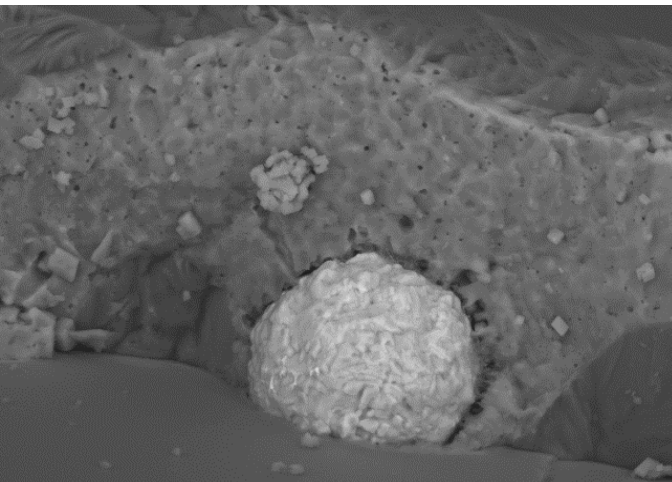


# Korrosionsvorgänge in MgO-C-Steinen mit MA-Spinell-Körnungen für Stahlbehandlungspfannen

P. Gehre\*, C.G. Aneziris, C. Wöhrmeyer, C. Parr



24. April 2018, 3. Freiburger-Feuerfest-Symposium 2018, Freiberg.

## ① Motivation / Stand der Technik

## ② Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Probenherstellung

Korrosionstest im Labor

Industrieeinsatz

Korrosionsmechanismen

## ③ Zusammenfassung / Ausblick

# Motivation



Pfannendurchbruch in der Gießwalzanlage bei Thyssen-Krupp /  
Bruckhausen am 12.08.2017. Quelle: waz.de

## Motivation

- MgO-C: sehr gute TWB und Beständigkeit gegenüber Schlacke, hohe thermische Leitfähigkeit, geringe thermische Ausdehnung, hohe Zähigkeit  
Aber: geringe Oxidationsbeständigkeit und geringe Festigkeit
- Stetig steigende Anforderungen (längere Einsatzzeiten, Überschreiten der Einsatztemperaturen)

⇒ u.a. verbesserte Korrosionsbeständigkeit gefordert

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-C (AMC)-Steinen → höhere Korrosionsbeständigkeit  
(Behandlungspfanne)
- MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-C → höhere Korrosionsbeständigkeit (Konverter)

# Korrosionsmechanismen

## MgO-C\*

- a)  $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Fe}$
- b) Schlackeangriff + Korrosion des MgO
- c)  $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}, \text{Mg}_{(g)} + \text{O} \rightarrow$   
MgO dichte sekundäre Schicht

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C\*\*

- a) Spinellbildung (Senkung der Schlackeeinfiltration)
- b) Verringerung der Oxidation von C
- c) Wechselwirkung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Schlacke → Erhöhung Viskosität

↓ **Untersuchung** ↓

Einfluss von kommerziellen Spinell-Rohstoffen (AR78\*\*\*, CMA 72\*\*\*\*) auf die Korrosionsbeständigkeit von MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-C

\* WE Lee, S Zhang. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. *Int Mater Rev* 44 (1999), pp. 77-104

\*\* S Ghasemi-Kahrizangi et al. Effect of micro and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite. *Mater Chem Phys* 189 (2017), pp. 230-236

\*\*\* AR78, Almatis GmbH, Frankfurt, Deutschland

\*\*\*\* CMA 72, Imerys Aluminates, Frankreich

## ① Motivation / Stand der Technik

## ② Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Probenherstellung

Korrosionstest im Stahlgusssimulator

Industrieeinsatz

Korrosionsmechanismen

## ③ Zusammenfassung / Ausblick

# Zusammensetzung

Rohstoff (Gew.%)	MgO-C	CMA-K	MA-G
MgO	97,8	92,8	92,8
CMA 72 Klinker	-	5,0	-
AR78 1-3	-	-	5,0
Graphit	1,1	1,1	1,1
Ruß	1,1	1,1	1,1
Pulverharz	1,5	1,5	1,5
Flüssigharz	1,5	1,5	1,5
Hexamethylen-tetramin	0,3	0,3	0,3

- MgO: „2-4“, „1-2“, „0-1“ und „Mehl“
- CMA 72 Klinker ... < 2 mm
- AR78 1-3 ... < 2 mm

# Probenherstellung

1) **Mischen** (mit vorgewärmten Flüssigharz)



2) **Pressen** mit 120 MPa



3) **Härteprozess** bei max. 180 °C



4) **Verkokung** für 5 h bei 1400 °C



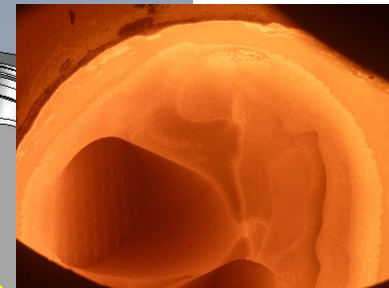
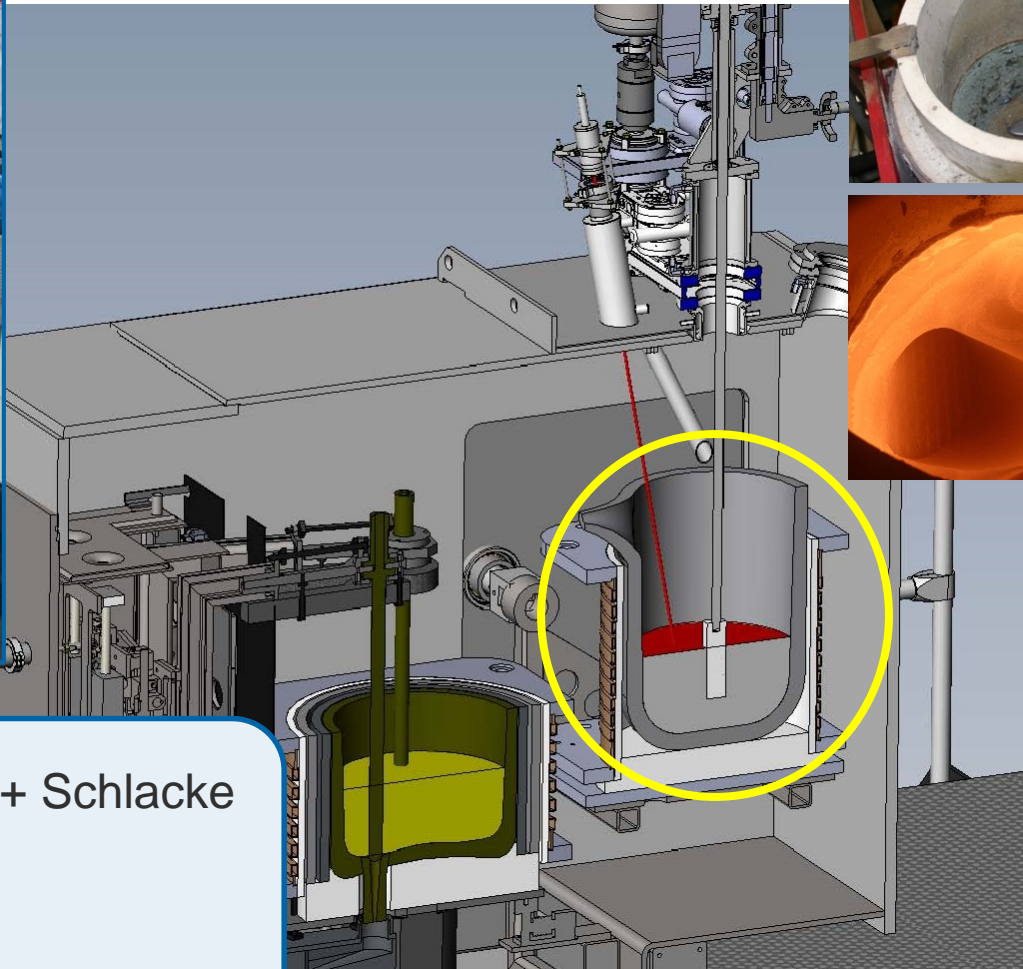
3 % Restkohlenstoffgehalt

(berechnet)

*Prismen (25 x 25 x  
150 mm<sup>3</sup>) für  
Korrosionstest*



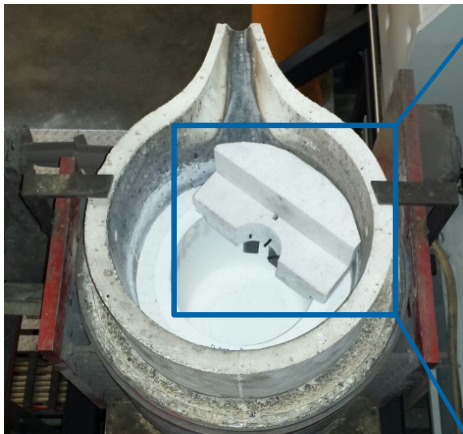
# Korrosionstest im Stahlgussimulator



- 30 kg Stahl 18CrNiMo7-6 + Schlacke
- T = 1580 °C, Ar
- 20 min Korrosion

# Korrosionstest im Stahlgussimulator

1



Proben-Vorrichtung für Korrosionstest

2

Chem. Zusammensetzung der synthetischen Schlacke

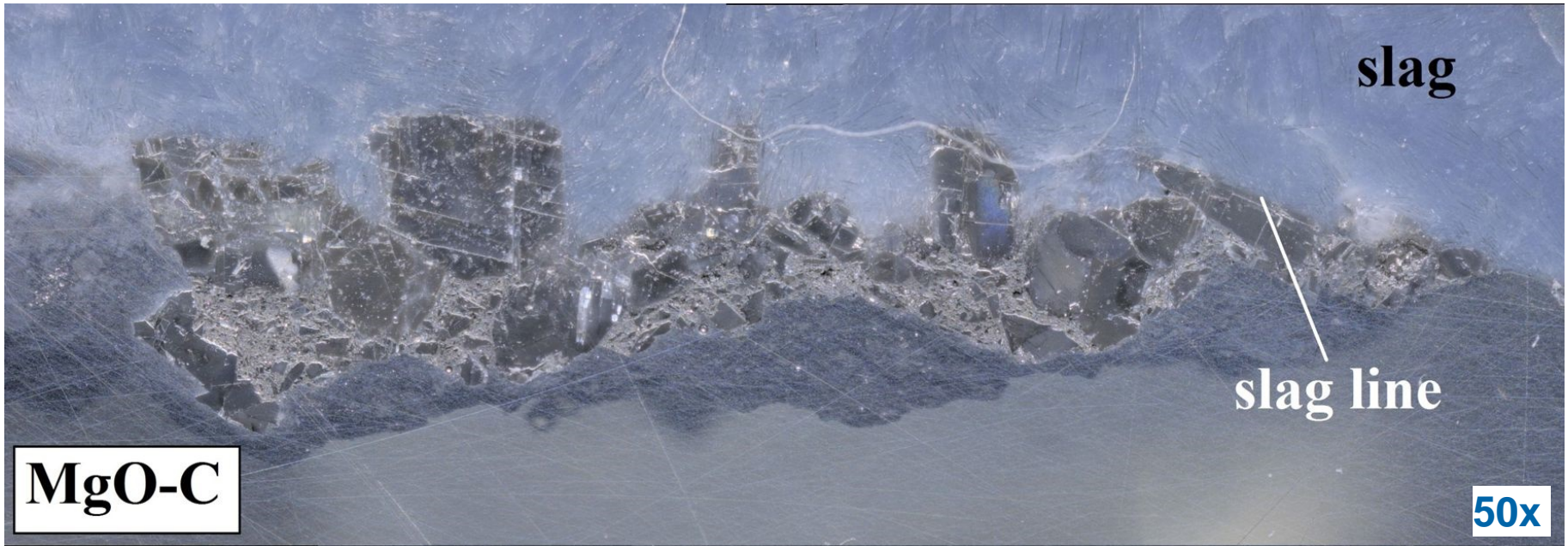
Bestandteil	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Anteil (Gew.-%)	42,4	40,0	6,0	8,3	0,1	0,9

3



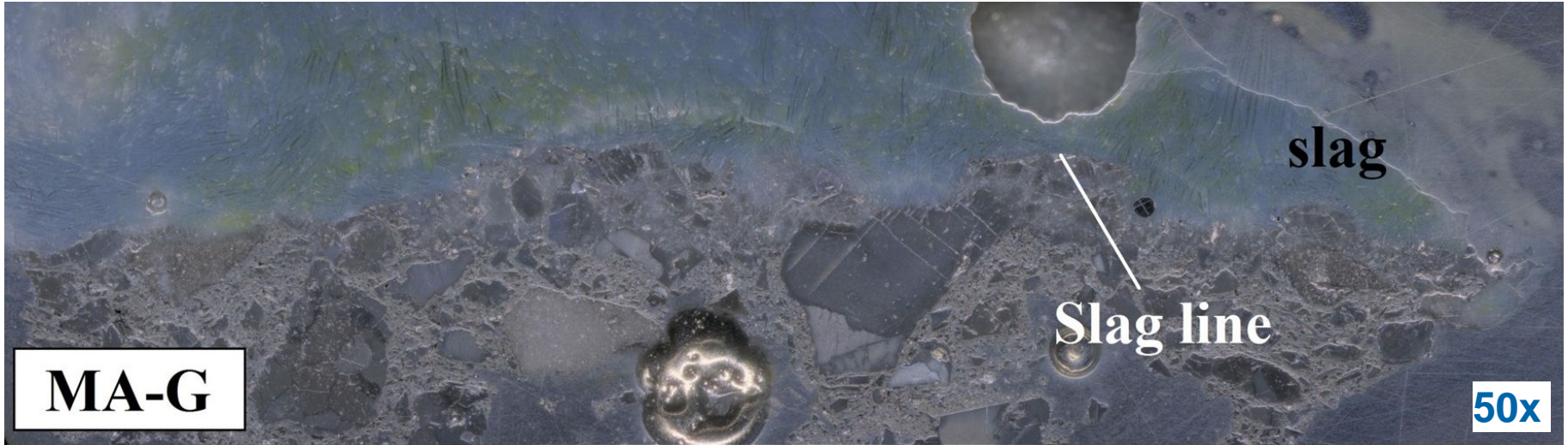
Ausbildung der Schlackeschicht auf im Tiegel erschmolzenem Stahl (beispielhaft)

## Lichtmikroskopie– MgO-C



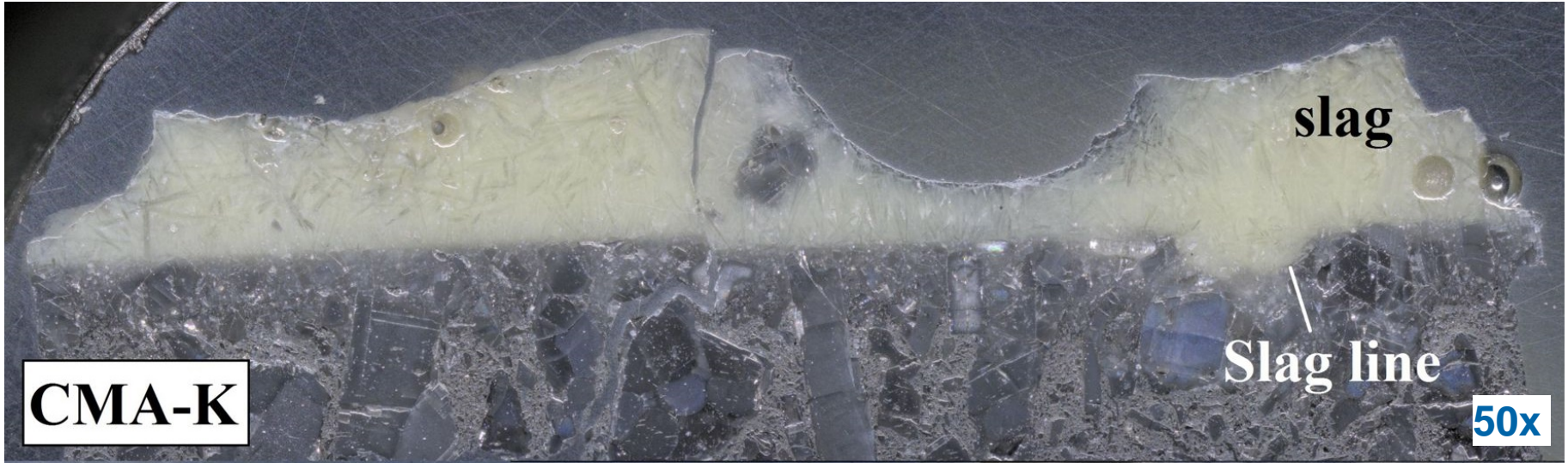
- Zackige Schlacke/FF-Grenzfläche
- Infiltrationstiefe nicht ermittelbar, da ursprünglicher Probenrand nicht zu erkennen ist
- Abstand höchster zu niedrigster Punkt: **1,2 mm**

## Lichtmikroskopie– MgO-C + 5 Gew.% AR78



- Schlacke/FF-Grenzfläche nicht so stark gezackt wie Probe MgO-C
- Welliger Charakter der Grenzfläche (Auswaschen grober und feiner Partikel?)
- Infiltrationstiefe: **0,8 mm** (nicht eindeutig zu bestimmen)

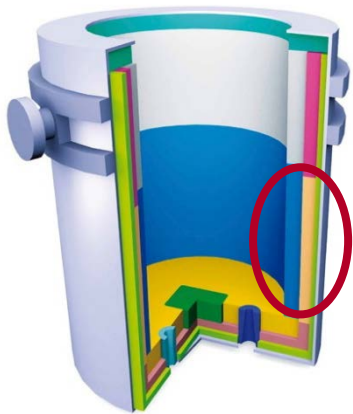
## Lichtmikroskopie– MgO-C + 5 Gew.% CMA 72



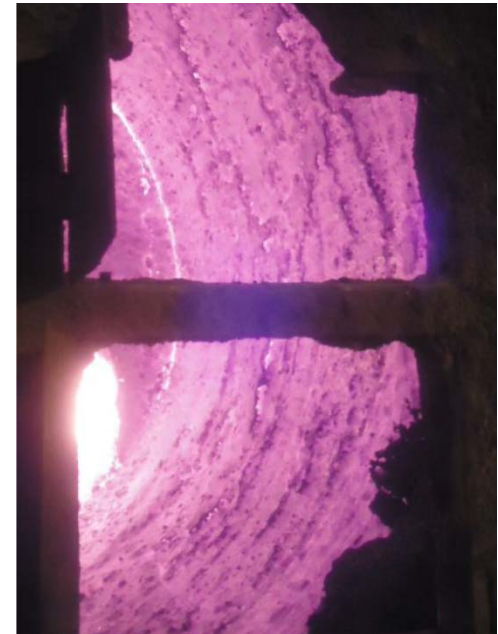
- Klarer Übergang von FF-Material zu Schlacke
- Geringe Wechselwirkung des FF-Materials mit Schlacke
- Infiltrationstiefe: **0,1 – 0,2 mm**

# Industrieeinsatz

## 1 *Stahlwerk Brasilien (Pagliosa et al. \*)*



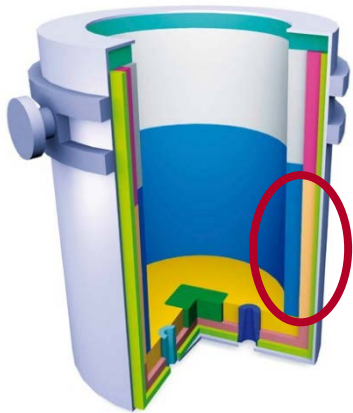
- 205 t Stahlpfanne
  - Feldtest im Pfannenrand
  - 10 Chargen ; Al, Si und Al/Si-beruhigt
- ⇒ Ausbildung einer Schutzschicht beobachtet



\* C Pagliosa, PV Souza, N Hama, C Wöhrmeyer, C Zetterström, PC Evangelista. *Improvement of MAC bricks for steel ladle with CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate: A new perspective for cement application. Proceeding O046, UNITECR 2017-15th Biennial Worldwide Congress, 2017, Santiago, Chile.*

# Industrieeinsatz

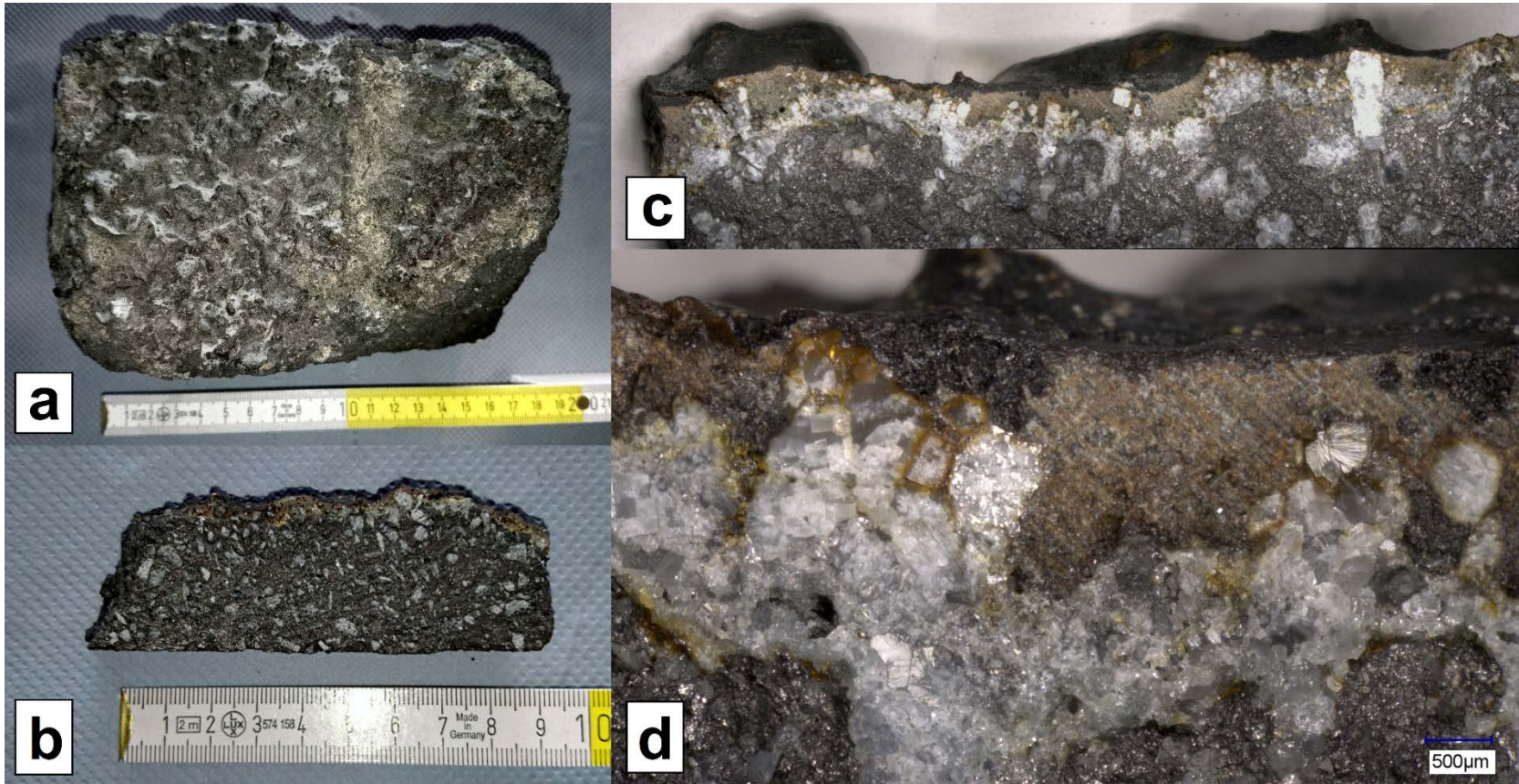
## 2 Stahlwerk China



- Industriell gefertigte Steine (Chi Yuan Industrial Co.)
- 130 t Stahlpfanne
- Ausmauerung des Pfannenrands
- 6 Monate Einsatz

Verbindung	Gehalt (Gew.-%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5
CaO	52,2
SiO <sub>2</sub>	14,0
MgO	9,3
FeO / Fe	1,4
MnO	0,3
S	0,72

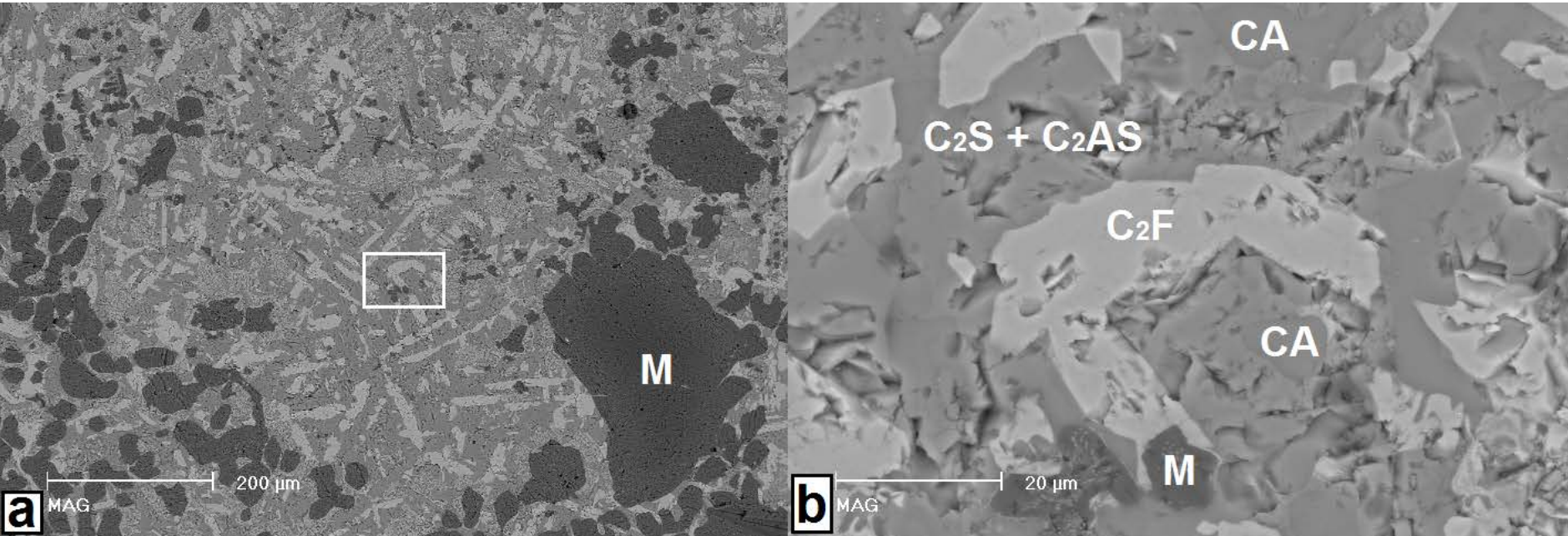
# Industrieeinsatz – Stahlwerk CN



- 120 mm Restlänge
- 3 Zonen: a) Schlackeschutzschicht (max. 3 mm), b) oxidierte Zone (max. 3,2 mm) mit Metalleinschlüssen (bis 500 µm), c) originaler Stein

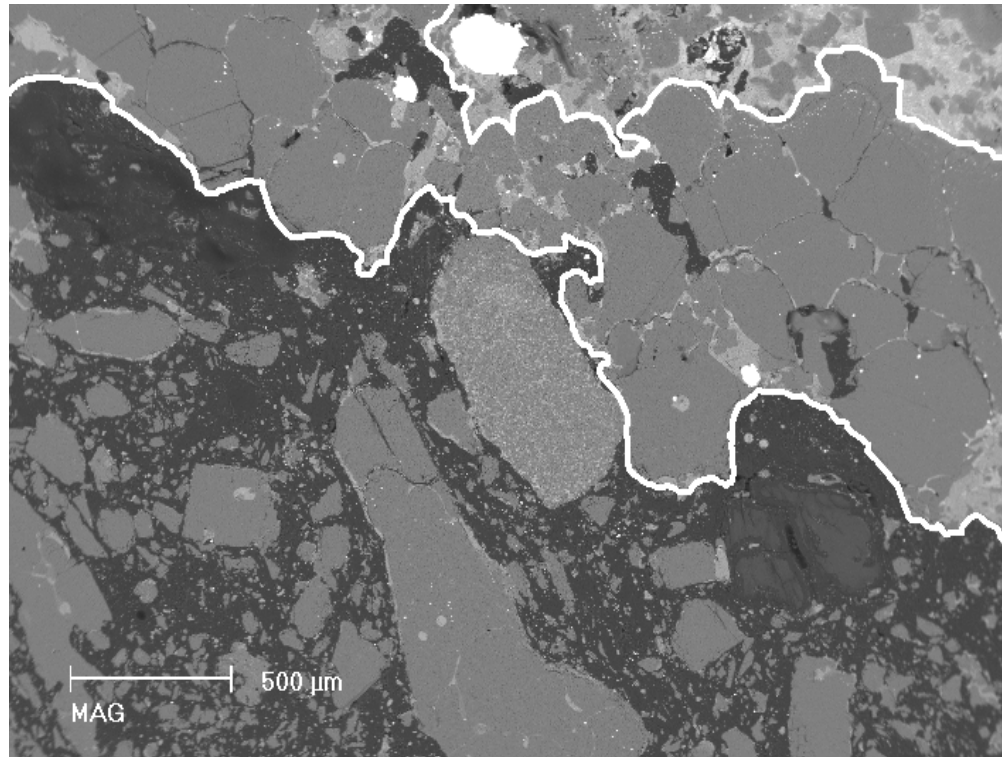


## REM /EDX - Schlackezone



- Umschließt MgO-Körner
  - Belit und Gelenit als Hauptphase
  - Brownmillerit kristallisiert aus
- ⇒ Ausbildung einer Schlackeschutzschicht durch Anreicherung mit CaO und Fe aus Schlacke und Stahl

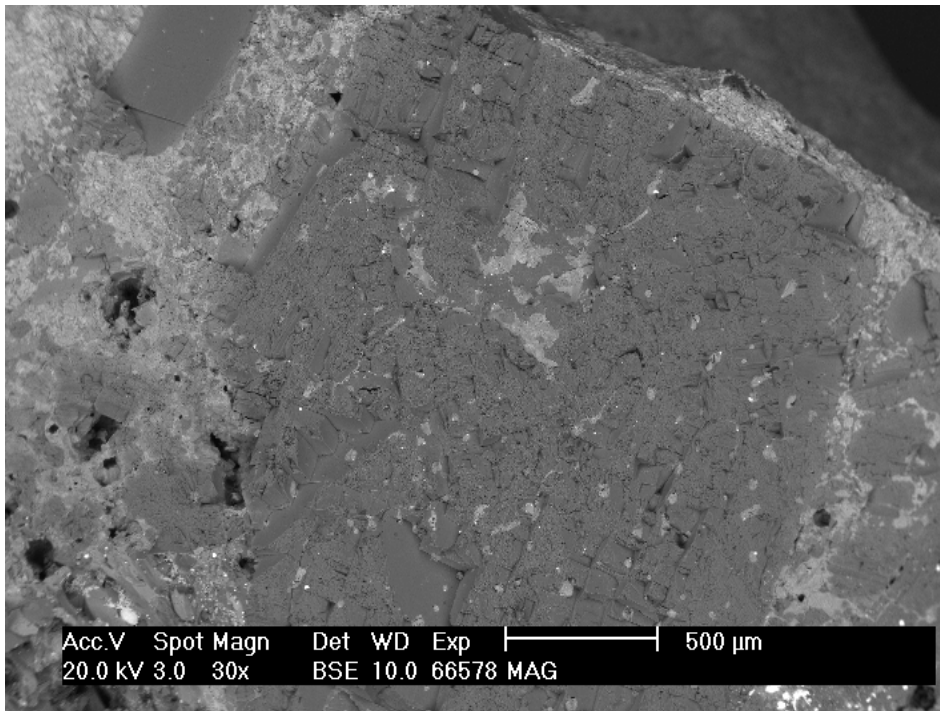
## REM /EDX - Oxidationszone



- MgO-Körner mit Schlacke an den Korngrenzen
- Metall. Fe
- Kein CMA 72

## REM /EDX – Auflöseprozess MgO

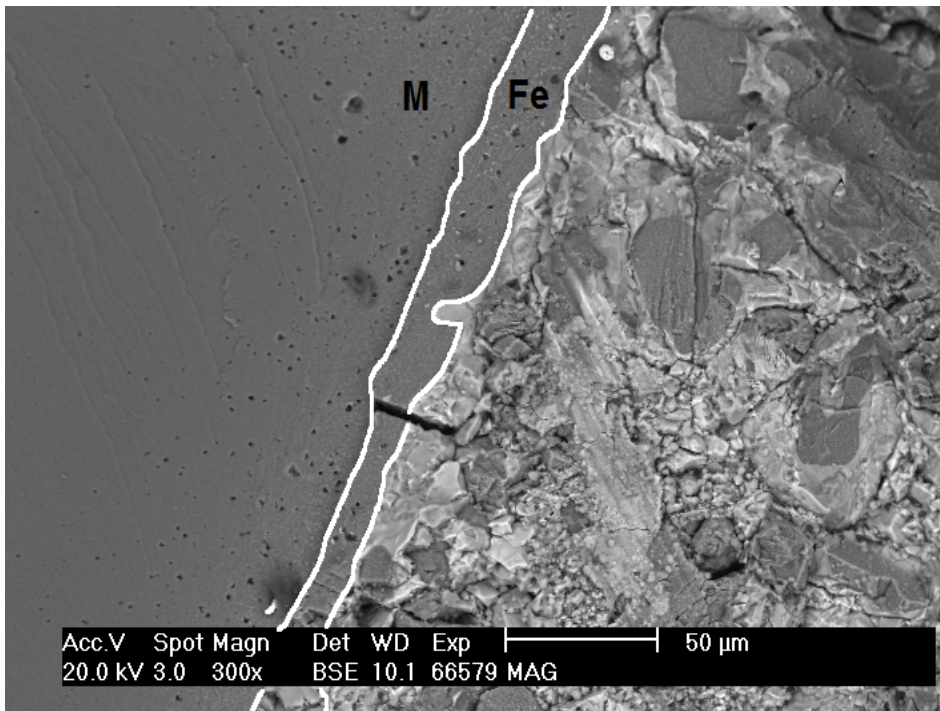
### Sintermagnesia



- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  infiltrieren poröse Sintermagnesia
- ⇒ Reaktionsverbindung liegt im Spinell-Stabilitätsfeld des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ -Systems
- Auflösung wird stark verlangsamt

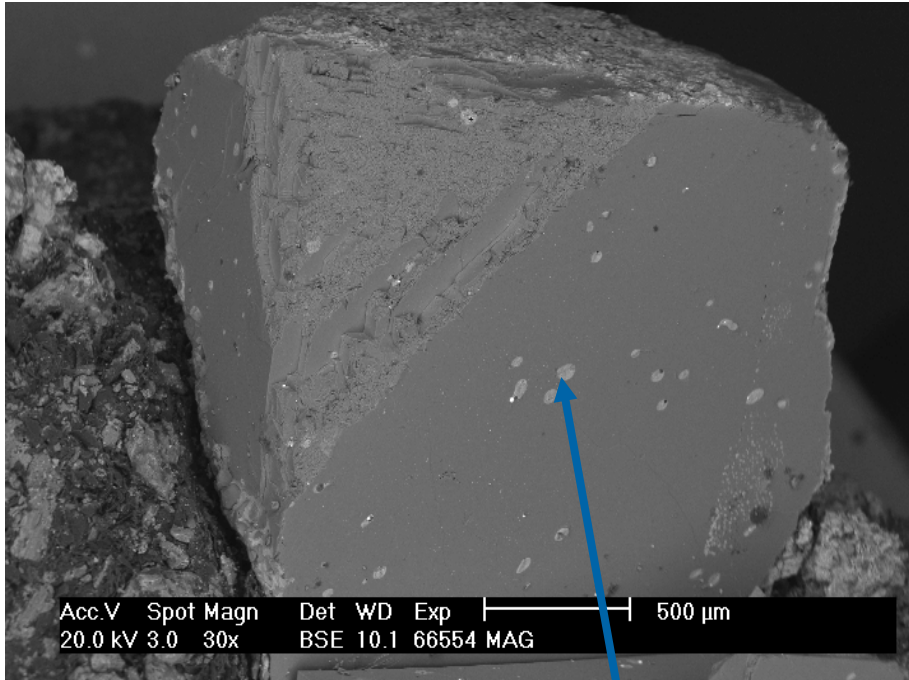
## REM /EDX – Auflöseprozess MgO

### Schmelzmagnesia



- Infiltration durch Fe von außen nach innen
- Ausbildung einer Fe-reichen Schicht (10 Gew.% Fe)
- Porenbildung

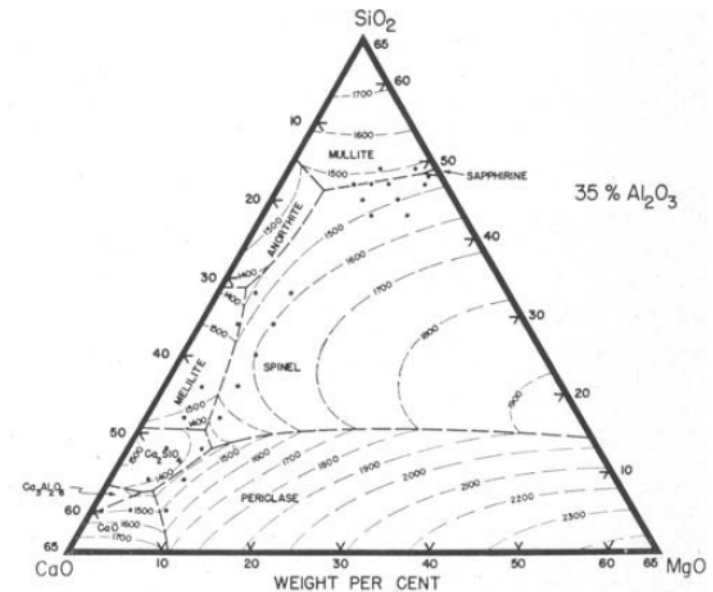
# REM /EDX – Auflöseprozess MgO



**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Verbindung**

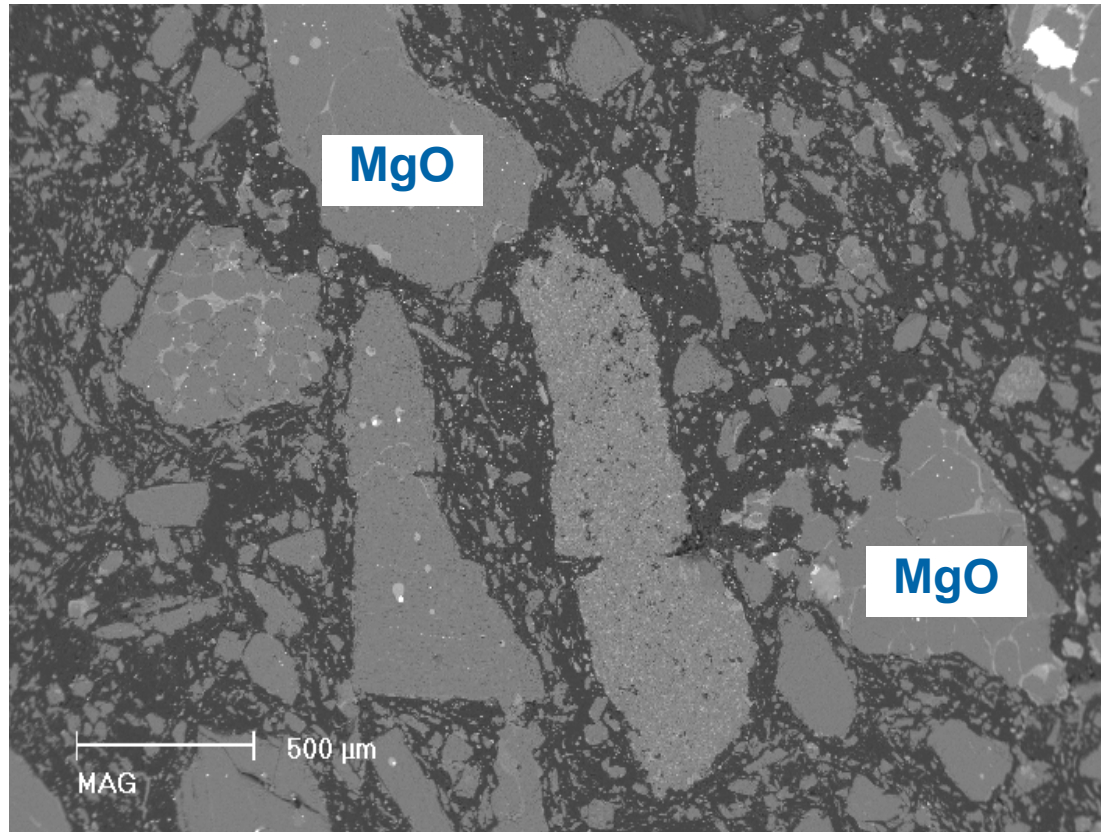


Fe, P



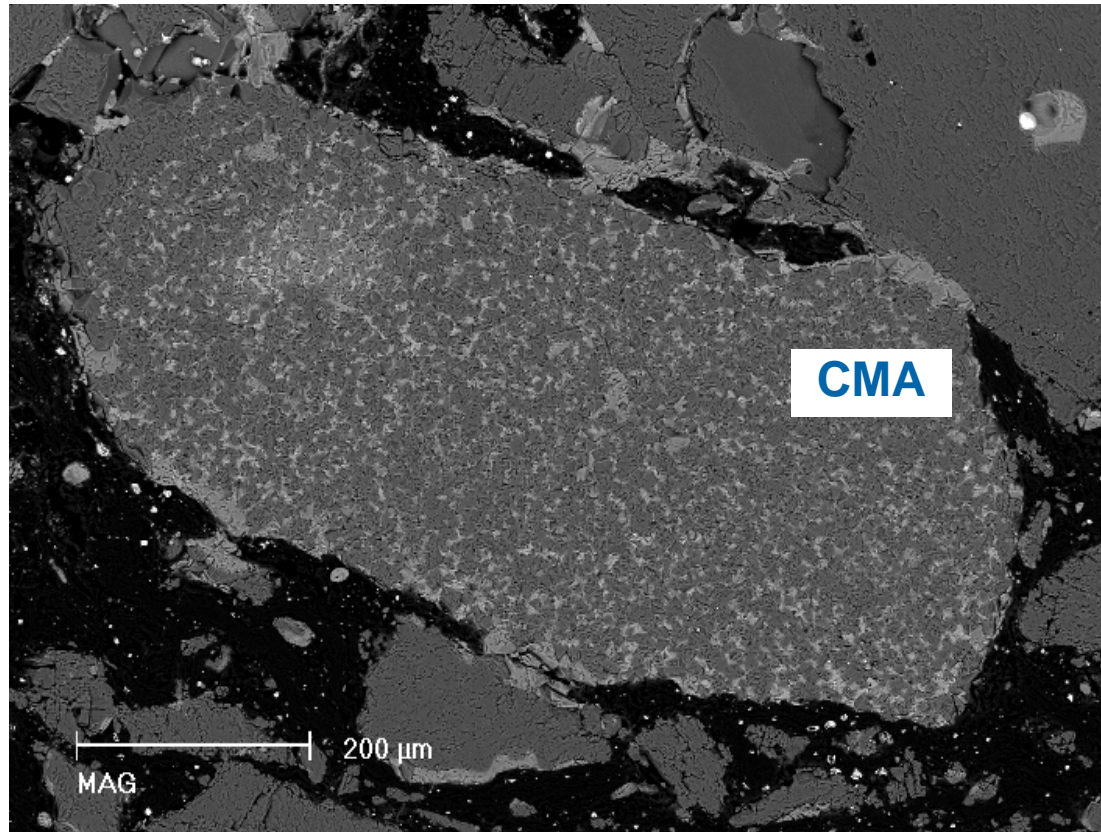
\* EF Osborn, RC DeVries, KH Gee, HM Kraner. Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for quaternary system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Trans. AIME, J. Metals 6 (1954), 33-45

## REM /EDX – Originaler Stein



- MgO wird von CaO und SiO<sub>2</sub> angegriffen
- Forsterit Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (M<sub>2</sub>S) und Monticellit CaMgSiO<sub>4</sub> (CMS) entstehen
- CaS nachweisbar

## REM /EDX – Originaler Stein



- CMA wird von Schlacke angegriffen
- andere Reaktionsverbindung als bei MgO → schnellere Auflösung
- Aber: Auflösung von CMA führt zur Ausbildung der stabilen Schlackeschutzschicht

## ① Motivation / Stand der Technik

## ② Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Probenherstellung

Korrosionstest im Labor

Industrieeinsatz

Korrosionsmechanismen

## ③ Zusammenfassung / Ausblick



## Zusammenfassung

- Stahlgusssimulator: MgO-C + CMA 72 höchste Korrosionsbeständigkeit
- Stahlpfanne: mit CMA 72 Ausbildung einer Schlackeschutzschicht

### Mechanismus:

- Oxidation von C
  - Auflösung von MgO ( $M_2S$ , CMS) und CMA 72 durch Schlacke
  - Reaktionsverbindung im Spinellstabilitätsfeld
  - Metall. Fe in Oxidationszone
  - Fe, CaO (und  $SiO_2$ ) gebunden in Schlackeschutzschicht
- MgO-CMA-C-Stein reagiert mit infiltrierender Schlacke → Beeinflussen der Schlackechemie → stark verringerte Korrosion bzw. stabile Schlackeschicht

## Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

