



Professur Keramik
Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik (IKGB)
TU Bergakademie Freiberg

Feuerfestmaterialien für den Blockguss von Stahl im Untergussverfahren

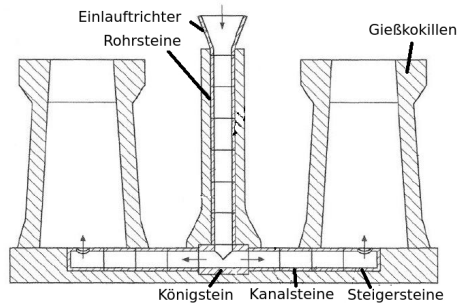
J. Fruhstorfer*, L. Schöttler, C.G. Aneziris

24.04.2018

Feuerfest-Symposium 2018, Freiberg

Einleitung

Blockguss (Stahluntergussverfahren)



Feuerfeste Hohlware für den Stahlunterguss [1]

Kernproblem

Nichtmetallische Einschlüsse im Gussblock [2]

Einleitung

Anforderungen an Feuerfestmaterialien für den Stahlguss

Das Feuerfestmaterial ist beansprucht durch

- einen einmaligen aber starken Thermoschock beim Anguss,
 - Heißerosion durch den Stahlfluss und
 - Korrosion aufgrund der Kontaktzeit mit dem flüssigen Stahl von 15–45 min bis dieser erstarrt [3,4,5].
-
- Nichtmetallische Einschlüsse entehen u.a. durch chemische und mechanische Wechselwirkungen des Stahles mit dem Feuerfestmaterial [3,5,6,7]
 - Im Stahlguss werden vor allem Spezialstähle gegossen, welche zahlreiche Legierungselemente in hohen Mengen enthalten können wie z.B. C, Si, Mn, Cr oder Al [1,2,3,7]

Einleitung

Feuerfestmaterialien für den Stahlguss und Probleme

Traditionell genutzt

- Schamotte → Starke chemische Wechselwirkungen mit Unterguss-Stählen [2]

Unlängst entwickelte Alternativen

- Reine Alumina-, Mullit- und Zirkoniamaterialien [2]



Alumina hat unzureichende Thermoschockbeständigkeit [3,4]

- Kohlenstoffgebundenes Feuerfestmaterial [1]



Bedenken bzgl. der Kohlenstoff-Aufnahme/Verunreinigung und ökologischer Aspekte [3,4]
→ Verringerung des C-Gehaltes [8]

Einleitung

Forschungslücke — Umfassender Vergleich

Es wurden zwar alternative Werkstoffe entwickelt, allerdings gibt es keinen Vergleich der praktischen Leistungsfähigkeit dieser Materialien.

Offene Fragen

Umfassende vergleichende Betrachtung der

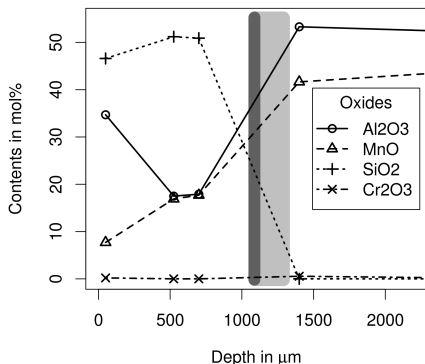
- Korrosionsbeständigkeit und Einschlussproblematik (exp.),
- Thermoschockbeständigkeit (exp.) und
- Erosionsbeständigkeit (theoret.) an

hochreinen kohlenstofffreien Alumina-, Mullit- und kombinierten Materialien sowie an einem kohlenstoffhaltigen Alumina mit reduziertem Kohlenstoffgehalt.

Vorversuche

Bestimmung eines hochkorrosiven Untergusstahles [7]

Korrosionsversuche in reinen Aluminatiegeln mit Stählen verschiedener Zusammensetzung und Gießtemperaturen



- 17CrNiMo7-6 (Al-Gehalt \uparrow und Gießtemperatur von 1580 °C \uparrow) am korrosivsten
- Diffusionsgesteuerte Korrosion mit Stahlelementen in der Reihe Mn, Si, Al
- Mullitbildung (mit Si) führte zu Abplatzungen (spalling)

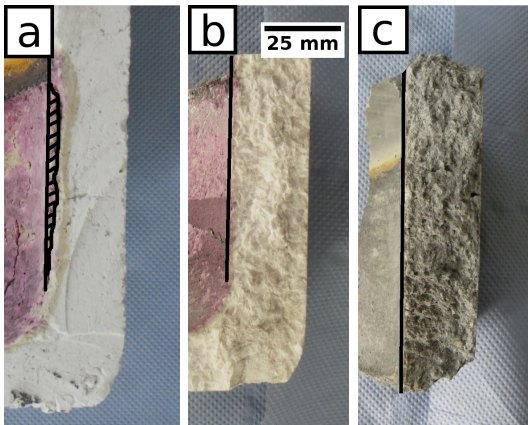
Hauptversuche

Durchführung [3,4,5]

- Versätze mit gleichen Korngrößenverteilungen [9] mit einer Maximalkorngröße von 3 mm
- Die Kohlenstoffzugabe war 4 Ma.-% bei dem C-haltigen Material
- Praxisnahe Korrosions-Großversuche in einem Stahlgusssimulator (induktiv geheizt, Ar-Atmosphäre) mit 20–25 kg Stahl; Haltezeit bei Gießtemperatur war 1 h
- Einschlussuntersuchungen mit einem speziellen Aspex-Rasterelektronenmikroskop
- Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit durch (einmalige) Luftabschreckung von 950 °C und Biegefestigkeitsmessung vorher und nachher

Korrosionsversuche

Erodierte und korrodierte Bereiche [3]



(a) Alumina

(b) Mullit

(c) Alumina-C

Korrosionsversuche

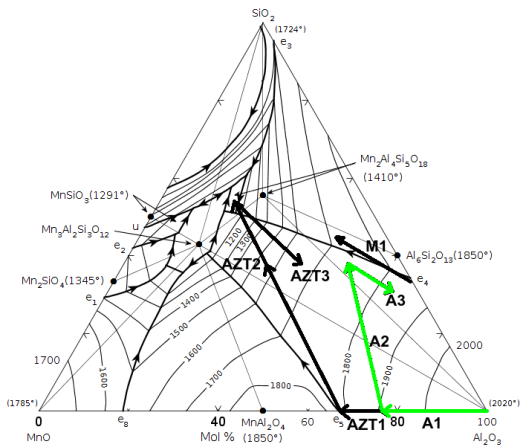
Erosions- und Korrosionstiefen [3,5]

Eigenschaft	Alumina	Mullit	Alumina-C
Offene Porosität in %	15,5	13,7	22,1
Gesamtporosität in %	22,6	22,7	31,2
Rauigkeit (ptv) in mm	2,70	1,26	0,25
Korrosionstiefe (inkl. Rauigkeit) in mm	6,20	1,26	0,25

- Kohlenstoffhaltiges Material und Mullit nur geringfügig angegriffen
- Beim Mullit und Alumina entspricht die Rauigkeit (ptv = peak-to-valley Wert) einer Erosionstiefe
- Es gibt keine (begründete) Korrelation der Porositätswerte mit den Rauigkeiten und Korrosionstiefen; Die Korrosion erfolgte im ersten Schritt durch Diffusion und nicht durch Infiltration.

Korrosionsversuche

Alumina [3]



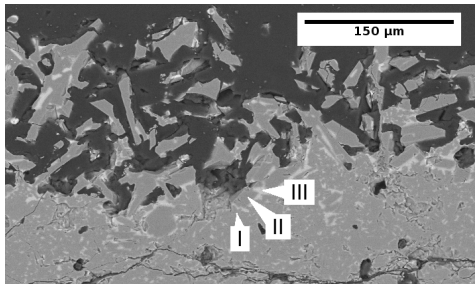
Phasendiagramm Al₂O₃-MnO-SiO₂

Ergebnisse der Vorversuche:

- Diffusionsgesteuerte Korrosion mit Stahlelementen in der Reihe Mn, Si, Al
- ← Korrosionspfad A
- Mullitbildung (mit Si) führte zu Abplatzungen (spalling)

Korrosionsversuche

Mullit — Mikrostrukturanalysen [3]



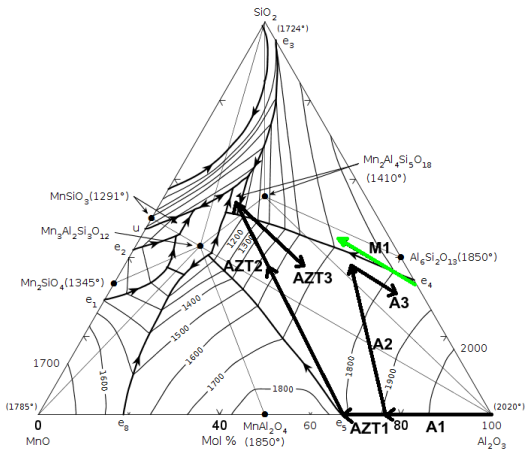
- Bis zu einer Tiefe von 200 μm verblieb nur Grobkorn, Matrix wurde ausgewaschen
- Flüssige Phase hatte eine hohe Viskosität bei der Gießtemperatur (5000-10000 mPas), vergleichbar mit Honig

EDX Messungen:

I 2:1-Mullit, II Alumina, III $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

Korrosionsversuche

Korrosionspfad des Mullites (Pfad M) [3]

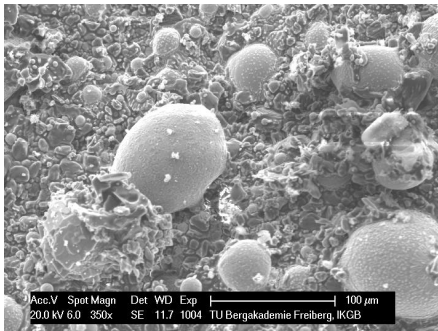


Phasendiagramm Al_2O_3 - MnO - SiO_2

Korrosionsversuche

Alumina-C [3,5]

- Kohlenstoffhaltige Tiegel war etwas entkohlt (1 mm)
- Sonst keine korrosive Wechselwirkung

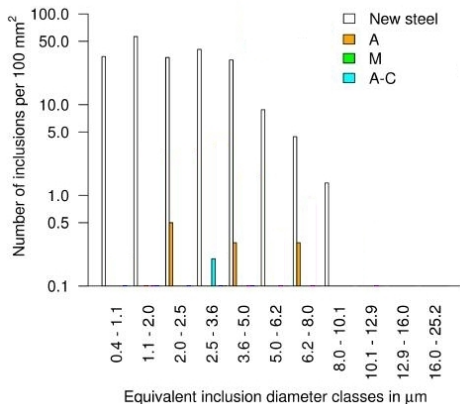


Alumina-C Tiegeloberfläche mit Stahlkugeln und Aluminaplättchen der entkohlten Zone → Stahlkügelchen bestimmten Rauigkeit

Einschlussanalysen

Aspex-Rasterelektronenmikroskopie [5]

Haupteinschlussgruppen: (1) Calcia-Alumina-Einschlüsse und
(2) MnS-Schale-SiO₂-Kern Einschlüsse

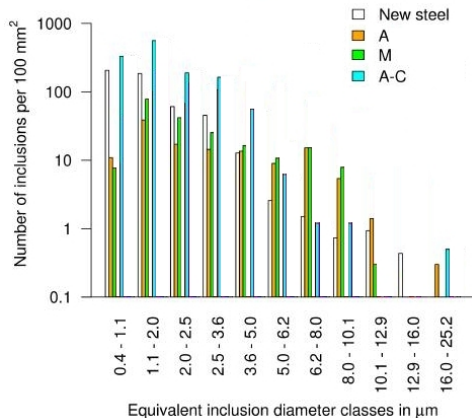


- Alumina-Einschlüsse:
- Anzahl sank allgemein mit den Korrosionsversuchen (Aufschwimmen, Ablagern)

Einschlussanalysen

Aspex-Rasterelektronenmikroskopie [5]

Haupteinschlussgruppe MnS-Schale-SiO₂-Kern Einschlüsse umfasste in variierender Zusammensetzung die meisten Einschlüsse



- Anzahl der Einschlüsse war niedriger in den Stählen, welche in kohlenstofffreiem Material geschmolzen wurden
- Einschlussanzahl sank während Korrosion stieg (am wenigsten Einschlüsse im Stahl, der im Alumina-Tiegel geschmolzen wurde)

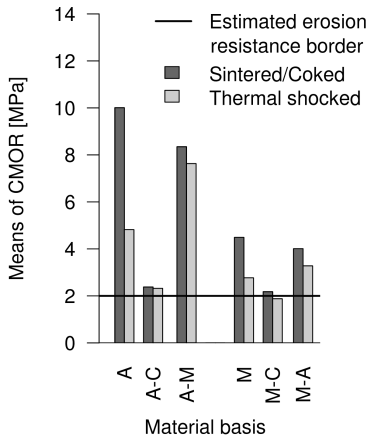
Einschlussanalysen

Mechanismen [5]

- Korrosion durch Mn und Si führte zum Verlust dieser desoxidierenden Legierungselemente im Stahl
- Entsprechend konnten sich weniger Mn- und Si-haltige Einschlüsse bilden
- Da die kohlenstoffhaltigen Tiegel nicht korrodierten, hatten die Stähle, die in diesen Tiegeln geschmolzen wurden noch signifikant mehr Einschlüsse

Thermoschockbeständigkeit

Thermoschock- und abgeschätzte Erosionsbeständigkeit [4,10]



- A – Alumina, M – Mullit, -C – kohlenstoffgebunden
- Vornstehendes Material ist oxidische Matrixkörnung
- ≈ 4 Ma.-% C bilden strukturell schwache Matrix
- A-M und M-A vielversprechend bzgl. des Thermoschockverhaltens (aufgrund der Unterschiede in der thermischen Dehnung und assoziierter Mikrorissbildung)

Schlussfolgerungen für die Anwendung

- Alumina korrodiert im Kontakt mit Untergussstählen merklich und hat eine unzureichende Thermoschockbeständigkeit
 - Kohlenstoffgebundenes Material mit reduziertem Kohlenstoffgehalt hat eine exzellente Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit, jedoch ist das allgemeine Festigkeitsniveau unzureichend
 - Mullit korrodiert sehr wenig durch die Bildung einer hochviskosen Schmelze an der Grenzfläche, senkt etwas die Einschlusszahlen im Stahl durch eine begrenzte Aufnahme desoxidierender Elemente und hat eine zufriedenstellende Thermoschockbeständigkeit, welche sich noch steigern lässt durch den Einsatz von Alumina-Grobkorn.
- Mullit-Alumina-Materialien mit Mullitmatrix können für die Anwendung im Stahlunterguss empfohlen werden.
- Spinell-Matrix-Materialien wurden noch nicht untersucht, sind aber durchaus interessant für die Anwendung.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieser Studie innerhalb des Schwerpunktprogrammes 1418.



Referenzen und Publikationen

- [1] Ritter, Ruwier, Schönwelski. *Carbonaceous fireproof material for use when casting steel in a bottom casting process and formed parts produced thereof*. Patent WO 2011/054872 A1, 2011.
- [2] Zhang, Thomas. *State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting*. Metall. Mater. Trans B., 37B:733–61, 2006.
- [3] Fruhstorfer, Dudczig, Gehre, Schmidt, Brachhold, Schöttler, Aneziris. *Corrosion of carbon free and bonded refractories for application in steel ingot casting*. steel research int., 87, 2016.
- [4] Fruhstorfer, Schafföner, Werner, Wetzig, Schöttler, Aneziris. *Thermal shock performance of refractories for application in steel ingot casting*. J. Ceram. Sci. Tech., 7(2):173–82, 2016.
- [5] Fruhstorfer, Dudczig, Rudolph, Schmidt, Brachhold, Schöttler, Rafaja, Aneziris. *Interface analysis between a case-hardened ingot casting steel and carbon-containing and carbon-free refractories*. Metall. Trans. B, <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1216-9>, 2018.
- [6] Fruhstorfer, Barlag, Thalheim, Schöttler, Aneziris. *Upright die pressing of refractory hollowware for steel ingot casting with reduced clay content*. Ceram. Int., 42:3219–28, 2016.
- [7] Fruhstorfer, Schöttler, Dudczig, Schmidt, Gehre, Aneziris. *Erosion and corrosion of alumina refractory by ingot casting steels*. J. Eur. Ceram. Soc., 36:1299–306, 2016.
- [8] Rongos, Aneziris. *Improved thermal shock performance of Al_2O_3 -C refractories due to nano-calc additives*. Ceram. Int., 38(2):919–27, 2012.
- [9] Fruhstorfer, Aneziris. *The influence of the coarse fraction on the porosity of refractory castables*. J.Ceram. Sci. Tech., 5(2):155–66, 2014.
- [10] Schulle. *Refractory materials (in German)*. 1st ed., Dt. Verlag für Grundstoffind., Leipzig, 1990.