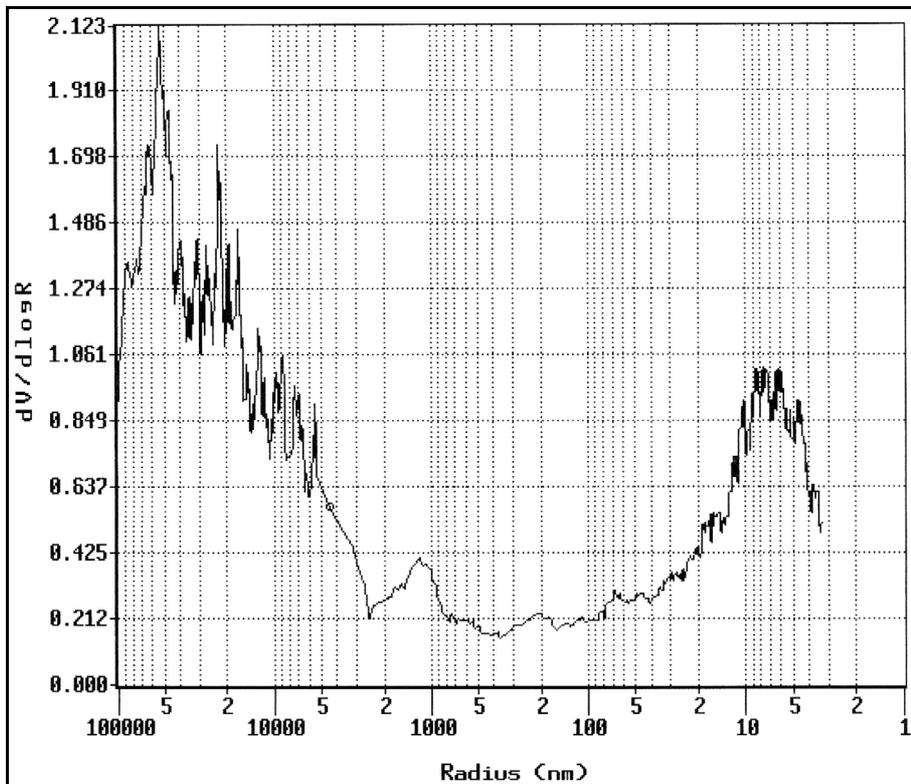


b

Abbildung 3.47 Porengrößenverteilung (a) und Häufigkeitskurve (b) der Zone 1. (hochtonerdehaltiges Feuerfestmaterial, Ausgangszustand)

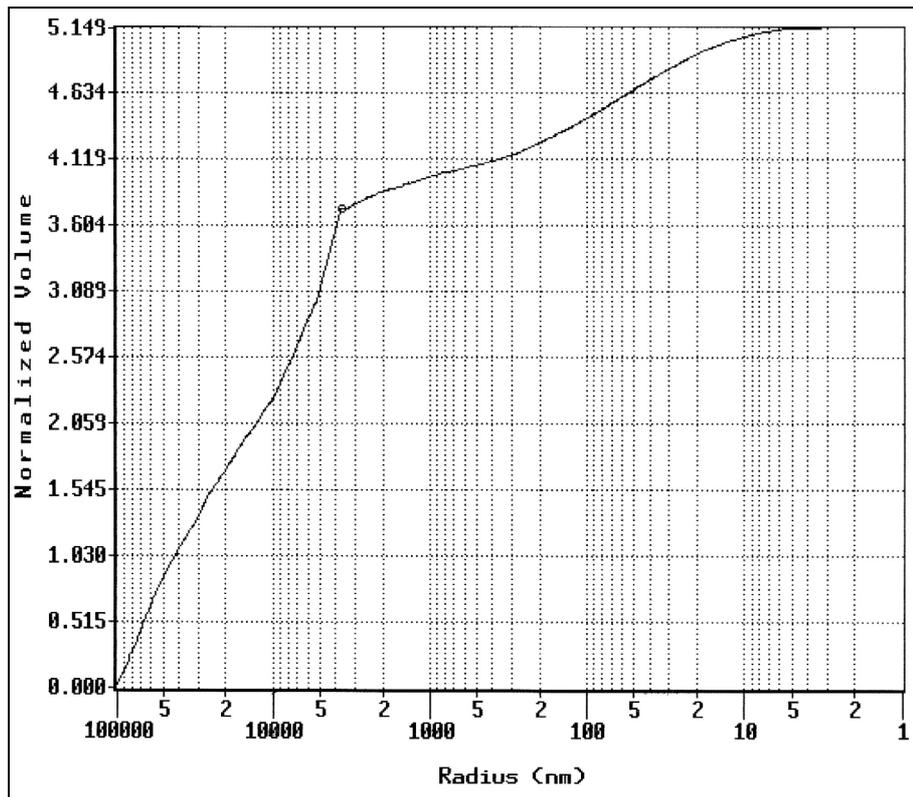


a

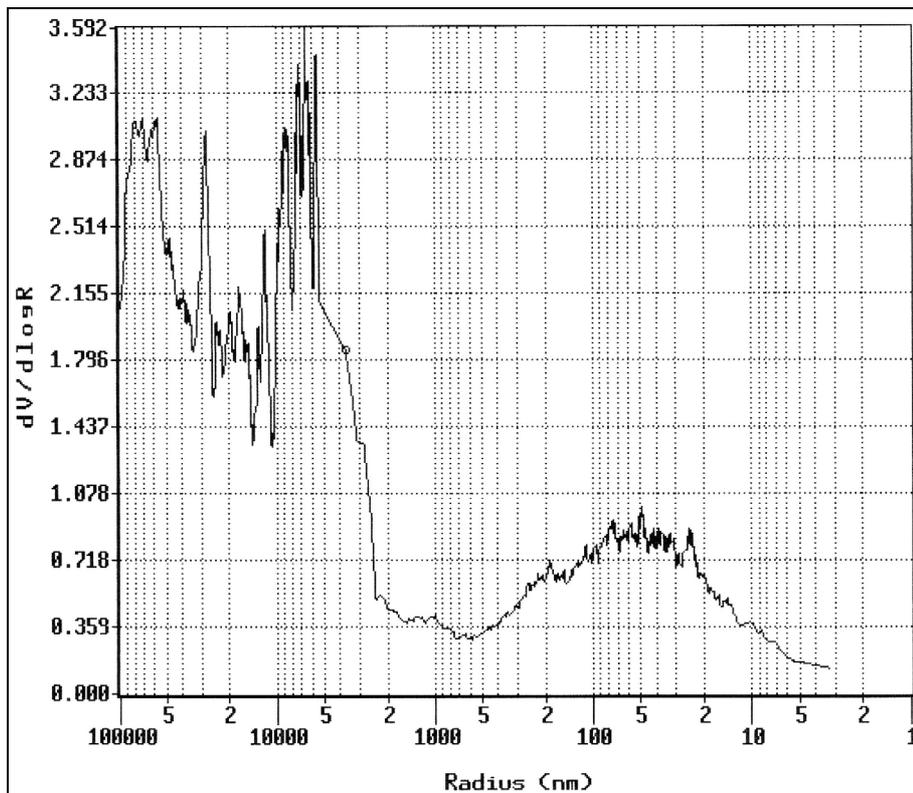


b

Abbildung 3.48 Porengrößenverteilung (a) und Häufigkeitskurve (b) der Zone 2. (hochtonerdehaltiges Feuerfestmaterial, versintert)



a



b

Abbildung 3.49 Porengrößenverteilung (a) und Häufigkeitskurve (b) der Zone 3. (hochtonerdehaltiges Feuerfestmaterial, stark infiltriert)

### 3.3.4 Visuelle Beurteilung sowie Röntgenanalyse und REM-Untersuchung des Pfannenausbruchmaterials

#### Lichtmikroskop

In **Abbildung 3.50** ist eine Ausbruchprobe des hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterials aus der Pfannenwand nach 222 Chargen dargestellt. Im Querschnitt sind deutlich vier Zonen zu erkennen:

- Zone 1 mit starker Schlackeninfiltration;
- Zone 2 mit leichter Schlackeninfiltration;
- Zone 3 mit dem versinterten Material;
- Zone 4 mit dem ursprünglichen gebrannten Material.

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn im roten Viereck weist zahlreiche Risse auf. Im stark infiltrierten Material sind auch zahlreiche kleine Risse zu sehen, die parallel zur Kontaktfläche mit der Schlacke (Schmelze) verlaufen.

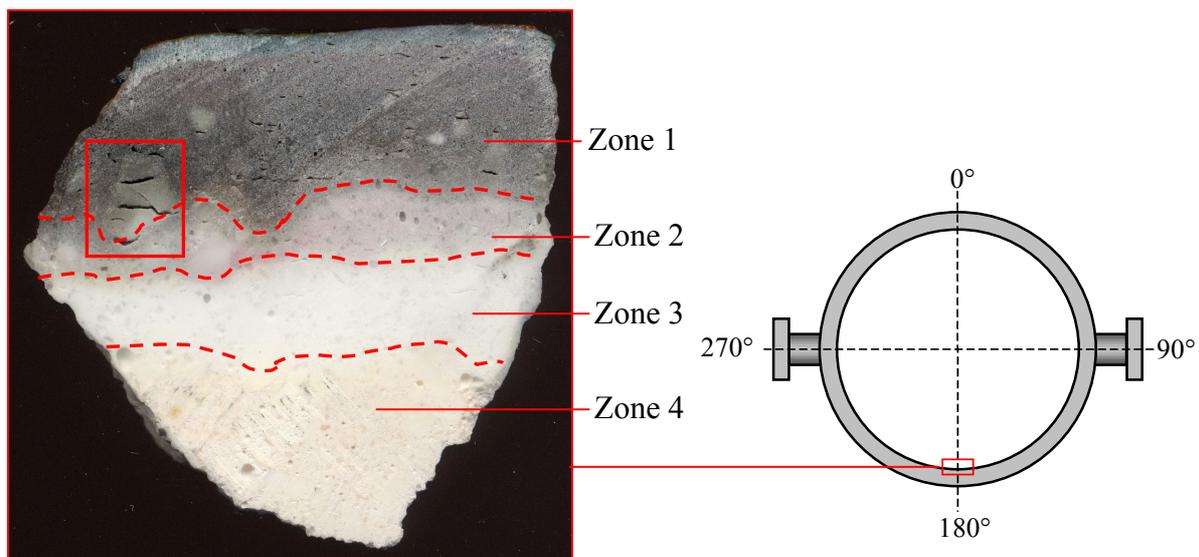


Abbildung 3.50 Ausbruchmaterial des hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterials aus der Pfannenwand nach 222 Chargen

Wie in der **Abbildung 3.50** zu erkennen ist, ist eine unterschiedliche Verdichtung in den markierten Zonen gegeben. Eine Bestimmung der offenen Porosität und Rohdichte der Zonen in Anlehnung an DIN 51056 [79] (siehe **Tabelle 3.18**) bestätigt diese Beobachtung. Die Zonen 1-3 weisen eine niedrige offene Porosität und demzufolge eine höhere Rohdichte als die ursprüngliche Zone 4 auf.

Tabelle 3.18 Offene Porosität und Rohdichte von vier Zonen im Ausbruchmaterial

Zone	Offene Porosität, %	Rohdichte, g/cm <sup>3</sup>
1	3,51	3,25
2	3,70	3,13
3	1,83	3,22
4	24,75	2,80

### Röntgenanalyse

Es wurde eine Röntgenanalyse des aus der Pfanne ausgebrochenen FF-Materials durchgeführt, um Phasenneubildungen nachzuweisen.

In der **Tabelle 3.19** sind wichtige Daten des Röntgengerätes und der Versuchsdurchführung zusammengefaßt.

Tabelle 3.19 Daten des Röntgen-Analysators

Diffraktometer-Typ	PW3710-SERIE
Röntgenanode	Cu
Generator-Spannung [kV]	40
Generator-Strom [mA]	45
Wellenlänge Alpha 1 [ $\overset{\circ}{A}$ ]	1,54056
Wellenlänge Alpha 2 [ $\overset{\circ}{A}$ ]	1,54439
Start- und Endwinkel sowie Schrittgröße [ $^{\circ}2\theta$ ]	4,025 69,975 0,050

Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurden folgende Mineralphasen festgestellt:

- im stark infiltrierten Material (Zone 1) Korund ( $Al_2O_3$ ); Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ); verschiedene Calciumaluminat wie ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $2CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ); Calciumalumosilikate ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ),
- im leicht infiltrierten Material (Zone 2) Calciumaluminat ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ); Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ); Korund ( $Al_2O_3$ ),
- im versinterten Material (Zone 3) Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ); Korund ( $Al_2O_3$ );  $\beta$  - Tonerde ( $CaO \cdot Al_2O_3$  oder unter Umständen  $Na_2O \cdot 12Al_2O_3$ ),
- im ursprünglichen, gebrannten Material (Zone 4) Korund ( $Al_2O_3$ ); Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ); Calciumhexaaluminat ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ); Natriummagnesiumaluminat ( $Na_2O \cdot 2MgO \cdot 7Al_2O_3$ )

**REM-Untersuchungen des hochtonerdehaltigen FF-Materials aus dem Wandbereich**

Um Auskünfte über den Verschleißmechanismus der Gießmasse zu erhalten, wurden REM-Untersuchungen am Ausbruchmaterial durchgeführt. Aus der Feuerseite des Ausbruchmaterials wurden nach den in der **Abbildung 3.51** angegebenen Bereichen Proben des Grenzbereiches „Schlacke- infiltriertes Material- versintertes Material- ursprüngliches Material“ herausgeschnitten und nach dem üblichen Präparationsverfahren [80] für die REM-Untersuchungen vorbereitet.

Nach dem Pfannenausbruch wurde Versuchsmaterial aus dem Wand- und Bodenbereich entnommen. Im Wandbereich hat das Versuchsmaterial 63 und im Bodenbereich 41 Chargen gehalten. In der **Abbildung 3.51** ist das Versuchsmaterial aus dem Wandbereich abgebildet.

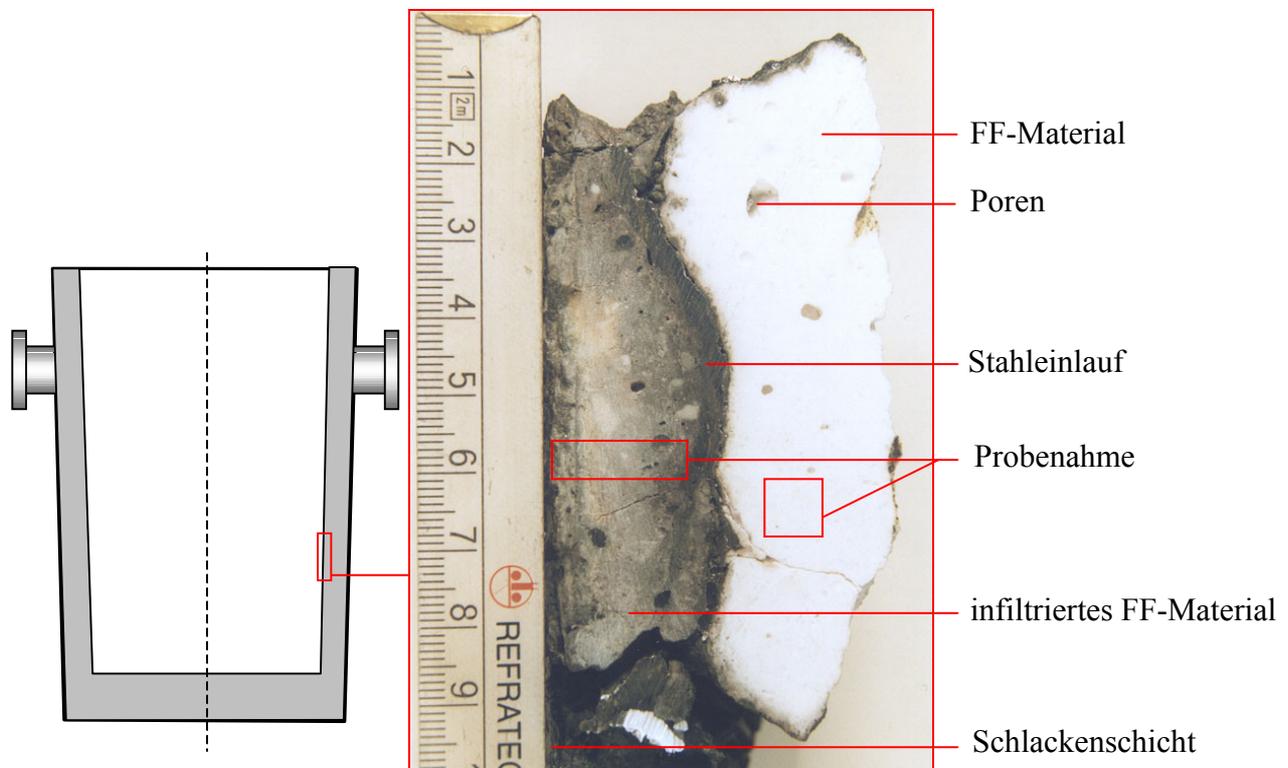


Abbildung 3.51 schematische Darstellung der Ausbruchstelle in der Stahlpfanne und hochtonerdehaltiges Ausbruchmaterial nach 63 Chargen. (Wandbereich)

Die **Abbildung 3.52** bis **3.69** stellen die Ergebnisse der REM-Untersuchung des hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterials aus dem Pfannenwandbereich.

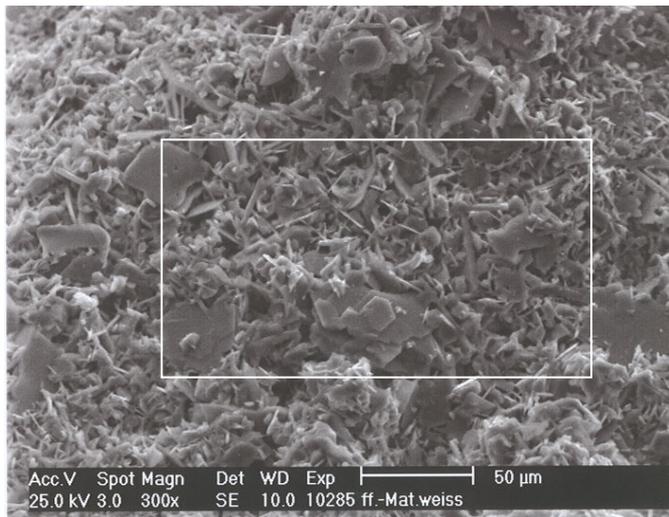
Alle Proben wurden vor der Untersuchung mit Kohlenstoff bedampft. Für die Untersuchungen ausgewähltes Probematerial ist in **Abbildung 3.51** markiert. Die **Abbildungen 3.52-3.54** zeigen das Feuerfestmaterial ohne Schlackeninfiltration nach dem Ausbruch. Die typische CA6-Struktur mit den plattenförmigen hexagonalen Kristallen ist festgestellt worden.

Anhand REM-Analysen in **Abbildung 3.52** wurde festgestellt, daß der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt 1.73 % beträgt. Dies wird dadurch erklärt, daß  $\text{Na}_2\text{O}$  bei der Temperatur 900 bis 1000 °C verdampft und in die Richtung des kalten Materials diffundiert, wo es sich später wieder ausscheidet.

In den **Abbildung 3.55-3.57** ist die Schlacke mit dem infiltrierten Feuerfestmaterial dargestellt. Die Pfeile in **Abbildung 3.56** zeigen die Punkte **x1** und **x2** in der Schlackenschicht im Bereich des infiltrierten Feuerfestmaterials, an denen die Punktanalysen gemacht wurden. Beim Vergleich beider Punkte wurde festgestellt, daß die  $\text{MgO}$ -,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{CaO}$ -,  $\text{MnO}$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte der Schlacke wesentlich höher sind als im infiltrierten Feuerfestmaterial. Im Gegensatz dazu liegt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nur noch etwa halb so hoch wie im Feuerfestmaterial.

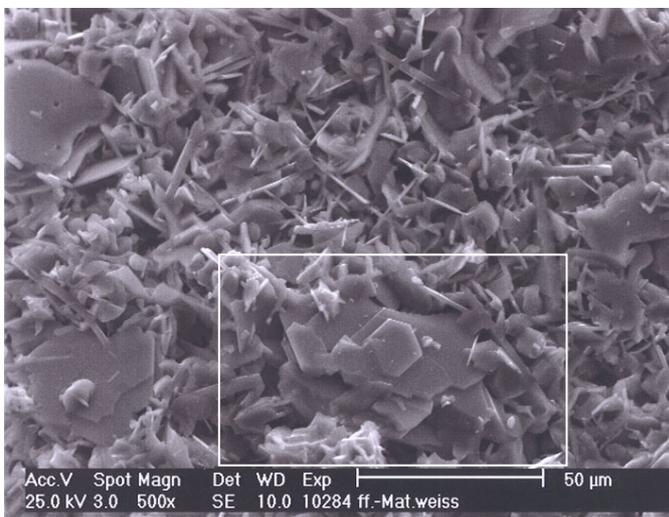
Die **Abbildung 3.58** zeigt die Meßwerte entlang der Linie, die in der **Abbildung 3.57** angebracht ist. In den Abbildungsgruppen **3.59-3.61**; **3.62-3.64** und **3.65-3.67** ist infiltriertes Feuerfestmaterial bei 5, 10 und 15 mm Abstand von der Schlackenschicht abgebildet. Im Vergleich zum neuwertigen Feuerfestmaterial wurde festgestellt, daß die 5 mm von der Schlacke entfernten Kristalle am stärksten gewachsen sind. Die Kristalle, die 10 und 15 mm von der Schlackenschicht entfernt sind, sind nicht so stark ausgeprägt. Das Kristallwachstum ist auf die Aufnahme von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und anderen zweiwertigen Ionen ins Spinellgefüge zurückzuführen (siehe **Kapitel 2.6**). In **Abbildungen 3.69** und **3.70** ist die Fe- und Ca-Verteilung im infiltrierten Feuerfestmaterial dargestellt. Eine weitgehende Ca-Infiltration kann die Bildung von CA-Phasen verursachen. Durch eine weitere Calciumanreicherung des Feuerfestmaterials bilden sich niedrigschmelzende CA-Verbindungen. Diese Abbildungen können mit Einschränkungen beurteilt werden, weil auch im Untergrund noch andere Elemente zu sehen sind.

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Materials ist in **Abbildung 3.71** dargestellt. In Richtung Ende der infiltrierten Schicht ist eine deutliche Abnahme der  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalte, eine Zunahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes sowie ein völliges Verschwinden des  $\text{MnO}$ -Gehaltes zu beobachten. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Ausbruchmaterials in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche ist in der **Abbildung 3.72** dargestellt. Für diese Darstellung werden die Werte aus der **Abbildung 3.71** entnommen und auf 100 % berechnet. Anhand der **Abbildung 3.72** kann festgestellt werden, daß sich die chemische Zusammensetzung des Feuerfestmaterials in der ersten 5 mm stark verändert.



Abbildungen 3.52, 3.53, 3.54:  
FF-Material nach dem Ausbruch  
gebrannt, nicht infiltriert

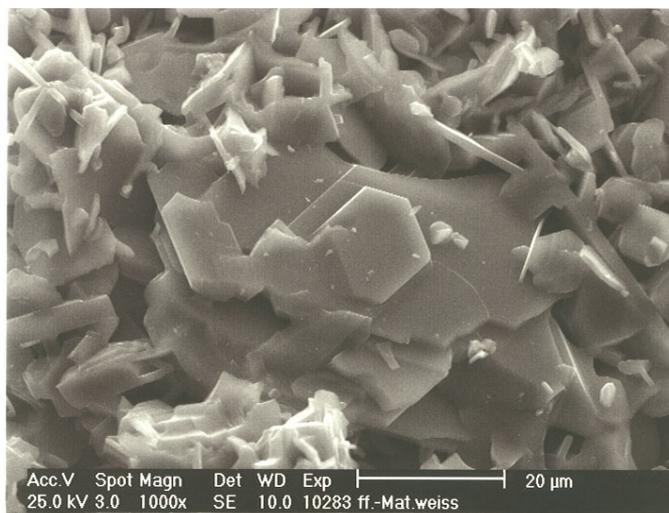
Abbildung 3.52 Hochtonerdehaltiges FF-Material nach dem Ausbruch. Gebrannt, nicht infiltriert. (300 X)



**Punktanalyse**

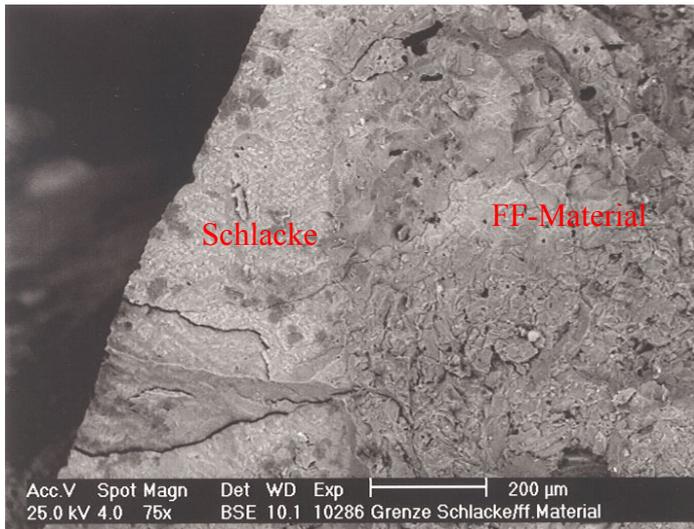
Bestandteile	%
Na <sub>2</sub> O	1,73
MgO	8,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86,05
CaO	3,38
TiO <sub>2</sub>	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24

Abbildung 3.53 Hochtonerdehaltiges FF-Material nach dem Ausbruch. Gebrannt, nicht infiltriert. (500 X)



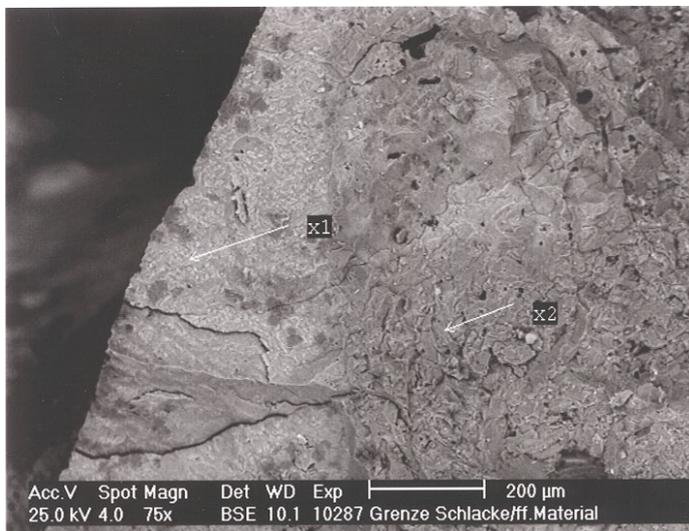
Typische hexagonale  
CA6 Kristalle

Abbildung 3.54 Hochtonerdehaltiges FF-Material nach dem Ausbruch. Gebrannt, nicht infiltriert. (1000 X)



Abbildungen 3.55, 3.56, 3.57:  
Schlackenschicht und  
infiltriertes FF-Material

Abbildung 3.55 Schlackenschicht und infiltriertes hochtonerdehaltiges FF-Material (75 X)



Bestandteile	x1, %	x2 %
MgO	14,95	6,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,29	59,39
CaO	39,75	31,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,32	0,17
SiO <sub>2</sub>	5,64	1,74
MnO	2,05	0,62

Abbildung 3.56 Punktanalyse im infiltrierten hochtonerdehaltigen FF-Material (75 X)

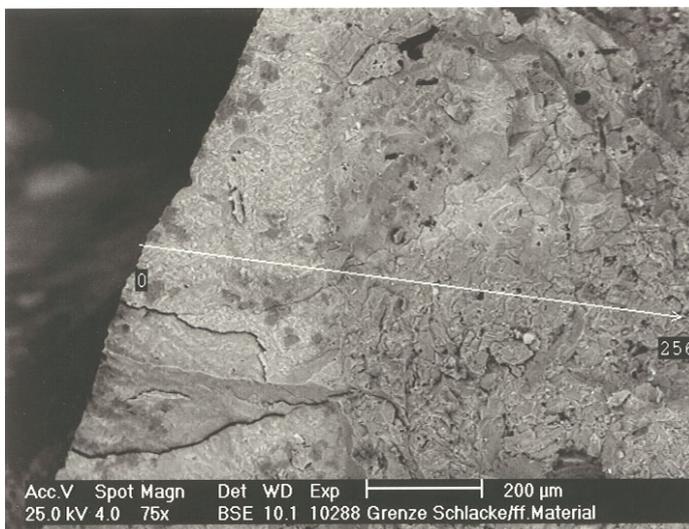


Abbildung 3.57 Analyse entlang der Linie im infiltrierten hochtonerdehaltigen FF-Material (75 X)

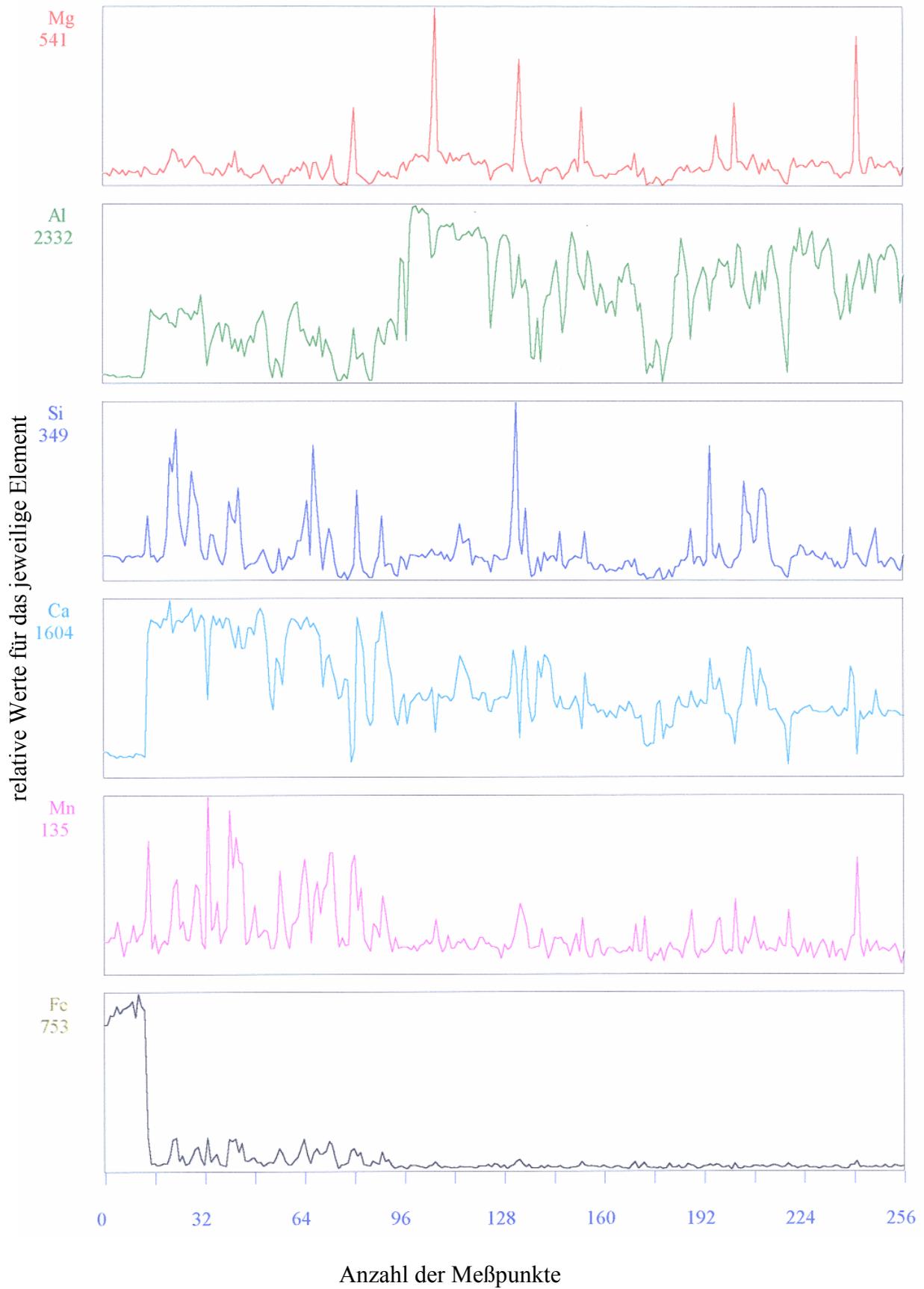


Abbildung 3.58 Messwerte entlang der Linie in der Abbildung 3.57

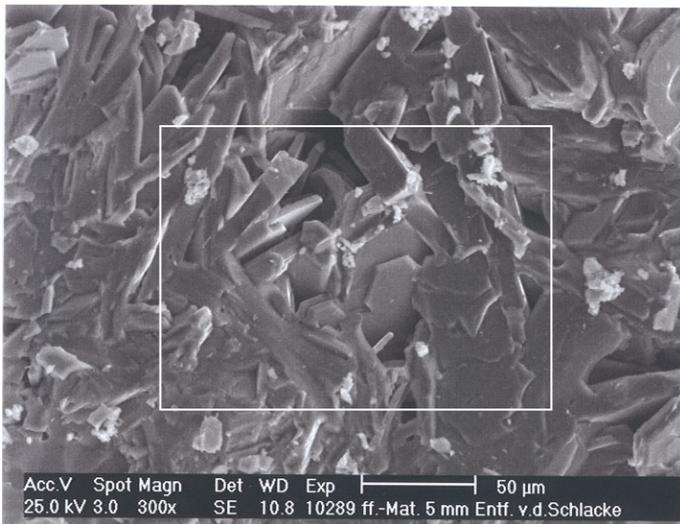


Abbildung 3.59 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (300 X)

Abbildungen 3.59, 3.60, 3.61:  
Infiltriertes FF-Material 5 mm  
von der Schlackenschicht entfernt

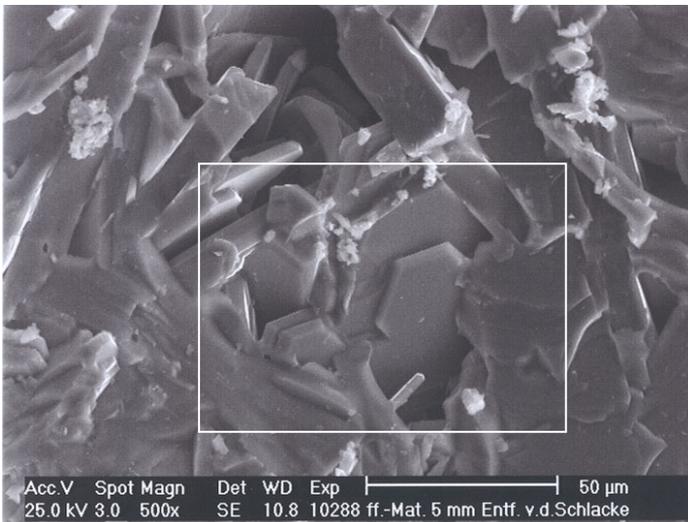


Abbildung 3.60 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (500 X)

**Punktanalyse**

Bestandteile	%
MgO	4,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,09
SiO <sub>2</sub>	5,05
CaO	11,53
MnO	2,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56

FF-Material 5 mm von der

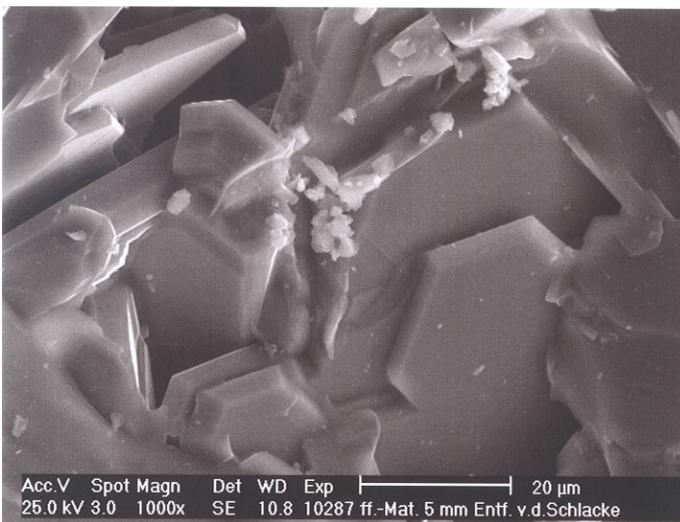


Abbildung 3.61 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (1000 X)

Dichte Struktur aus  
hexagonalen Plättchen

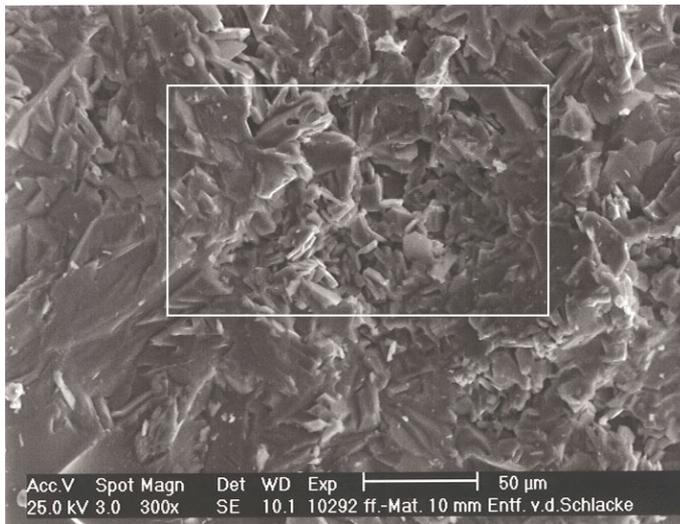


Abbildung 3.62 Infiltriertes hochtonerdehaltiges  
Schlackenschicht entfernt (300 X)

Abbildungen 3.62, 3.63, 3.64:  
Infiltriertes FF-Material 10 mm  
von der Schlackenschicht entfernt

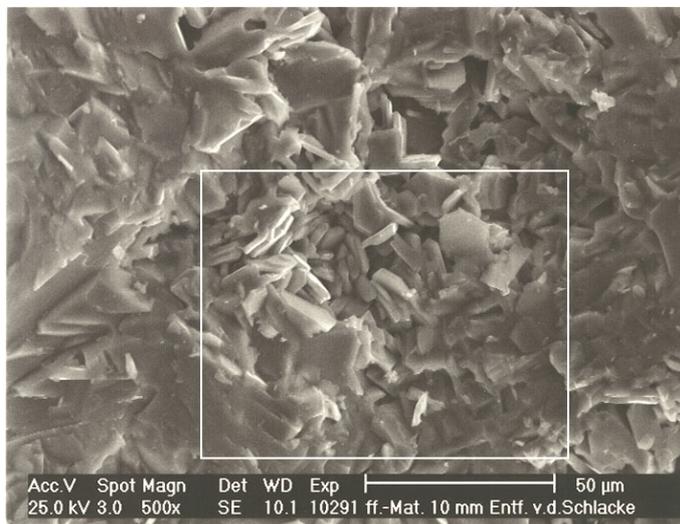


Abbildung 3.63 Infiltriertes hochtonerdehaltiges  
Schlackenschicht entfernt (500 X)

**Punktanalyse**

Bestandteile	%
MgO	4,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,34
SiO <sub>2</sub>	4,92
CaO	8,48
MnO	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00

FF-Material 10 mm von der  
Schlackenschicht entfernt

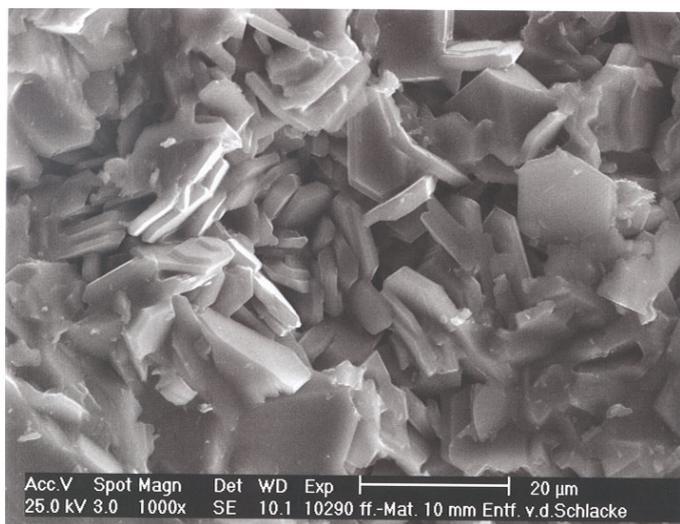


Abbildung 3.64 Infiltriertes hochtonerdehaltiges  
Schlackenschicht entfernt (1000 X)

Porige Struktur des wachsenden  
CA6-Gefüges

FF-Material 10 mm von der  
Schlackenschicht entfernt

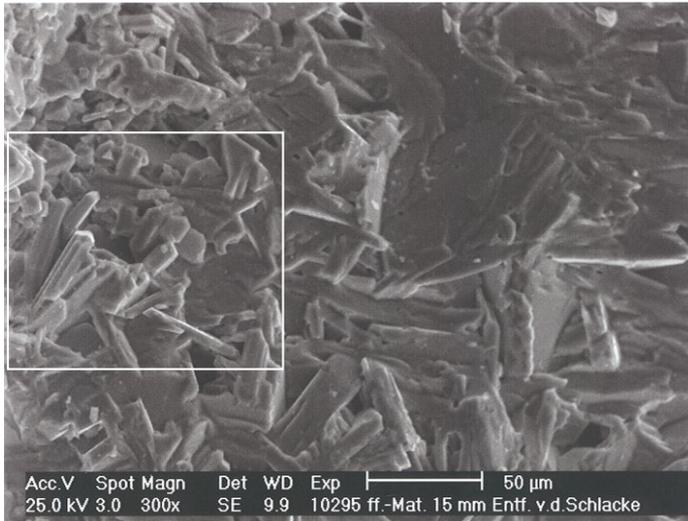


Abbildung 3.65 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (300 X)

Abbildungen 3.65, 3.66, 3.67:  
Infiltriertes FF-Material 15 mm  
von der Schlackenschicht entfernt

FF-Material 15 mm von der

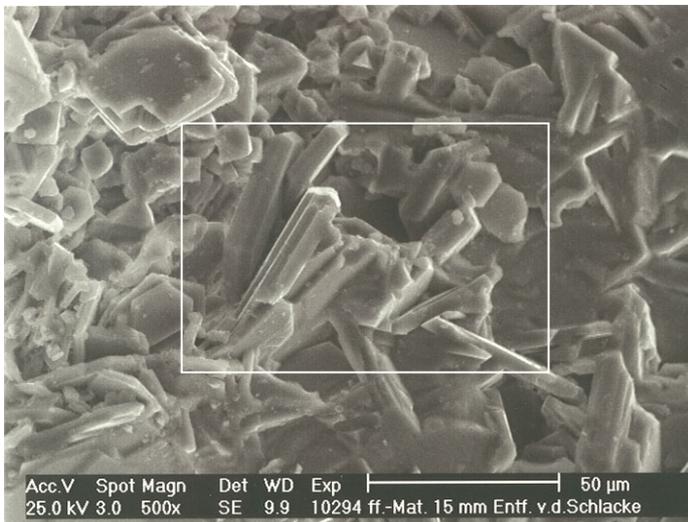


Abbildung 3.66 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (500 X)

**Punktanalyse**

Bestnadteile	%
MgO	2,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,27
SiO <sub>2</sub>	3,85
CaO	9,28
MnO	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99

FF-Material 15 mm von der

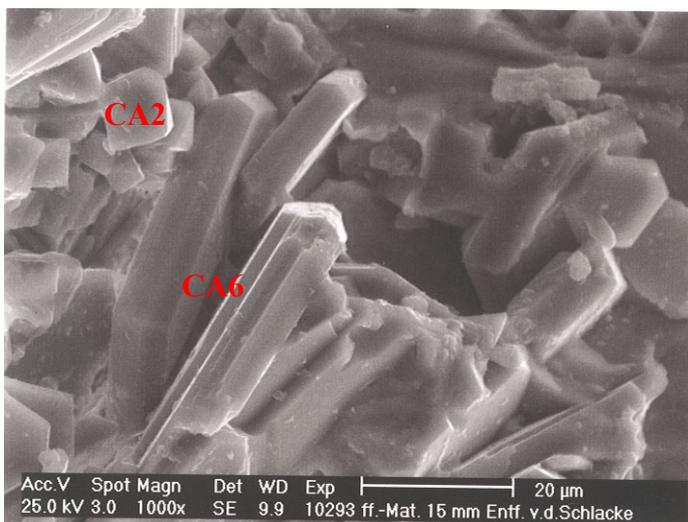
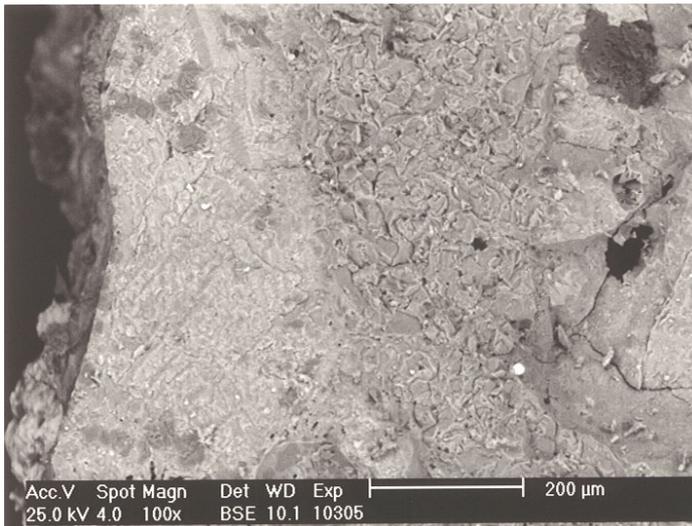


Abbildung 3.67 Infiltriertes hochtonerdehaltiges Schlackenschicht entfernt (1000 X)

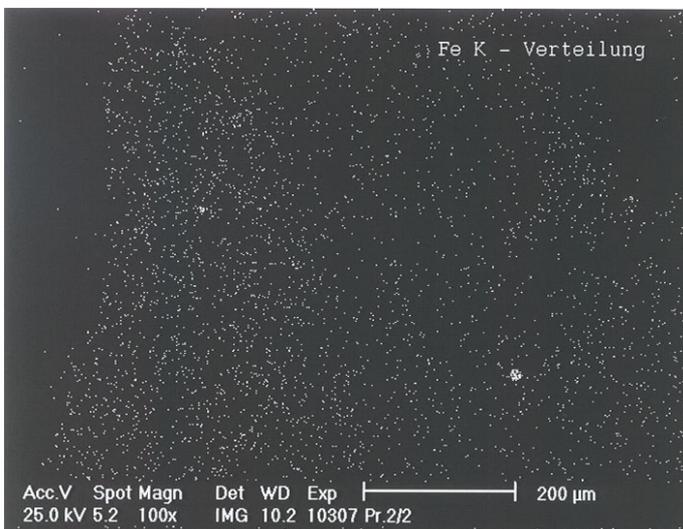
CA2 und CA6 Kristalle

FF-Material 15 mm von der



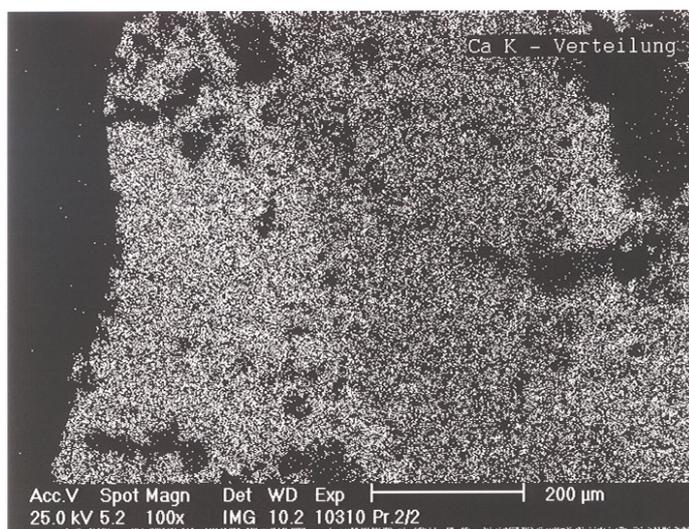
Schlackenschicht mit dem infiltrierten FF-Material

Abbildung 3.68 Schlackenschicht mit dem infiltrierten hochtonerdehaltigen FF-Material (100 X)



Fe-Verteilungsbild im infiltrierten FF-Material aus der Abbildung 3.68

Abbildung 3.69 Fe-Verteilungsbild im infiltrierten hochtonerdehaltigen FF-Material



Ca-Verteilungsbild im infiltrierten FF-Material aus der Abbildung 3.68

Abbildung 3.70 Ca-Verteilungsbild im infiltrierten hochtonerdehaltigen FF-Material

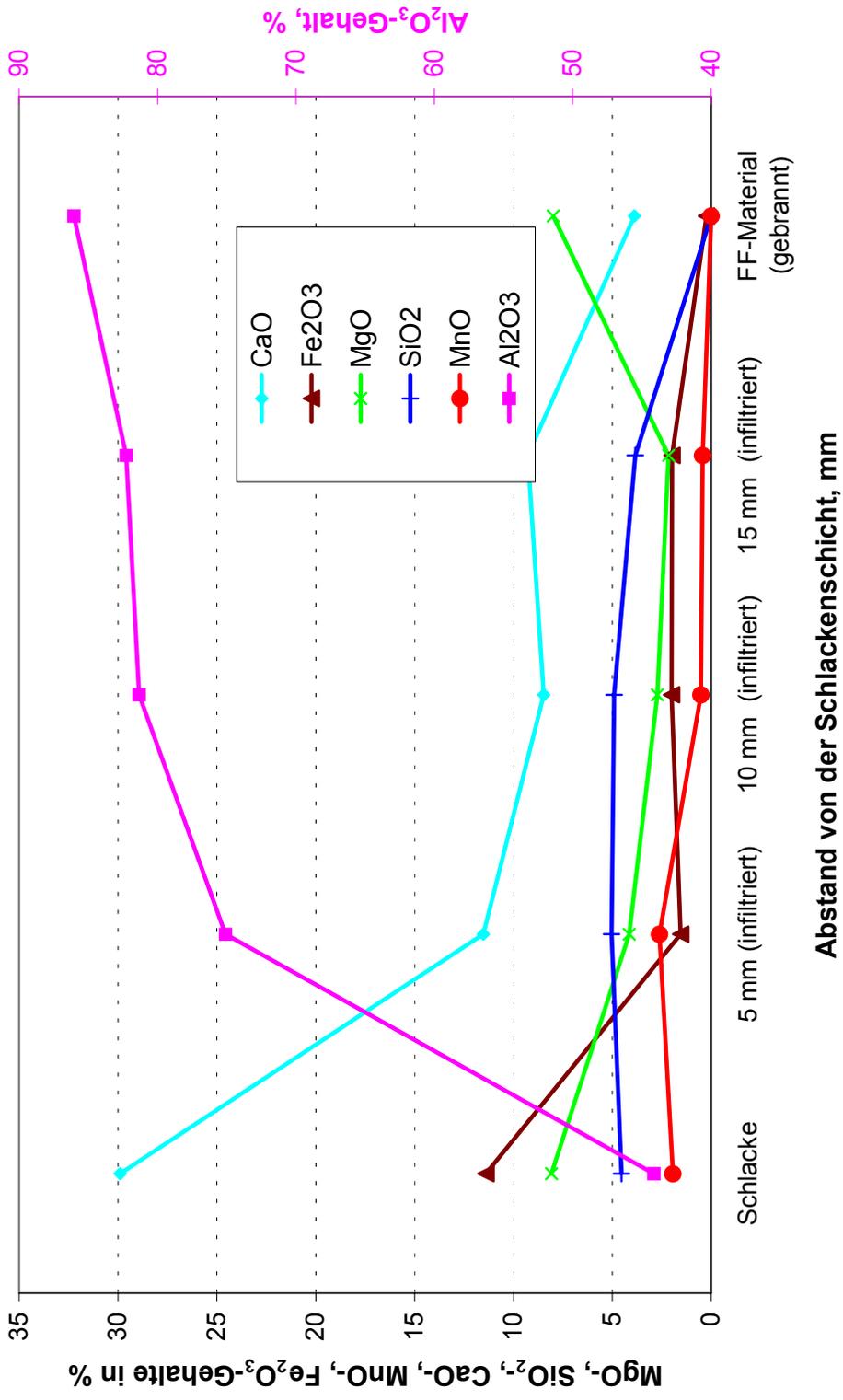


Abbildung 3.71 Elementverteilung im hochtonerdehaltigen FF-Material

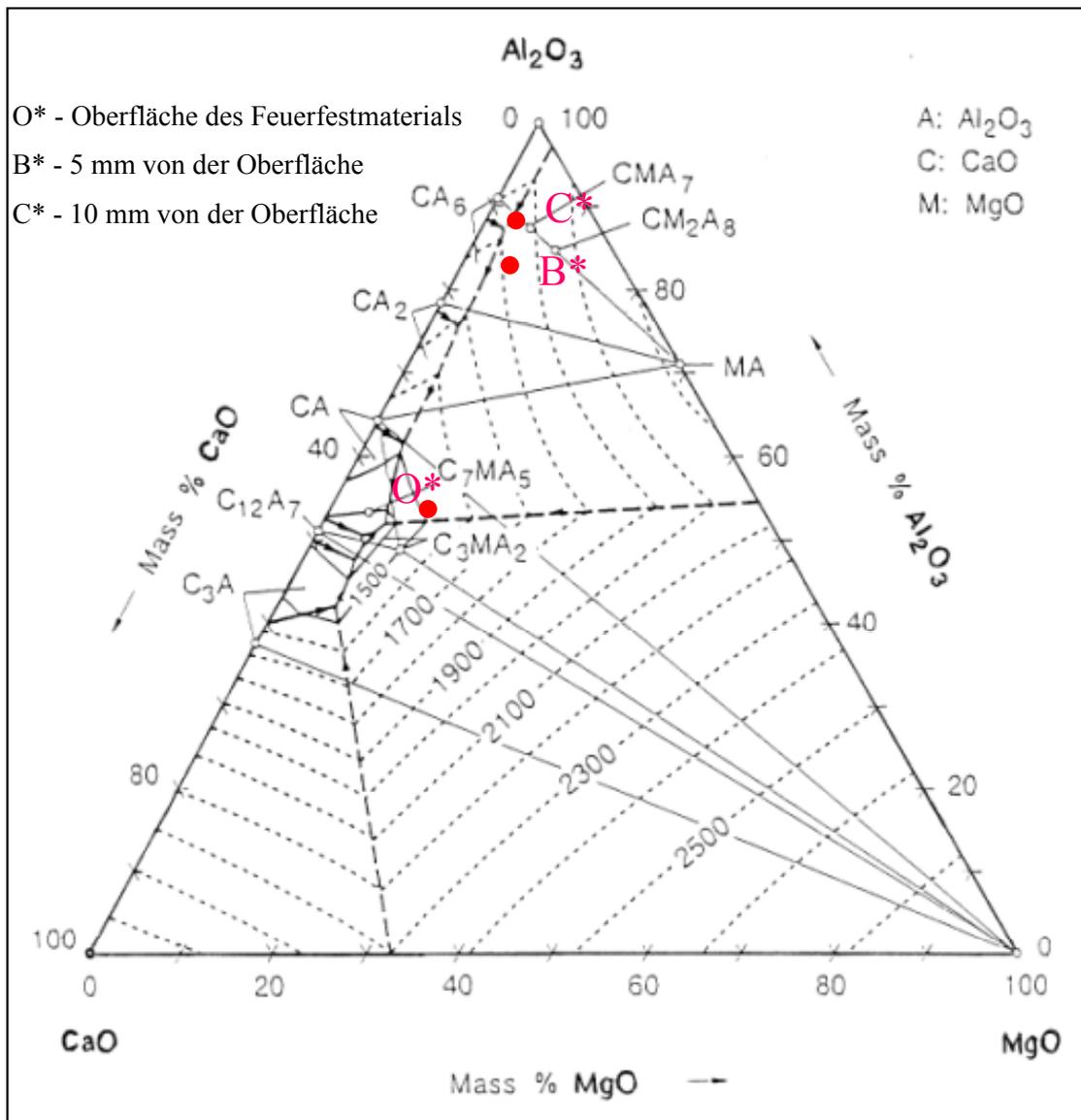


Abbildung 3.72 Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Feuerfestmaterials in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche

**Untersuchungen des hochtonerdehaltigen FF-Materials aus dem Bodenbereich**

Das Ausbruchmaterial stammt aus dem Bodenbereich einer Stahlgießpfanne nach 41 Chargen.

Der Stein in **Abbildung 3.73** wurde von beiden Seiten photographiert.

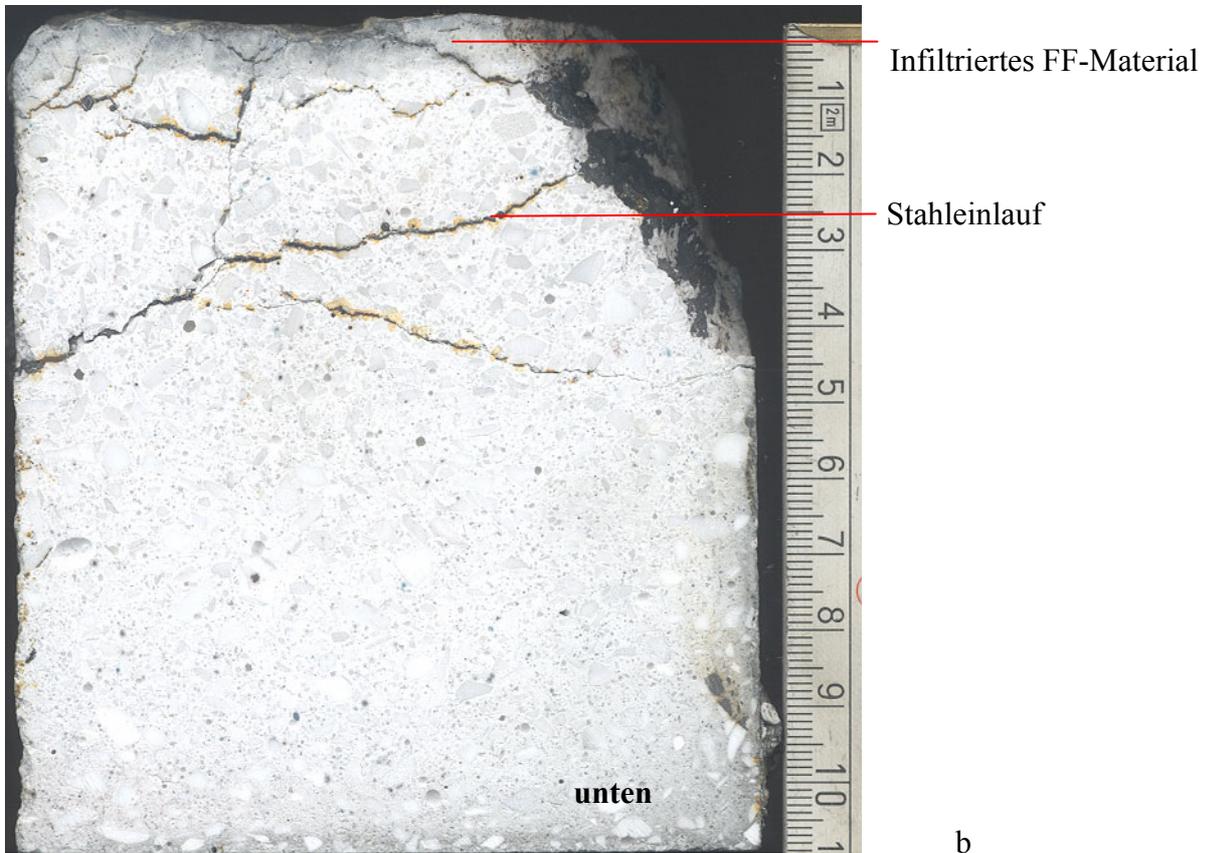
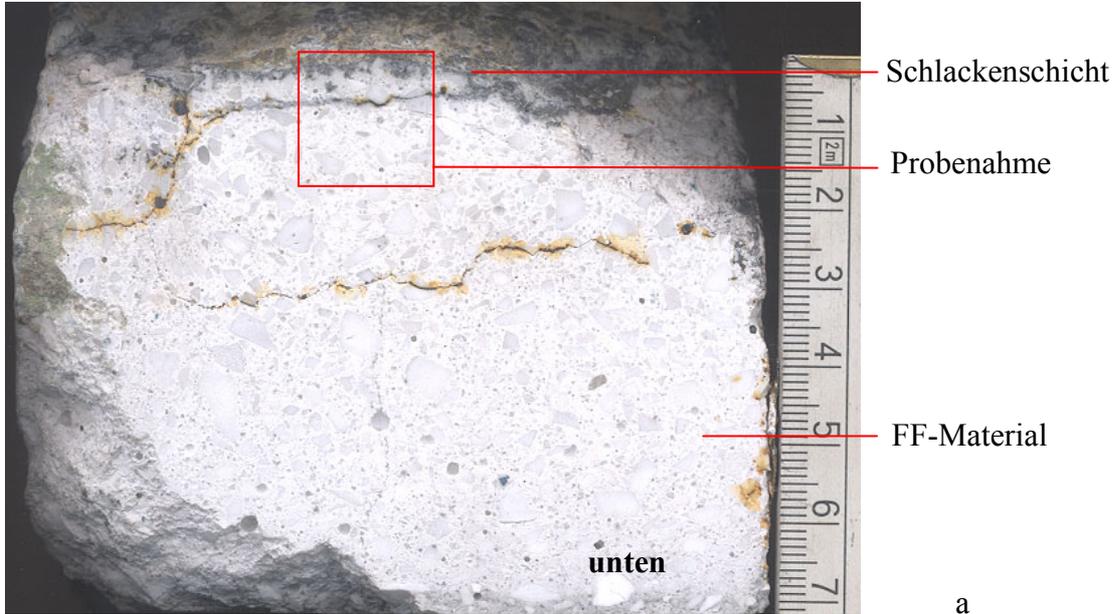
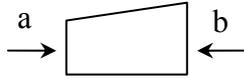


Abbildung 3.73 Hochtonerdehaltiges Ausbruchmaterial aus dem Pfannenboden nach 41 Chargen

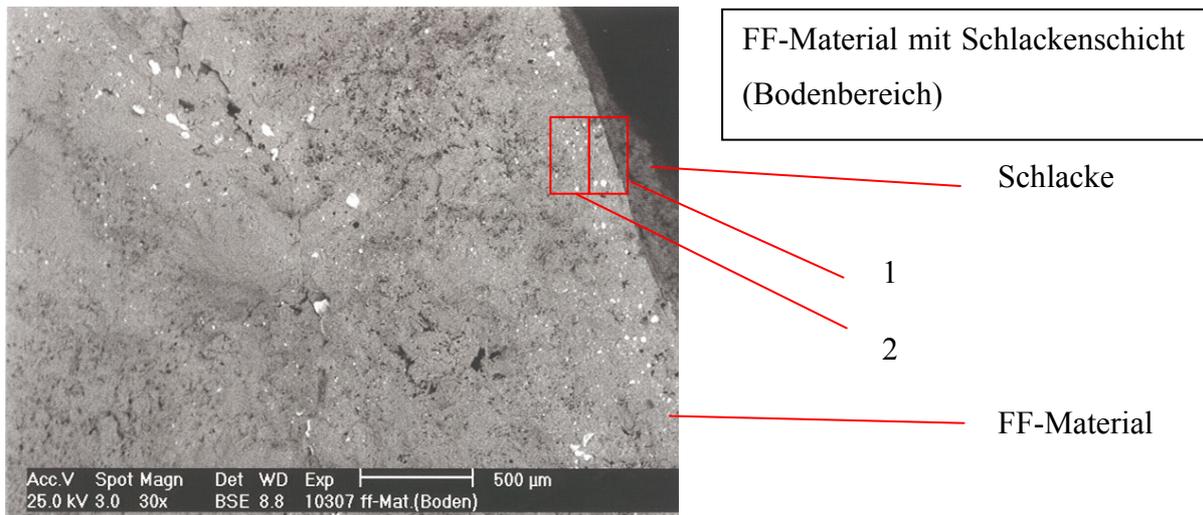


Abbildung 3.74 Hochtonerdehaltiges FF-Material mit Schlackenschicht (Bodenbereich) (30 X)

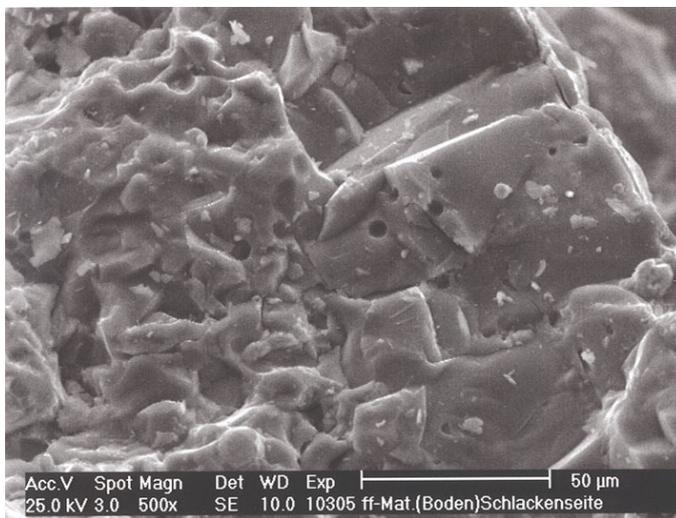


Abbildung 3.75 Hochtonerdehaltiges FF-Material mit Schlackenschicht. Markierung 1 in der Abbildung 3.74 (500 X)

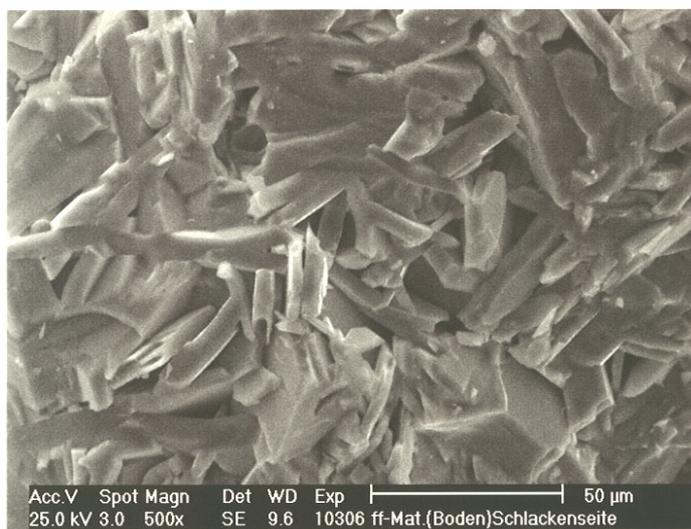
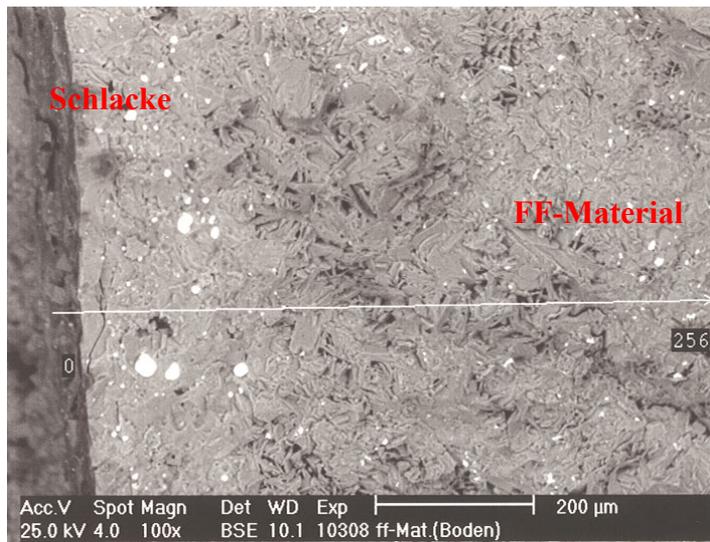
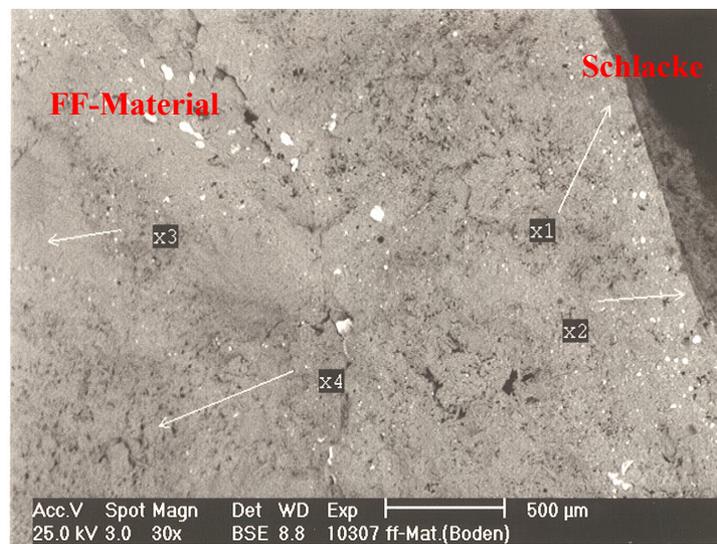


Abbildung 3.76 Hochtonerdehaltiges FF-Material mit Schlackenschicht. Markierung 2 in der Abbildung 3.74 (500 X)



FF-Material mit Schlackenschicht.  
Analyse entlang der Linie

Abbildung 3.77. Hochtonerdehaltiges FF-Material mit Schlackenschicht aus dem Bodenbereich. Analyse entlang der Linie (100 X)



FF-Material mit Schlackenschicht.  
Punktanalysen

Abbildung 3.78 Hochtonerdehaltiges FF-Material mit Schlackenschicht aus dem Bodenbereich. Punktanalysen (30 X)

**Punktanalyse im Ausbruchmaterial aus dem Pfannenboden**

Komponenten	x1, %	x3, %
MgO	3,52	2,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,72	78,95
SiO <sub>2</sub>	0,67	3,21
CaO	18,23	12,89
MnO	1,63	1,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	0,62

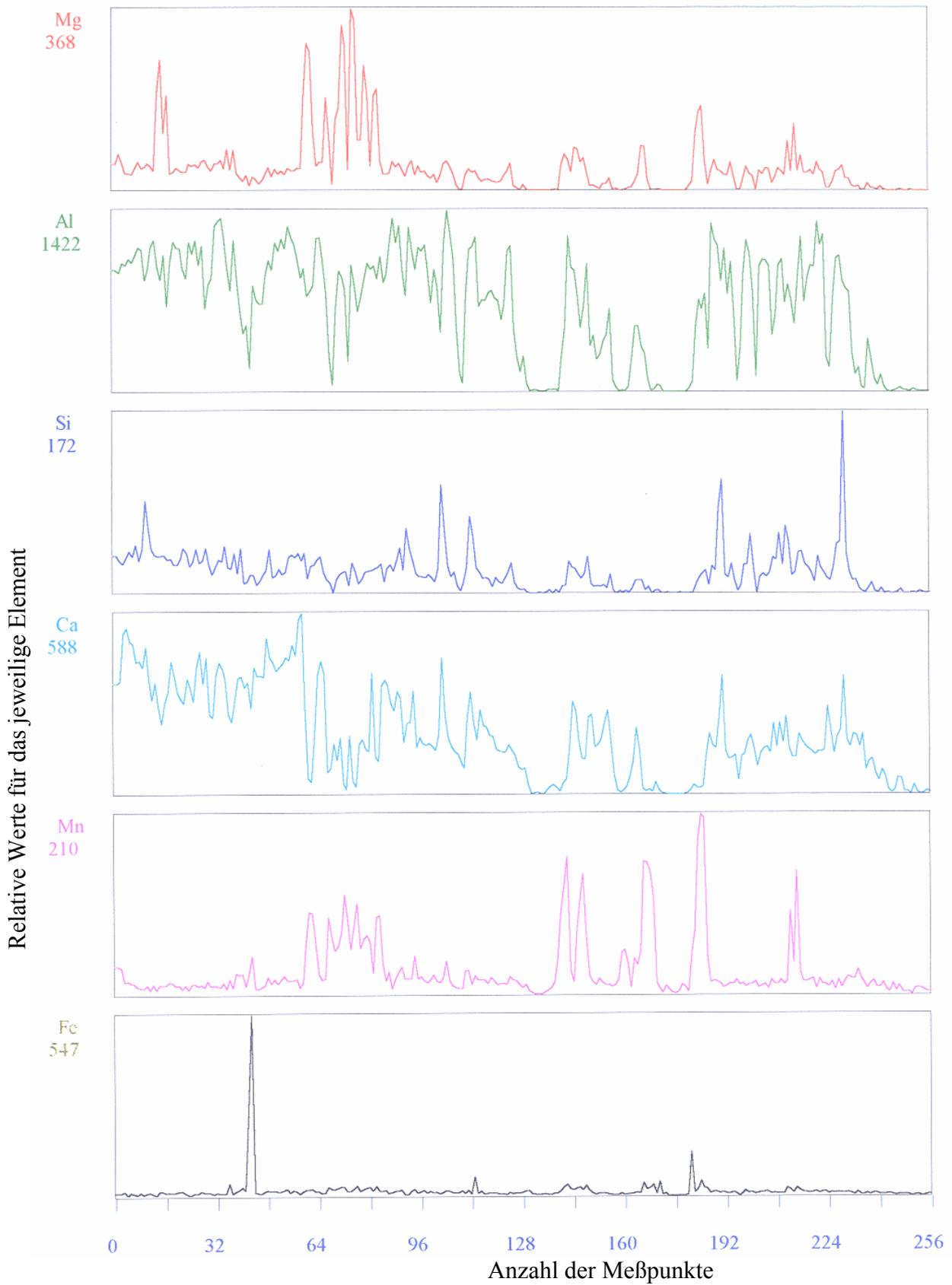


Abbildung 3.79 Messwerte entlang der Linie in der **Abbildung 3.77** (Ausbruchmaterial aus dem Pfannenboden)

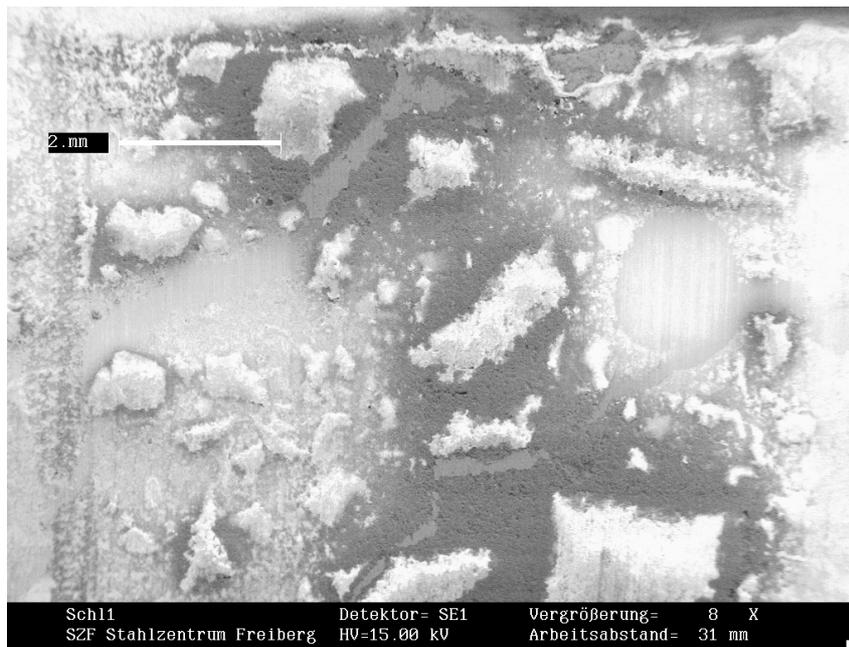


Abbildung 3.80 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich (s/w) (8 X)

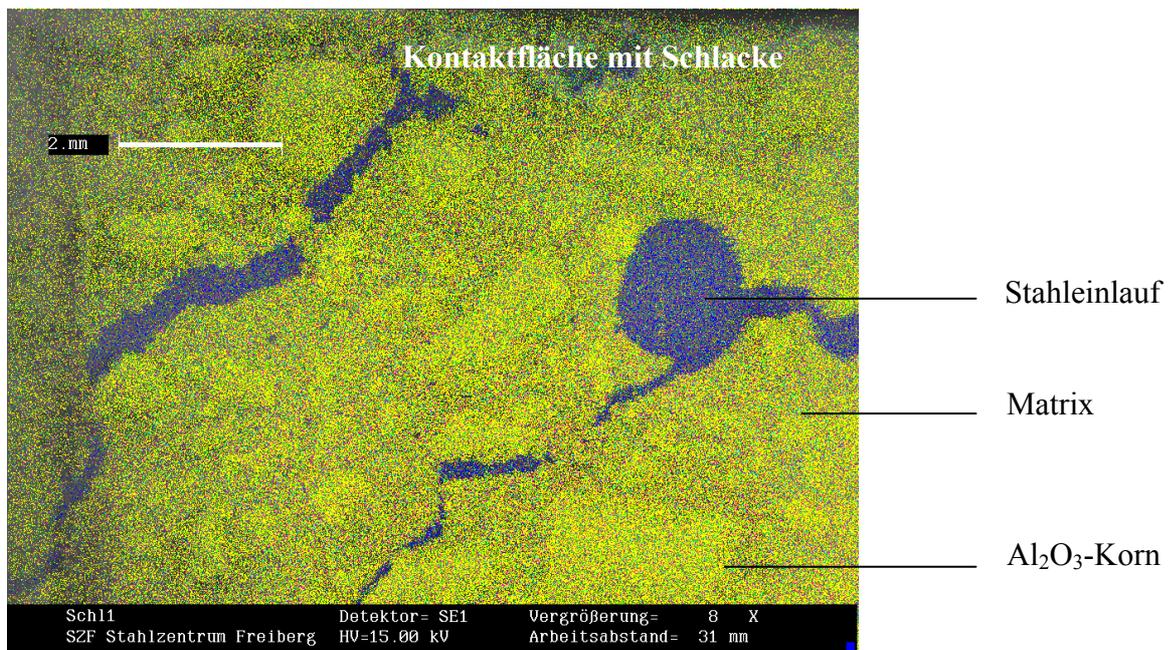
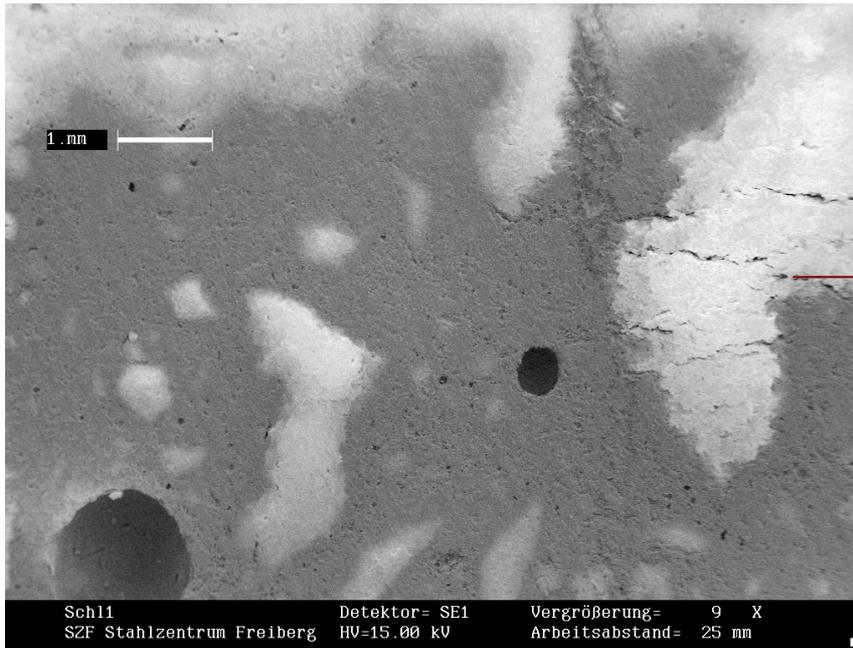


Abbildung 3.81 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich (farbig) (8 X)

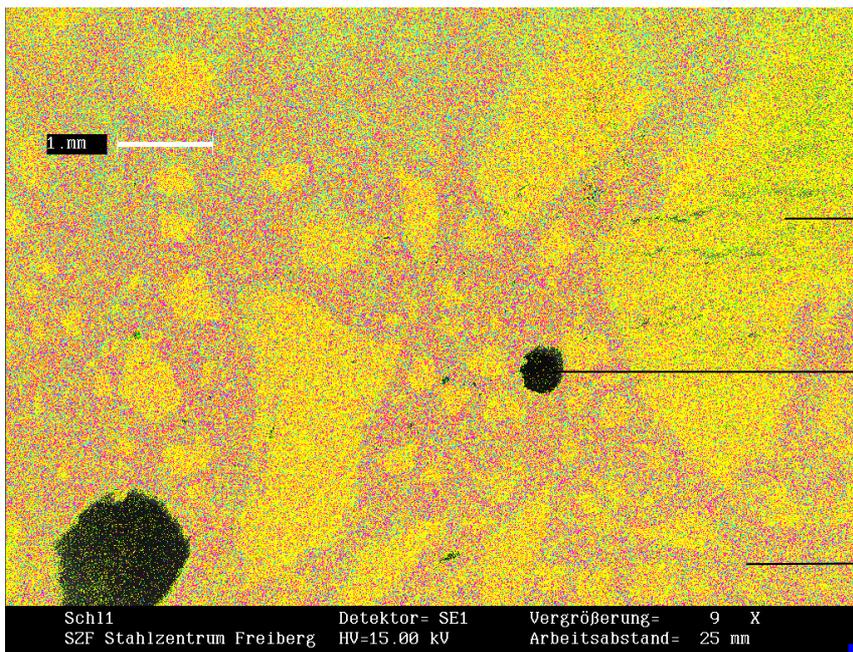
Tabelle 3.20 Farbpalette für die Abbildungen 3.80-3.85

Element	Farbe
Si	Orange
Mg	Rot
Ca	Hellblau
Al	Gelb
Fe	Dunkelblau
O	Grün



Rißbildung im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn

Abbildung 3.82 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich. 2 mm von der Schlackenschicht entfernt (s/w) (9 X)



$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn

Poren

Matrix

Abbildung 3.83 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich. 2 mm von der Schlackenschicht entfernt (farbig) (9 X)

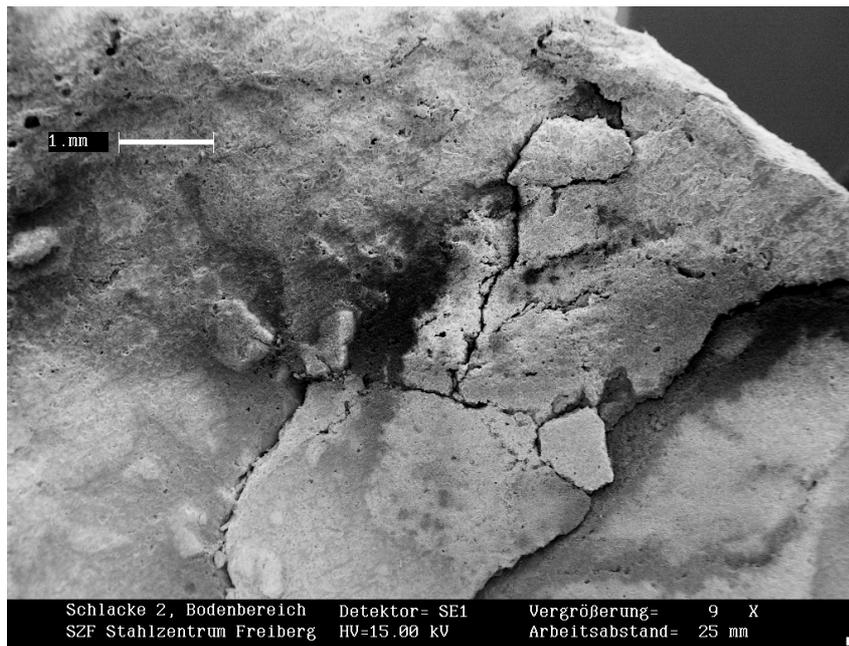


Abbildung 3.84 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich (s/w) (9 X)

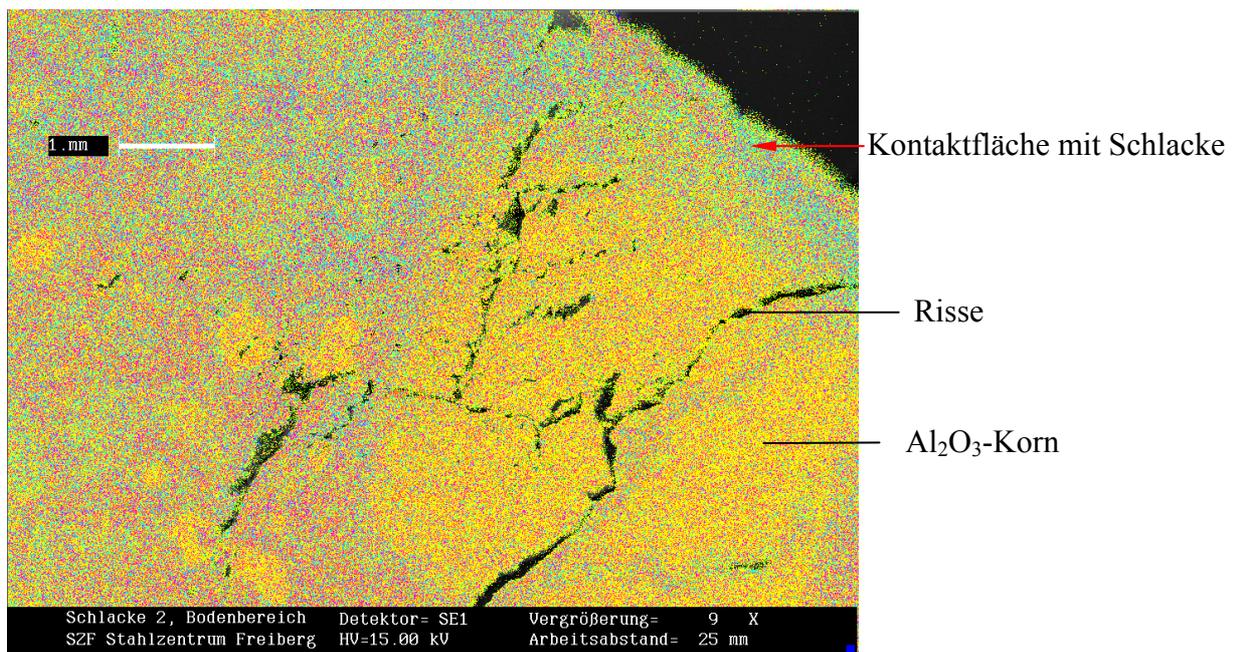


Abbildung 3.85 REM-Aufnahmen des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus dem Bodenbereich (farbig) (9 X)

Die wichtigen Daten des Rasterelektronenmikroskopes und der Versuchsdurchführung sind in der **Tabelle 3.21** zusammengefaßt.

Tabelle 3.21. Wichtige Daten des Rasterelektronenmikroskopes und der Versuchsdurchführung

REM-Typ	Philips XL 30/(Niederlande)
Analysator	EDAX Dx4/USA
Beschleunigungsspannung	25 kV
Probenstrom	$2 \times 10^{-12}$ A
Analyse mit Geschwindigkeit	1000 Impulse/s

Mit der REM-Untersuchung werden grundsätzlich die Elemente bestimmt, die dann in die entsprechenden Oxide umgerechnet werden können. Die Mineralphasen können somit nicht direkt nachgewiesen werden.

Der in **Abbildung 3.73** dargestellte Stein aus dem Bodenbereich wurde von beiden Seiten photographiert. Zahlreiche horizontale und vertikale Risse im Steinschnitt sind zu erkennen. Es wurde festgestellt, daß der Stein nicht gleichmäßig verschlissen ist. Die Schlackeninfiltrationstiefe beträgt 7 mm. In **Abbildung 3.79** ist die Analyse entlang der Linie in der **Abbildung 3.77** in Relativwerten dargestellt. Aus dieser Abbildung ist abzuleiten, daß Mn und Fe im betrachteten Bereich relativ gleichmäßig von der Schlacke bis ins Feuerfestmaterial verteilt ist, was die Infiltrationsneigung dieser Elemente bestätigt. Einen abnehmender Verlauf weist Ca über die Infiltrationstiefe auf. Die maximalen Werte könnten je nach Meßpunkt im Schlackeninfiltrationsbereich oder an verschiedenen Stellen des Feuerfestmaterials  $Al_2O_3$ -Korn oder der Matrix sein.

Die Farbkennzeichnung für die verschiedenen Elemente ist in **Tabelle 3.20** zusammengefaßt und gilt für die **Abbildungen 3.80-3.85**. Aus diesen Abbildungen wurde qualitativ die Schlackeninfiltration und Elementverteilung im Feuerfestmaterial abgeleitet. Im untersuchten Material sind Poren mit einem Durchmesser von etwa 1 mm zu sehen (schwarze Löcher). Die Matrix enthält hauptsächlich Magnesium-, Calcium- und Aluminiumoxide, die Körnung besteht im wesentlichen aus Aluminiumoxid. Im  $Al_2O_3$ -Korn ist eine Rißbildung zu sehen (**Abbildung 3.82**). Diese Risse sind auf Aufheiz- und Abkühlprozesse während der Pfannenreise zurückzuführen. Auf den  $Al_2O_3$ -Körnern bauen sich CA-Phasen infolge der Reaktion zwischen Aluminium- und Calciumoxiden auf.

Aus den Befunden und praktischen Beobachtungen läßt sich für den Verschleiß der eingesetzten Spinellsteine folgender Mechanismus ableiten:

Beim Vergießen der Stahlschmelze überzieht die Pfannenschlacke die Seitenwand der Pfanne mit einer dünnen anhaftenden Schlackenschicht. Die Pfannenauskleidungstemperatur begünstigt die Reaktionen zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial. Diese CaO-reiche Schicht reagiert mit dem Feuerfestmaterial und der infiltrierten Schicht unter Bildung von niedrigschmelzenden Calciumaluminaten. Ca-Ionen scheiden sich an dem Tabular- und Schmelzkorund aus und reagieren mit Al-Ionen. Im durch die Schlacke infiltrierten Material reichern sich die CA<sub>6</sub>-Kristalle weiter an Calcium an und bilden die niedrigschmelzenden Verbindungen CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, 3CA. Auch in diesem Bereich kommt es zur massiven Neubildung von Spinellen durch den Einbau zweiwertiger Ionen ins Spinellgitter anstelle der Mg-Ionen und es findet ein Gefügewachstum statt.

Diese vom Spinell gebildete Schutzwand reicht aus, um während des Abstiches die Infiltration der Feuerfestzustellung durch die eisenreiche Vorlaufschlacke stark zu hemmen.

Die Bestimmung der Längenänderung (**Kapitel 3.3.2**) hat gezeigt, daß das durch die Schlacke infiltrierte Feuerfestmaterial im Vergleich zum Ausgangsmaterial einen anderen thermischen Ausdehnungskoeffizient hat, was im weiteren Ablauf zu Ribbildungen sowie zu lokalem voreilenden Verschleiß und Abschalungen führt. Untersuchungen von Resinger, Presslinger und Mayr [81] zeigen ähnliche Ergebnisse.

### 3.4 Berechnung der Restwandstärke in der Stahlpfanne

#### Erläuterung

Für die Restwandstärkenmessung der Pfannenzustellung gibt es zwei wichtige Verfahrensprinzipien. Sie beruhen auf der Anwendung der Laserstrahl- oder der Infrarotmeßtechnik. Für eigene Untersuchungen wurde die Laserstrahlmessung bei der EKO Stahl GmbH eingesetzt.

Das im Rahmen des Projektes entwickelte Berechnungsprogramm verarbeitet die mit dem Lasermessgerät aufgenommenen Wandstärken an der Gießpfanne zur Vorhersage der verbleibenden Lebensdauer der Pfannenauskleidung.

Die Pfannenhöhe wurde in 20 cm-Schritte und der Pfannenumfang in 30°-Bereiche unterteilt (**Abbildung 3.86**). Die Lasermesswerte der Restwandstärken werden der entsprechenden Pfannenhöhe zugeordnet. Zur Vereinfachung der Berechnung wurde angenommen, daß die Restwandstärke im jeweiligen Winkelbereich und die Pfannenhöhe innerhalb des betreffenden 20 cm-Schrittes gleich bleibt.

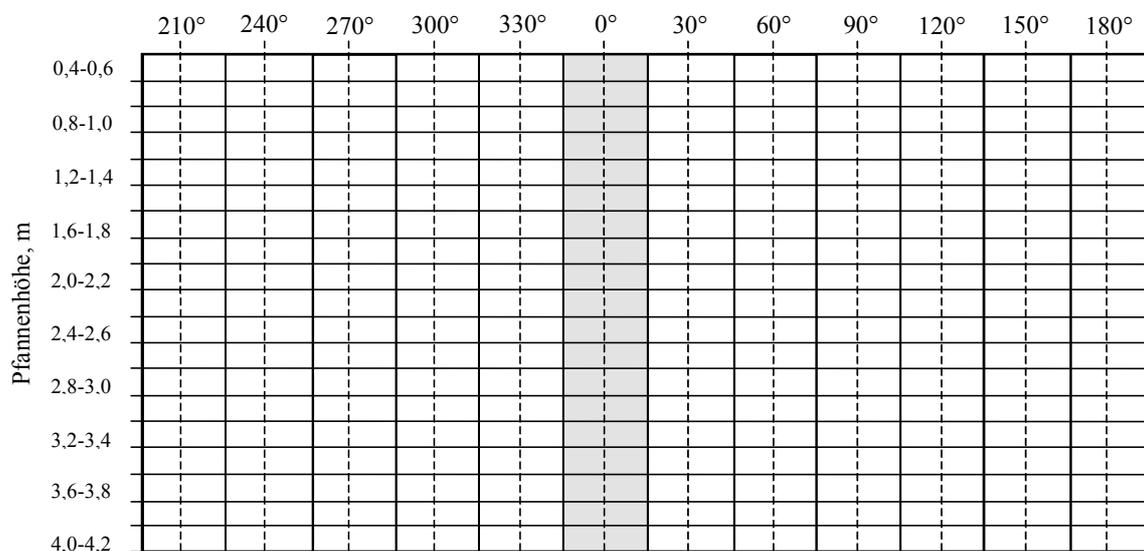


Abbildung 3.86 Einteilung des Mantels der FF-Zustellung einer Stahlgießpfanne (0° entspricht „oben“ in der horizontalen Lage)

Die Berechnung basiert auf einer linearen Regression. Als Orientierungswert für die Vorhersage dient nicht die berechnete lineare Regressionsgerade, sondern die um die Streuung verminderte Gerade (siehe **Abbildung 3.88**).

Bei der Programmnutzung ist folgendes zu beachten:

- Für die Datenauswertung sind zunächst mindestens drei Lasermessungen erforderlich. Mit der Eingabe der nachfolgenden Messungen wird die Verschleißkurve jeweils korrigiert, d. h. die Datenbasis wird erweitert, ohne daß die bereits eingegebenen Messungen gestrichen werden.
- Die Restwandstärke darf nicht steigen, da das Programm sonst ein irreales Zustellungswachstum berechnen würde.
- Das Ergebnis der Berechnung kann nicht genauer sein als die mit dem Lasermessgerät erfaßte Restwandstärke. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Stahl- und Schlackenreste, die durch die Lasermessung miterfaßt werden, in die Gesamtdicke der Zustellung eingehen. Dadurch ergibt sich in der Berechnung ein Fehler.
- Mit diesem Berechnungsfehler liefert das Programm nur einen Näherungswert.
- Verschleißmechanismen wie Abschabung und Abplatzung kann das Programm ebenfalls nicht berücksichtigen.

### Grundlagen

Für die Berechnung der Restwandstärke in verschiedenen Wandbereichen über die Pfannenhöhe wurde die lineare Regression [82] verwendet, wobei zwischen den Merkmalen  $x$  (Chargennummer) und  $y$  (Restwandstärke) mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten eine Abhängigkeit festgestellt werden kann. Im Fall der linearen Regression wird dabei vorausgesetzt, daß bei einem beliebigen  $x$ -Wert die Größe  $y$  in der Grundgesamtheit normal verteilt ist und mit nachfolgender Gleichung berechnet werden kann.

$$y = a + bx \quad (14)$$

Für die unabhängigen Parameter  $a$ ,  $b$  und  $\sigma^2$  werden mit Hilfe der Stichprobenwerte  $(x_i, y_i)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) Näherungswerte nach der Fehlerquadratmethode bestimmt. Aus der Forderung

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = \min \quad (15)$$

werden für  $a$ ,  $b$  und  $\sigma^2$  die Näherungswerte erhalten, wobei der mittlere Regressionskoeffizient

$$\bar{b} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (16)$$

und der mittlere Regressionskoeffizient

$$\bar{a} = \bar{y} - \bar{b} \bar{x} \quad (17)$$

Weitere Größen:

Fehler

$$\sigma^2 = \frac{n-1}{n-2} s_y^2 (1 - r_{xy}^2) \quad (18)$$

Mittelwert von  $x$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (19)$$

Mittelwert von  $y$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (20)$$

Streuung

$$s_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (21)$$

Korrelationskoeffizient

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (22)$$

Das Programm berechnet die Restwandstärke in Abhängigkeit von der Chargennummer und kann somit eine Vorhersage über die zu erwartende Reststärke nach einer bestimmten Chargenanzahl liefern. Ein Beispiel der Berechnung für den Feuerfestverschleiß über die gesamte Pfannenhöhe findet sich in **Abbildung 3.87**. Rein visuell wird ein ungleichmäßiger Feuerfestverschleiß über die Pfannenhöhe erkannt.

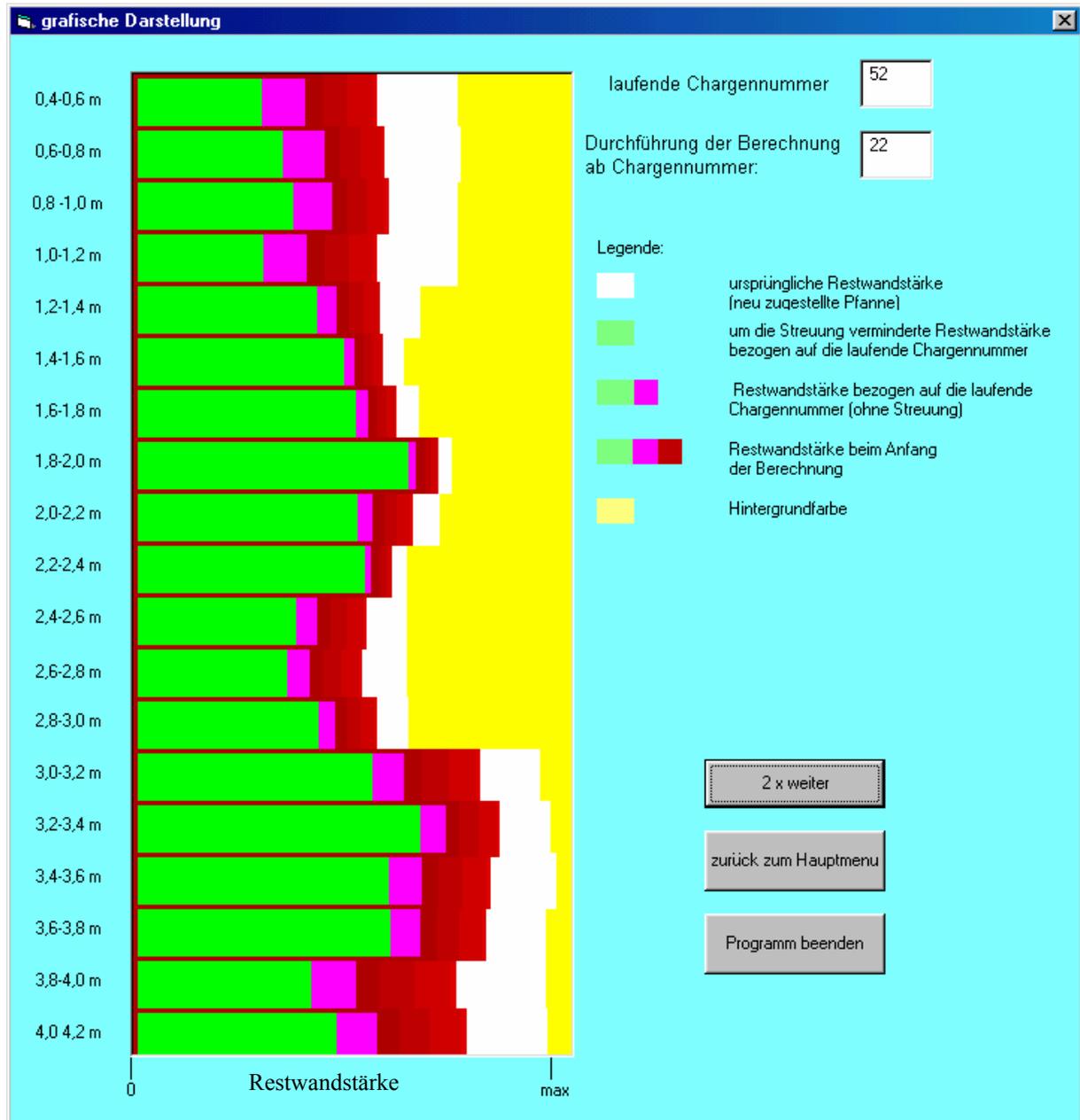


Abbildung 3.87 Schematische Darstellung des Feuerfestverschleißes über die Pfannenhöhe für den 0-Grad Bereich (letzte Messung nach 22 Chargen, Voraussage bis 52. Charge)

Eine Darstellung der gemessenen und berechneten Restwandstärken für einen 20 cm Schritt im 0-Grad Bereich und einen Abstand von 3,6-3,8 m vom oberen Pfannenrand wird in **Abbildung 3.88** gezeigt.

Um eine bessere Übersicht der berechneten Restwandstärken in den Tabellen zu bekommen, werden vorhergesagte kritische Restwandstärken farblich markiert. Die kritische Restwandstärke für die Voraussage ohne Streuung ist auf 60 mm und für die Voraussage mit Streuung auf 55 mm im Programm eingestellt.

Die Voraussage ist auf 30 Chargen begrenzt. Sollte aber die kritische Restwandstärke laut Berechnung früher erreicht werden, ist eine Lasermessung erforderlich.

Da die feuerfeste Zustellung der Pfanne zum Teil aus Steinen (Schlackenzone) gemauert, der andere Teil monolithisch zugestellt wird, kann das Programm eine Vorhersage für die verschiedene Zonen über die Pfannenhöhe liefern. Wenn die Schlackenzone während der Pfannenreise neu zugestellt wird, braucht das Programm drei Messungen der Restwandstärke für die Vorhersage in diesem Bereich.

Eine regelmäßige Erfassung der Restwandstärken bietet sowohl eine Übersicht über den aktuellen Zustand der Pfannenausmauerung als auch eine gute Vorhersage nach der Berechnung mit dem Programm.

Eine Übersicht über die Restwandstärke während der Pfannenreise kann zur Optimierung der Einsatzplanung für die Verfügbarkeit von Pfannen im Stahlwerk herangezogen werden. Hieraus können sich deutliche Kostensenkungen für das Stahlwerk ergeben.

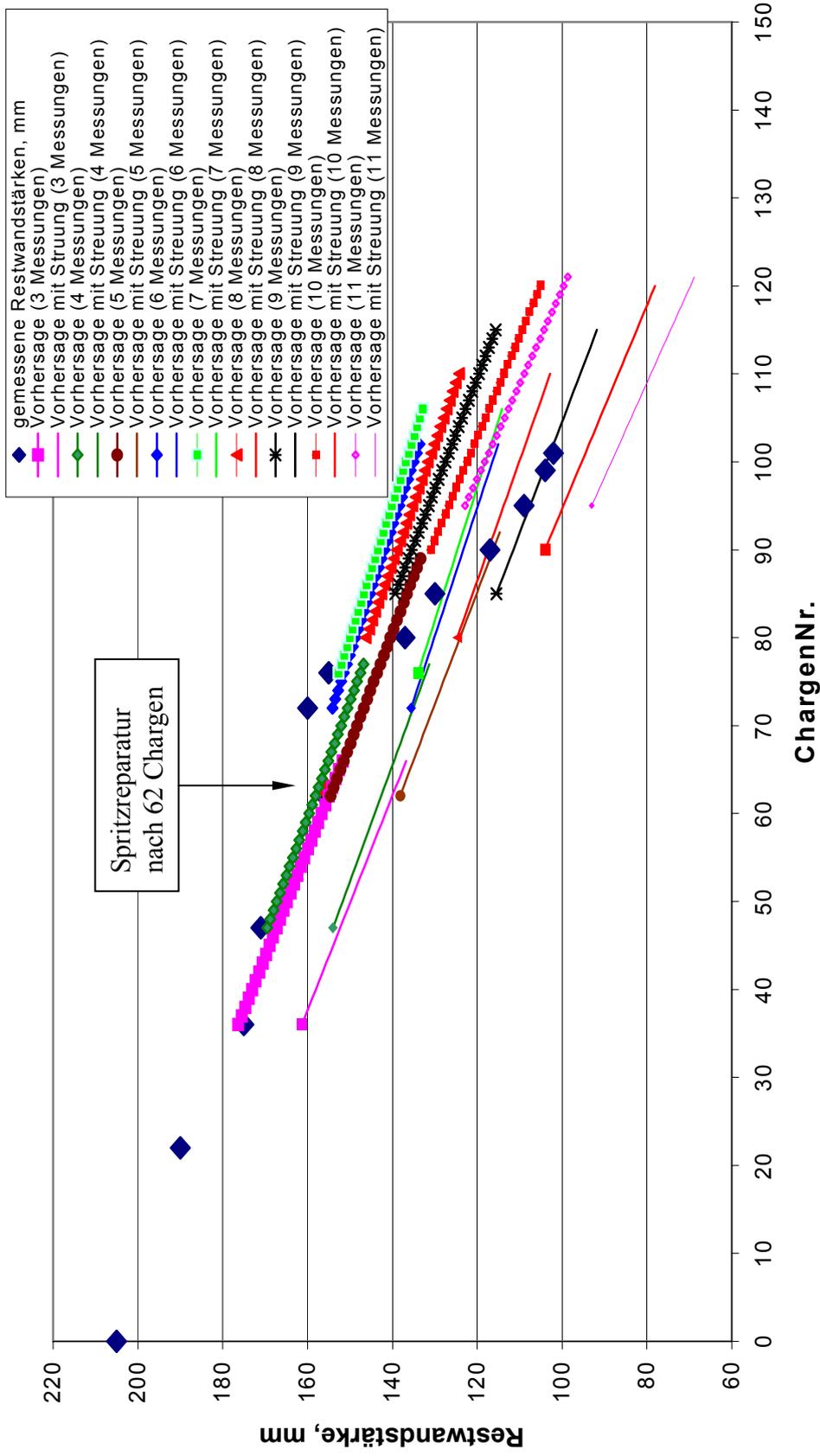


Abbildung 3.88 Darstellung der gemessenen (◆) und berechneten Restwandstärken (0-Grad Bereich, 3,6-3,8 m vom oberen Pfannenrand) (kritische Restwandstärke 60 mm)

## 4 Schlußteil

### 4.1 Beurteilung der Untersuchungsergebnisse

#### Ergebnisse der Laborversuche an verschiedenen Feuerfestmaterialien

- Die aus dem Betrieb entnommenen Schlacken weisen eine Schwankung der chemischen Zusammensetzung für die betrachtete Stahlsorte auf. Diese Schlacken sind nicht CaO-gesättigt homogen und dünnflüssig. Dies gilt nicht für die höherfesten Si-legierten Stahlmarken.
- Die Schlackenuntersuchungen im Erhitzungsmikroskop haben gezeigt, daß alle Pfannenschlacken, außer bei HSB Si-legierten Güten, eine niedrige Schmelztemperatur im Bereich von 1280 bis 1450 °C aufweisen.
- Die Untersuchung der Schlackenviskosität läßt erkennen, daß diese sehr stark von der Temperatur und nur geringfügig von der Schlackenzusammensetzung abhängig ist.
- Die chemische Zusammensetzung der Schlacke und die Schlackenviskosität haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Infiltrationsgeschwindigkeit. Die Porengröße dagegen hat bei der Schlackeninfiltration eine bedeutende Rolle.
- Von den untersuchten Feuerfestmaterialien im Kontakt mit typischen Pfannenschlacken zeigen beide Dolomitsteine den stärksten Verschleiß. Nur halb so intensiv verschleißt der hochtonerdehaltige Stein mit Spinellzusatz. Der MgO-C-Stein hat die beste Schlackenresistenz. Beim Kontakt des MgO-C-Steines mit Luft wird jedoch die Steinoberfläche entkohlt, wodurch der Verschleiß intensiviert wird.
- In Verschlackungstests der hochtonerdehaltigen Feuerfestmasse mit den typischen Pfannenschlacken weist die mit dem höchsten CaO-Gehalt den stärksten Feuerfestverschleiß auf.

Das hochtonerdehaltige Material ist sehr temperaturwechselempfindlich. Beim Abkühlen und Aufheizen unterliegt das Feuerfestmaterial in der Pfanne Schwindungs- bzw. Dehnungsspannungen.

Die Rissbildungen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn und zwischen dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnung und der Matrix nach dem Verschlackungstest im Induktionsofen sind vergleichbar mit den Rissbildungen im Pfannenausbruch. Diese Rissbildungen sind auf unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Körner und der Matrix zurückzuführen.

- Bei dem Verschlackungstest der hochtonerdehaltigen Masse mit der Pfannenbrennschlacke<sup>1)</sup> ist der Feuerfestverschleiß extrem stark.  
Herstellungsbedingt weisen die Tiegel über deren Höhe eine unterschiedliche Verdichtung auf, welche sich dann auch in unterschiedlichen Porositätswerten zeigt.
- Die REM-Untersuchung zeigt, daß sich bei den Verschlackungsuntersuchungen, welche auf 3 Stunden begrenzt sind, keine ausreichend resistenzfähige CA6-Matrix bildet. Bei hohem MgO-Gehalt und niedrigem CaO-Gehalt der Schlacke bilden sich Spinelle in der Matrix, die eine weitere Schlackeninfiltration hemmen.  
Wegen der chemischen Reaktion zwischen der Schlacke und dem hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial mit Spinellzusatz wurde die Bildung von niedrig schmelzenden CA-Phasen festgestellt.
- Durch die Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten am hochtonerdehaltigen Pfannenausbruchmaterial in verschiedenen Zonen wurde festgestellt, daß sich die durch die Schlacke infiltrierte Zone infolge der Änderung der chemischen Zusammensetzung, Kristallwachstum und Gefügeänderung unter Temperatureinwirkung eine deutlich stärkere Längenänderung ergibt.
- Bei der Untersuchung der Porengrößenverteilung im Ausbruchmaterial wurde festgestellt, daß sich die Poren durch die Sintervorgänge vergrößern.

### **Beurteilung des hochtonerdehaltigen Ausbruchmaterials aus der Pfanne**

- Im Wandbereich ist eine Schlackeninfiltration bis zu einer Tiefe von 20 mm zu sehen.
- Im Feuerfestmaterial aus dem Wand- und Bodenbereich wurden zahlreiche Rißbildungen festgestellt. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des infiltrierte und ursprünglichen Materials und/oder in der Bildung neuer Phasen. Bei einem Thermoschock kann es zur Materialabplatzung kommen.
- Im Bodenbereich tritt ein ungleichmäßiger, voreilender Verschleiß auf. Das Ausbruchmaterial weist eine dünne bis zu 7 mm dicke Schlackeninfiltrationsschicht auf. Die an der Feuerfestoberfläche gebildeten leichtschmelzenden Phasen werden vom Stahlstrahl beim Stahlabstich des Konverters aus der Pfannenzustellung herausgewaschen.

---

<sup>1)</sup> Durch das Freibrennen der im Pfannenboden eingebauten Spülsteine mit Sauerstoff bildet sich aus aufgeschmolzenen Stahl- und Schlackenresten die sogenannte *Brennschlacke*

- Wegen der niedrigen Liquidustemperatur der Schlacke und der bis auf Stahltemperatur erwärmten Feuerfestoberfläche entstehen günstige Bedingungen für die Schlackeninfiltration beim Stahlgießen an der Stranggußanlage.
- Hohe CaO- und SiO<sub>2</sub>-Gehalte der Schlacke begünstigen die Bildung von leichtschmelzenden CA- und CAS-Phasen.

### **Beurteilung des hochtonerdehaltigen FF-Ausbruchmaterials nach der Röntgenanalyse**

Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurden folgende Mineralphasen festgestellt

- im stark infiltrierten Material (Zone 1) Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Spinell (MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); verschiedene Calciumaluminat wie (CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO•7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Calciumalumosilikate (CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub>);
- im leicht infiltrierten Material (Zone 2) Calciumaluminat (CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Spinell (MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- im versinterten Material (Zone 3): Spinell (MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); β - Tonerde (CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder unter Umständen β-Na-Aluminat (Na<sub>2</sub>O•12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- im ursprünglichen gebrannten Material (Zone 4) Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Spinell (MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Calciumhexaaluminat (CaO•6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Natriummagnesiumaluminat (Na<sub>2</sub>O•2MgO•7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## 4.2 Empfehlungen zur Steigerung der Pfannenhaltbarkeit

Da sich in der neu zugestellten Pfanne eine ausreichend resistenzfähige Matrix erst nach 4 bis 5 Chargen bildet, wäre es zweckmäßig in diesem Abschnitt solche Stahlsorten zu behandeln, die eine Schlacke mit niedrigem CaO- und einem hohen MgO-Gehalt aufweisen. Durch die Infiltration von Schlacken mit einem hohen MgO-Gehalt sollten mehr Spinellkristalle gebildet werden, die eine weitere Schlackeninfiltration und Ribßbildung bei der thermischen Dehnung stark hemmen.

Auf Grund der Reaktionen zwischen der Pfannenschlacke und dem hochtonerdehaltigen Feuerfestmaterial mit Spinellzusatz wird empfohlen, für die Schlackenresistenz des Feuerfestmaterials Schlacken mit niedrigen CaO-Gehalten zu verwenden (ABS, ULC und LC Stahlmarken). Diese Empfehlung basiert auf der Erkenntnis, daß sich dann weniger niedrigschmelzende CA-Phasen bilden.

Da die Brennschlacke einen starken Feuerfestverschleiß im 180°-Bereich verursacht, sollten solche Maßnahmen getroffen werden, die vollständig oder teilweise die nachteiligen Auswirkungen des Freibrennens der Spülkegel beheben.

Aus der Sicht der Ribßbildungsreduzierung darf die Pfannenzustellung nicht unter 800 °C abgekühlt werden.

Aufgrund der betrieblichen und Laboruntersuchungen ist nach den bisherigen Erkenntnissen der Einsatz von hochtonerdehaltigem Feuerfestmaterial mit einem Spinellzusatz im Bodenbereich und der Schlackenzone nicht zu empfehlen.

Eine weitgehende genaue Erfassung der Restwandstärken wirkt sich positiv auf die Haltbarkeitsvoraussage aus. Aus diesem Grund wäre es zweckmäßig, die Messung der Restwandstärken der Pfannenzustellung dann durchzuführen, wenn in der Pfanne unmittelbar vorher eine Stahlsorte mit einer homogenen und dünnflüssigen Schlacke behandelt wurde und die Gießdauer an der Stranggußanlage nicht länger als 45 min betrug. Dabei bleiben weniger Stahl- und Schlackenreste an der Pfannenzustellung hängen und eine genaue Restwandstärkenerfassung ist möglich. Die Temperatur der Pfannenzustellung spielt bei der Messung eine wichtige Rolle. Deswegen sollte die Messung der Restwandstärken immer in einem Temperaturbereich durchgeführt werden.

In Zukunft wäre es sinnvoll, ein Berechnungsprogramm direkt ins Lasermeßgerät zu integrieren, damit die erfaßten Restwandstärken automatisch zur Vorhersage weiter bearbeitet werden können.

### 4.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Charakterisierung einer hochtonerdehaltigen Feuerfestmasse mit Spinellzusatz vorgenommen werden.

Die Laboruntersuchungen zeigen Möglichkeiten zur Optimierung des Werkstoffverhaltens dieser Feuerfestmasse sowohl durch optimale Auswahl der Ausgangsrohstoffe als auch durch Anpassung an die Betriebsbedingungen im Stahlwerk.

Es wurde eine weitgehende Übereinstimmung bei der Untersuchung der Feuerfestmasse unter Labor- und Betriebsbedingungen gefunden. Das zeigt, daß die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse auf reale Betriebsbedingungen übertragen werden können.

Aussichtsreiche Ergebnisse sollten Verschlackungstests mit dem bis auf 1600-1700 °C vorgebrannten Feuerfestmaterial liefern, weil bei dieser Temperatur angenommen werden kann, daß sich mit hoher Wahrscheinlichkeit eine resistenzfähige Matrix bildet.

Die Pfannenzustellung unterliegt unterschiedlichen Angriffsmechanismen in verschiedenen Bereichen und wird dementsprechend ungleichmäßig verschlissen. Eine regelmäßige Erfassung der Restwandstärken im Stahlwerk bietet eine aktuelle Übersicht über den Zustand des Pfannenfutters. Eine Vorhersage der Restwandstärke während einer Pfannenreise, die mit einem im Institut für Eisen- und Stahltechnologie entwickelten Berechnungsprogramm gemacht werden kann, führt zur Optimierung der Einsatzplanung und Reparaturdurchführung und kann für die Kontrolle der Pfannenverfügbarkeit im Stahlwerk herangezogen werden.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] N. Bannenberg, A. Buhr. Anforderungen an das Feuerfestmaterial in der Pfannenmetallurgie. Stahl und Eisen 118 (1998) Nr. 10, S. 83-87
- [2] UNITECR '97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 1, S.165/174
- [3] F. Petio, Feuerfeste monolitische Zustellung des Bodens von Stahlpfannen. Veitscher Magnesitwerke AG, Leoben, Austria. Stahl und Eisen Spezial. XXXV Internationales Feuerfestkolloquium, Aachen. 1992. S. 122-126
- [4] A. Petzold, J. Ulbricht. Feuerbeton und betonartige feuerfeste Massen und Materialien. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart. 1994. S. 30
- [5] R. M. Evans, Magnesia-Alumina-Spinel; Raw Materials Production and Preparation Am. Ceram. Soc. Bull. 72(4), S. 59-63 (1993)
- [6] R. Dal Maschio and B. Fabbri, Industrial Applications of Refractories Containing Magnesium Aluminate Spinel. Industrial Ceramics 8 (1988) (3), 121-126.
- [7] T. J. Carbone. Characterization and Refractory Properties of Magnesium Spinel Raw Materials. XXVII Internationales Feuerfest-Kolloquium: Feuerfeste Werkstoffe für Konverter zur Stahlerzeugung, Aachen, (1984) S. 523-554
- [8] P. Bartha. Spinell und spinellhaltige feuerfeste Werkstoffe. Berichtsband Feuerfesttechnik-Werkstoffe, Rohstoffe, neue Entwicklungen, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1984. S. 113-133
- [9] I. Sczimarowsky, U. Agst. Die feuerfesten Baustoffe (1967), S. 124.
- [10] A. Petzold, J. Ulbricht. Aluminiumoxid. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 1991.
- [11] Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen GmbH. Düsseldorf 1995. S. 39
- [12] P. Bartha. Entwicklungstendenzen bei spinellhaltigen feuerfesten Steinen für die mittleren Lagen von Kammergitterungen ölbeheizter Glasschmelzöfen Glastech. Ber. 58 (10), (1985) S. 288-294
- [13] K. K. Strelov, I. D. Kascheew, Teoreticheskie osnovy technologii ogneypornih materialov. Metallurgia, Moskwa, 1996, S. 231

- 
- [14] A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza., Ternary System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ : Part I, Primary Phase Field or Crystallization of Spinel in the Subsystem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaO-MgO}$ . J. Am. Ceram. Soc., 82 [8] 1999. S. 2193-203.
- [15] BRPR CT97-0427 „Development of Spinel and Calcium Hexaluminate Bonded High Alumina Refractories“
- [16] A. H. De Aza, J. E. Iglesias, P. Pena, S. De Aza., Ternary System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ : Part II, Phase Relationship in the Subsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ . J. Am. Ceram. Soc., 8 [4], 2000. S. 919-27.
- [17] E. Criado, S. De Aza. Calcium Hexaaluminate as Refractory Material. UNITECR: Sept. 23-26, 1991. S. 556-573
- [18] T. K. Gupta. Strength Degradation and Crack Propagation in Thermally Shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Journal of the American Ceramic Society. Vol. 55, N 5. 1972. S. 249-253
- [19] Z. P. Bazant and M. F. Kaplan, Concrete at High Temperatures. Material Properties and Mathematical Models, Concrete Design and Construction Series. Longmann Group, London, U. K. 1996
- [20] C. S. Poon, L. E. Wassel and G. W. Groves. High Strength Refractory Aluminous Cement. Brit. Ceram. Trans. J., 86, 1987. S. 58-62
- [21] J. Gajda and T. D. MacGee. Elastic Properties of a Calcium Aluminate Cement Based Concrete. Am. Ceram. Soc. Bull. 76 [4] 1997. S. 81-85
- [22] S. Chatterji. Probable Mechanisms of Crack Formation at Early Ages of Concrete: A Literature Survey. Adv. Cem. Res. 10 [1], 1982. S. 33-40
- [23] F. R. Block, H. Geber, C. Gross, J. Pernot, C. Zogrofou. Temperatur- und Trocknungsüberwachung bei der Herstellung monolithischer Bauteile und bei der feuerfesten Zustellung metallurgischer Gefäße. XXXVII Internationales Feuerfest-Kolloquium. Aachen. 6-7 Oktober. 1994. S.
- [24] G. V. Givan u. a. Erhärtung und Sinterung hochreiner calciumaluminatgebundener Tabulartonerde. Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 8. S. 170-173
- [25] W. Hinz. Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Band 1. Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1971
- [26] J. Kohatsu, G. W. Bridley. Solid State Reaction between  $\text{CaO}$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Physikalische Chemie. NF 60. 1968. S. 78-89
- [27] H. Seifert, E. Schlegel. Hochtemperaturreaktionen tonerdehaltiger Feuerbetone. Silikattechnik 26, Heft 8, 1975. S. 269-270

- 
- [28] M. Pohl. Untersuchungen zur Reaktion zwischen Korund und Kalziumaluminaten. Bergakademie Freiberg. Sektion Verfahrenstechnik und Silikattechnik. Diplomarbeit. 1976. S.20 (unveröffentlicht)
- [29] H. Seifert. Das Nachwachswerhalten der Bindematrix hochtonerdhaltiger Feuerbetone. Freib. Forsch.-H. A 652. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1981. S. 113-127
- [30] M. Koltermann. Feuerfeste Baustoffe-Rückblick und Prognosen. Stahl und Eisen N 8 (91). 1991. S. 41-48
- [31] Vorlesungsentwurf „Physikalische Chemie“, Staatliche Metallurgische Akademie der Ukraine in Dnepropetrowsk. persönlich
- [32] H. Abratis. Reaktion feuerfester Stoffe mit Schlackenschmelzen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 44 (1973), Nr. 9, S. 691-696
- [33] K. D. Doza. Modern Casting, Heft 6, 1995, S. 37-30
- [34] V. A. Vihlevchuk, A. P. Ogyrzov, I. A. Pavlychenkov, G. N. Chernomaz. Mathematisches Modellieren der Stahlbehandlung. Kiev. ISMO MO Ukraine. 1997
- [35] A. Nagasoe and A. Kitamura, Refractory Characteristics of Spinel with Various MgO Contents. Taikabutsu Overseas 11 (3), (1991). S. 20-28
- [36] A. Petzold. Physikalische Chemie der Silikate und nicht oxidischer Silikatverbindungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1991
- [37] B. Nagai, O. Mastumoto, T. Hiroki, Wear mechanism of Castable for Steel Ladle by Slag. Taikabutsu Overseas 12(1), 15-20, 1992
- [38] H. Sumimura, H. Yamamyra, Y. Kubota and T. Kaneshige. Study on Slag Penetration of Alumina-Spinel Castables. UNITECR`91 CONGRESS, Sept. 23-26, Aachen, 1991. Verlag Stahleisen mbH. Düsseldorf, S. 138-144
- [39] J. E. Kopanda, G. MacZura, Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements. Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, L.D. Hard Editor, 171. Amer. Ceram. Soc., Inc., Westerwille, Ohio. 1990
- [40] E. J. W. Verwey, P. W. Haaymann und E. L. Heilman: Philips`techn. Rdsch. (9) 1947. S. 185
- [41] L. Z. Neel. Zeitschrift für Anorganische Chemie. (262) 1950. Heft 1-5, S. 175
- [42] [http://techfak.unikiel.de/matwis//amat/def\\_en/kap\\_2/basics/](http://techfak.unikiel.de/matwis//amat/def_en/kap_2/basics/)
- [43] W. Kongqi and G. Huazhi. A Study on Synthetic Magnesium Aluminate Spinel from Bauxite-Magnesite and its Application. Proceedings of the Second International

- 
- Symposium on Refractories, China, 31. Okt.-3. Nov. 1992. Beijing. Internat. Academic Publ. S. 226-232
- [44] F. Harders, S. Kienow. Feuerfestkunde. Springer-Verlag. Berlin/Göttingen/ Heidelberg. 1960. S. 666
- [45] G. W. Kriechbaum, Ch. Woehrmeyer, G. Routschka. New Materials for Refractory Linings in the Steel-Making Sector. 1992
- [46] R. Nilica, Untersuchung zur Klärung der Korrosionsmechanismen an Korund und Spinell. Veitsch-Radex Rundschau 2000, Nr. 1, S. 35-42
- [47] B. O. Mysen. Structure and Properties of Silicate Melts. Elsevier Science Publishers B. V. 1988
- [48] R. Nilica. Untersuchungen zur Spinellbildung in der besonderen Schlacken. Diplomarbeit am Institut für Gesteinshüttenkunde Montanuniversität Leoben. 1998
- [49] H. Scholze. Glas. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York. 1988
- [50] T. Yamamura, Y. Hamazaki. Alumina-Spinel Refractories for Steel Teeming Ladle. Taikabutsu Overseas. Vol. 12, No. 1, 1992
- [51] Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen GmbH. Düsseldorf 1995. S. 111
- [52] N. Bannenberg, B. Bergmann, H. Wagner, H. Gaye. Proc. 6<sup>th</sup> International Iron and Steel Congress. 21-26.10.1990 Nagoya
- [53] K. Koch, D. Janke. „Schlacken in der Metallurgie“. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1984
- [54] DIN 51730. Bestimmung des Asche- Schmelzverhaltens
- [55] P. V. Riboud, Y. Roux, D. Lucas: Fachbericht Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung. 19. 1981. S. 859
- [56] Strelov K. K., Kascheew I. D., Mamykin P. S. Technologija Ogneyporov. Moskwa „Metallurgia“. 1988. S. 512
- [57] R. Schober, G. König, D. Grimm. Prüfverfahren zur Schmelzkorrosion an Feuerfestwerkstoffen. Handbuch für Keramik
- [58] DIN 51069/02. Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Vergleichende Prüfung des Verhaltens feuerfester Werkstoffe gegen den Angriff fester und flüssiger Stoffe bei hoher Temperatur, Tiegelverfahren, 1972
- [59] ASTM C 545-77
- [60] K. H. Obst, J. Stradtman, W. Münchberg. Verfahren zur Verschlackungsprüfung im Labor- und halbtechnischen Maßstab. Tonind. Ztg. 93 (1969). N. 10, S. 380-284

- 
- [61] ASTM C 768-85
- [62] D. H. Hubble, W. H. Powers, J. A. Lamont, Amer. Ceram. Bull. 44. 1965. S. 226-231
- [63] ASTM C 874-85
- [64] G. Trömel, K. H. Obst, E. Görl, J. Stradtman. Tonind. Ztg. 90. 1966. S. 193-209
- [65] Akio Ikesue, Hiroshi Yamamoto, Hiroshi Shikano. Wearing test for slag/metal interface and metal zone using high capacity induction furnace, Taikabutsu overseas. 1995. Vol. 10. S. 126-129
- [66] A. H. Hunt, R. E. Chinn. Keramographische Beurteilung chromoxidhaltiger Schamotteziegel mit Schlackenkorrosion. Structure 37, 2001. Nr. 37, S. 6-10
- [67] DIN V ENV 993-11. Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse. Teil 11: Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit. Deutsche Fassung ENV 933-11, 1997
- [68] Determination of the resistance to thermal shock. 5<sup>th</sup> PRE Recommendation 1977. Part 1. Water Quenching  
Part 2. Air Quenching.
- [69] W. Schulle. Feuerfeste Werkstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1988. S. 138
- [70] T. Haase. Feuerfeste Baustoffe. Bergakademie Freiberg. Fernstudium. 1958. S. 14-15
- [71] R. Borovikov, O. Volkova, D. Janke. Final Report BRITE EURAM PROJEKT Nr. 96-3124, April 2001, Abbildung 12.26
- [72] DIN 51045 Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper
- [73] F. Simonin, Ch. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi. Thermomechanical Behaviour of High-Alumina Refractory Castables with Synthetic Spinel Addition. J. Am. Ceram. Soc., 83 [10] 2000. S. 2481-90
- [74] H. Lemaistre. Etude des Propriétés Thermomécaniques de Divers Refractaires. Ph. D. Thesis. National Institute of Applied Sciences (INSA), Lyon, France, 1997
- [75] R. Blundel, C. Diamond, R. G. Browne. The Properties of Concrete Subjected to High Temperatures. Technical Notes Nr. 9. CIRIA Underwater Engineering Group, London, U. K., June 1994
- [76] DIN 66133. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion.
- [77] E. Schlegel. Grundlagen der Sinter- und Schmelztechnik. 1. Lehrbrief. Freiberg 1983
- [78] Ja. E. Geguzin. Physik des Sinters. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1973

- 
- [79] DIN 51056. Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Bestimmung der offenen Porosität und Rohdichte
- [80] E. Chinn Richard, P. E. Preparation der Mikrogefüge von Aluminiumoxidkeramiken. Structure. 2001. S. 16-20
- [81] P. Resinger, H. Presslinger; M. Mayr. Monolitische Pfannenzustellung bei „Voest-Alpine Stahl Linz“- Untersuchungen des Feuerfestverschleißes. XXXIX Internationales Feuerfest Kolloquium. Aachen 24-25 Sept. 1996. Stahl und Eisen Spezial, Oktober 1996. S. 205-210
- [82] Bronstein, Semendjajew, Musiol. Mathematische Statistik. Verlag: Harri Deutsch. 1999. S. 773-774
- [82] O. Kubaschewski, C. B. Alcock. Metallurgical Thermochemistry. Übersetzung aus Eng. M. Metallurgia, 1982. S. 194-198
- [83] W. Hinz. Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikatechnik. Band 2. VEB Verlag für Bauwesen. Berlin. S. 109-115
- [84] J. Falkus. Literaturstudie zum Thema „Spinell“. Sep. 1999. IEST, TU Bergakademie Freiberg. Unveröffentlicht
- [85] UNITECR‘ 97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 1, S.15-21
- [86] UNITECR‘ 97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 1, S.33-39
- [87] UNITECR‘ 97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 1, S.183-192
- [88] UNITECR‘ 97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 3, S.1385-1393
- [89] UNITECR‘ 97, New Orleans, 4-7 November 1997, Proceedings, Vol. 3, S.1575-1580
- [90] <http://www.webelements.com/>
- [91] P. W. Atkins. Physikalische Chemie. Hrg. von A. Höpfner. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996