



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Korrosionsverhalten von Oxid- und kohlenstoffgebundenen feuerfesten SiC-Gießmassen in Kontakt mit CaO-SiO_2 -Schlacken



D. Veres*, R. Tronstad, K.R. Forwald, L. Stephan, B-E. Bock, C.G. Aneziris

TU Bergakademie Freiberg | Institut of Ceramics, Refractories and Composite Materials | Agricolastraße 17. 09599. Freiberg | Telephone: 00493731 / 39-2176 | www.tu-freiberg.de |
Vortragender: Dr.-Ing. Dániel Veres | Feuerfest Symposium 27.04.2022



Gliederung



- Motivation
- Experimentelle Durchführung
- Ergebnisse und Diskussion
 - Korrosionsversuche mit Schlacken
 - Einfluss Offenen Porosität und Kohlenstoffgehalt
 - Weitere Einflussfaktoren
 - Bestimmung der Infiltration bei Raumtemperatur
- Zusammenfassung und Ausblick





SiC/SiC-C

Müllverbrennungsanlagen (FF Auskleidung)
In Kombination mit Kohlenstoff als Schmelz-
Behandlungstiegel für Silizium, Messing,
Kupfer, Nickel etc. ^{1,2,5}

- Resistent gegen schlacken und Flussmittel
- Durch Mikrowelle und Induktion beheizbar ⁶

Nachteile:

- **Herstellung/Bindung (Geometrie/größe)**
- **Oxidation**
- **Oxidation von Kohlenstoff-> erhöhte Korrosion**

Zielsetzung

Untersuchung der Einfluss der Physikalische Eigenschaften und der Kohlenstoffgehalt auf Korrosionsverhalten
Ermittlung der Kapillarsaugfähigkeit bei Raumtemperatur



Einflussfaktoren

- Bindung
 - Oxidische Bindung
 - Mullit gebunden (MG)
 - SiO₂
 - ✓ Kohlenstoff Bindung
 - ✓ Restkohlenstoffgehalt
 - ✓ Graphit Anteil
- Körnungsaufbau -> Porengrößenverteilung

Probenherstellung

- Toni Technik Betonmischer
- Prismen 25x25x150 mm³,
- Tiegel

Thermische Behandlung

- Sinterung 1450 °C
- Verkokung 800/1400 °C
- Haltezeit 5 h

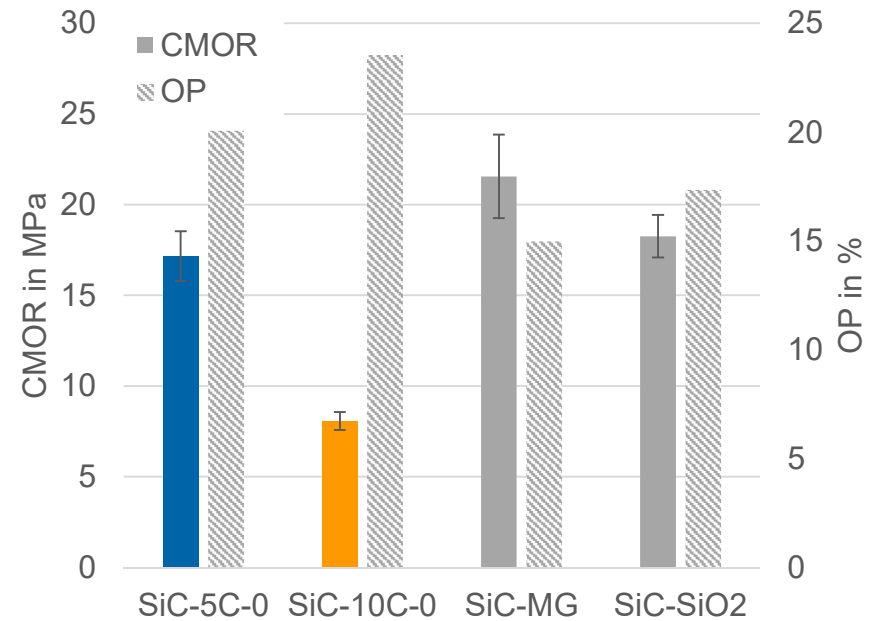
Physikalische, mechanische und chemische Eigenschaften

- KBF
- Porosität
- Porengrößenverteilung
- Korrosionsbeständigkeit
 - RT Kapillar-Saugversuche (Neuentwicklung)
 - HT Tiegeltest mit CaO-SiO₂ Schlacke (1600 °C)



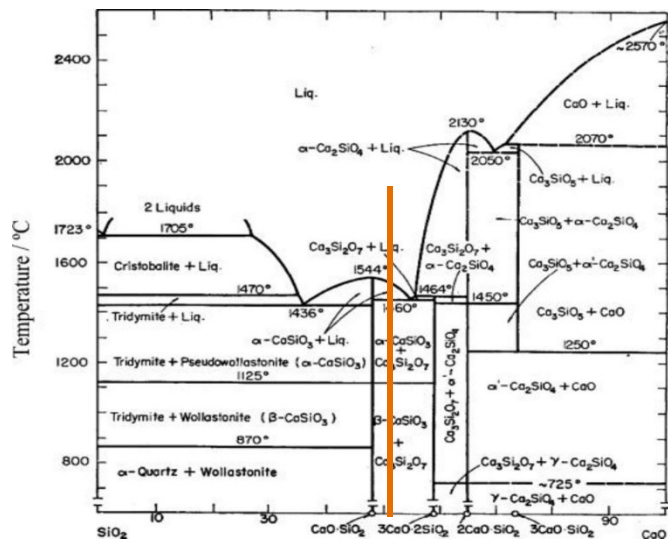
Tab.1 Zusammensetzung der Gießmassen

Bezeichnung		SiC-5C-0	SiC-10C-0	SiC-MG	SiC-SiO ₂
in wt.-%					
SiC	0-3 mm	95.00	90.00	90.00	90.00
Kohlenstoffe	Carbon black	2.00	3.00		
	Graphite AF	1.00	2.50		
	Carbores® P	2.00	5.50		
Al ₂ O ₃	Alphabond			5.00	
	CL 370			4.00	
SiO ₂	Fused silica				7.00
	Microsilica			1.00	1.00
	Köstrosol 730				6.7
Additive	VP 95L	0.50	0.50	0.50	0
Beschl.	MgO (fine)	0	0	0	0.30
Wasser		6.40	9.00	7.00	5.3
q- value		0.28	0.21	0.21	0.26



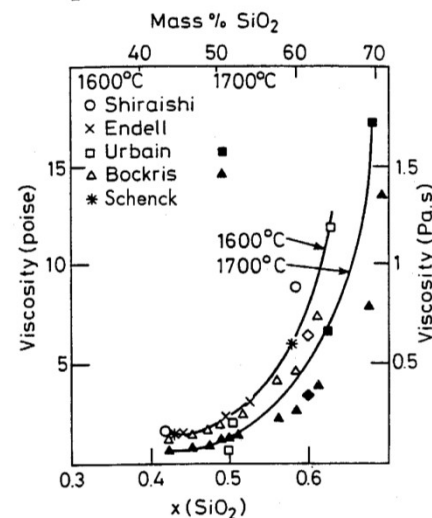
- Offene Porosität steigt, Festigkeit sinkt mit Erhöhung der Kohlenstoffanteil
- Niedrige Porosität und Hoher Festigkeiten bei Oxidgebundene SiC

Eigenschaften der CaO-SiO₂ Schlacke



SiO₂-CaO Phasendiagramm [4]

CaO-SiO₂



SiO₂-CaO Viskositätsdiagramm [4]

Korrosionsversuch:

- 1600°C
- 5h
- Ar Atmosphäre
- Tiegel mit 50g Schlacke

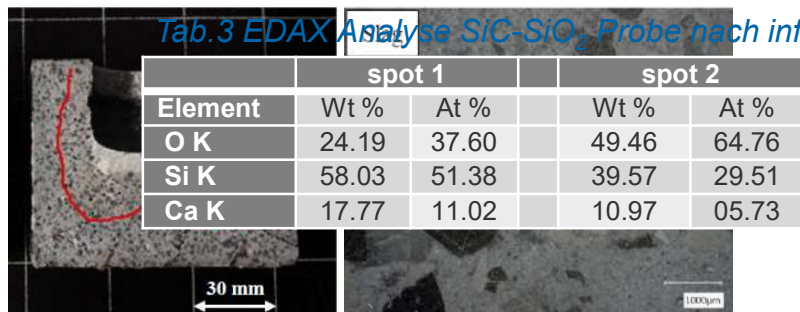
Tab.2 Viskosität der schlacke

		Viskosität (Pa·s) [8]	
		1550 °C	1600 °C
Slag	CaO-reich	0,18	0,14

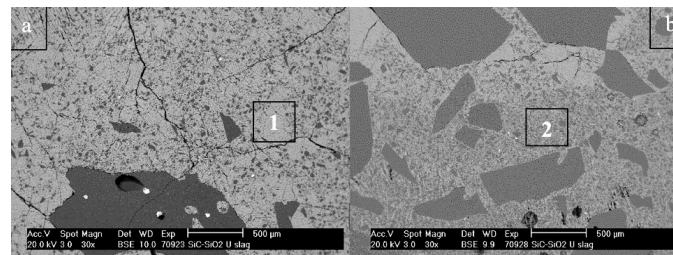
Korrosion von oxidgebundenen SiC-Tiegeln



Tab.3 EDAX Analyse SiC-SiO₂ Probe nach Infiltration



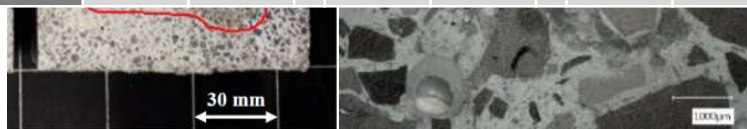
SiC-SiO₂



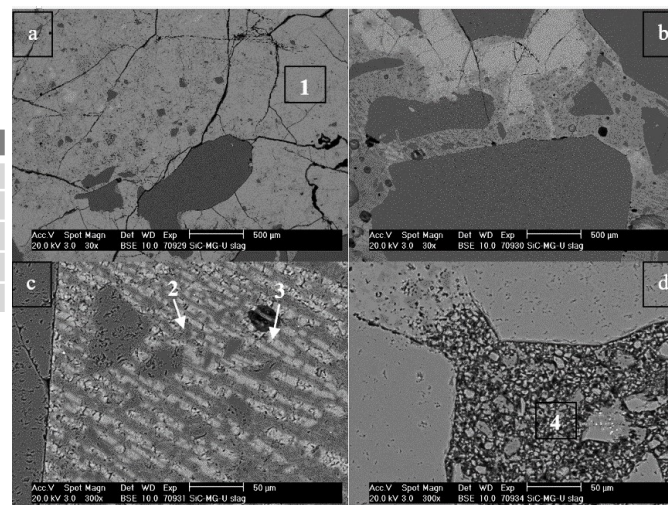
REM Aufnahme SiC-SiO₂ nach Korrosion

Tab.4 EDAX Analyse SiC-MG Probe nach Infiltration

Element	spot 1		spot 2		spot 3		spot 4	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
Al K	1.72	1.44	4.32	04.00	0.84	0.75	9.69	7.22
O K	43.28	61.12	19.13	29.93	34.81	52.21	52.12	65.46
Si K	26.74	21.51	68.44	61.00	33.28	28.44	38.18	27.32
Ca K	28.26	15.93	8.12	05.07	31.07	18.60	0	0

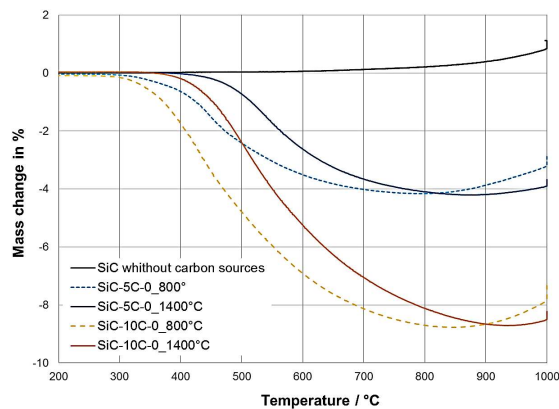
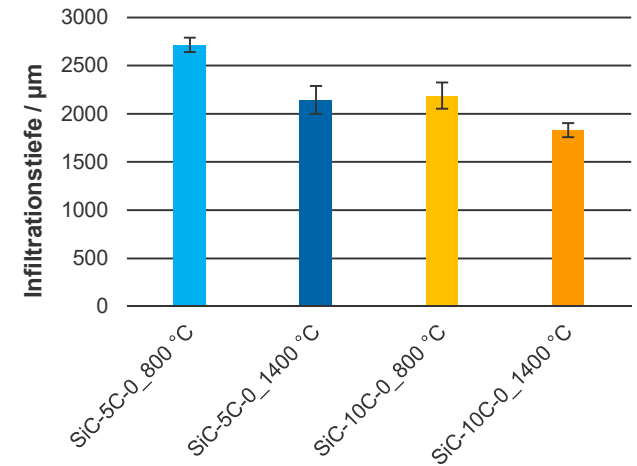
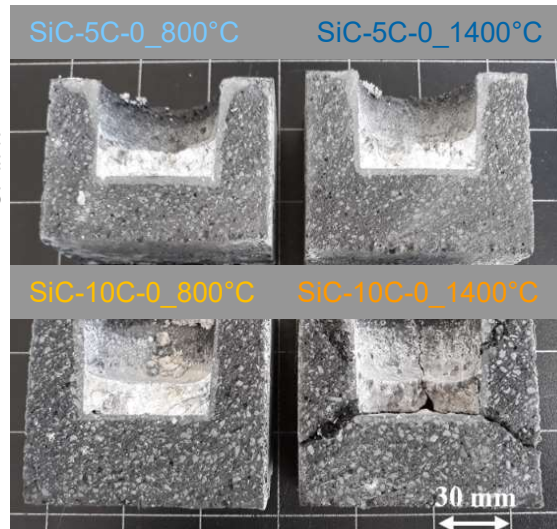
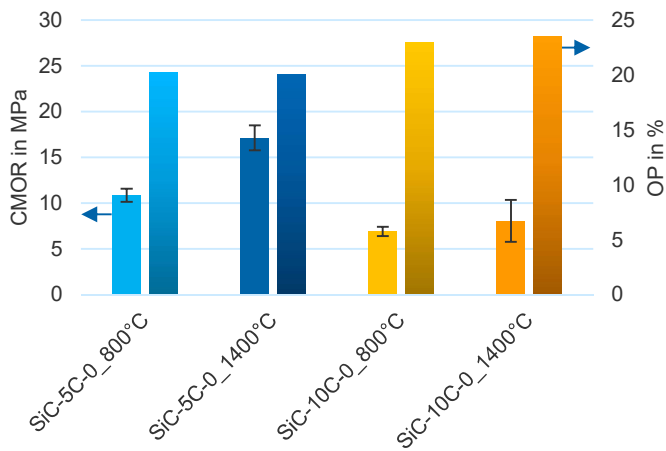


SiC-MG



REM Aufnahme SiC-MG nach Korrosion

Korrosion von kohlenstoffgebundenen SiC-Tiegeln: Einfluss von C-Gehalt und Verkokungstemperatur



Erhöhung des C-Gehalts und der Verkokungstemperatur:

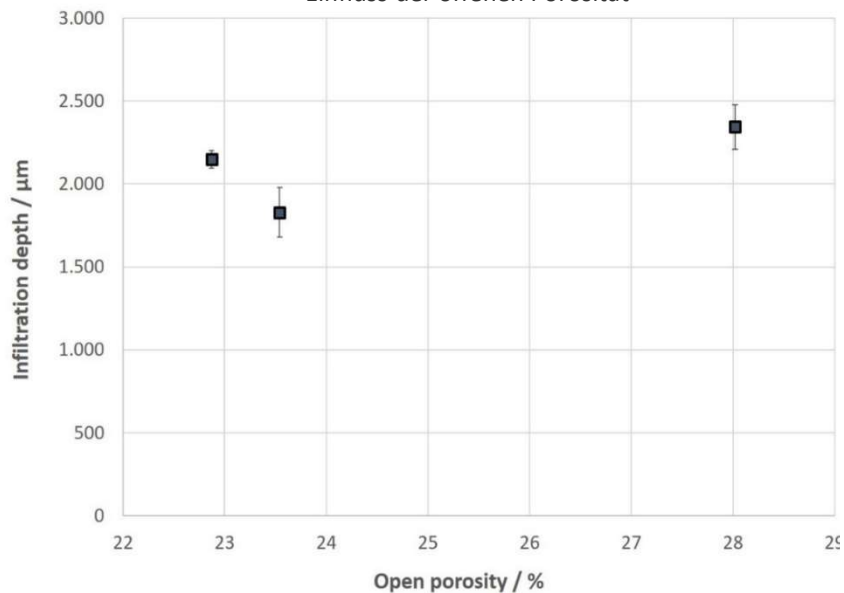
- Höhere Festigkeiten. Leichter Erhöhung der Offenen Porosität
- Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit
- Senkung der Infiltrationstiefe

Korrosionstest mit CaO/SiO₂-Schlacke

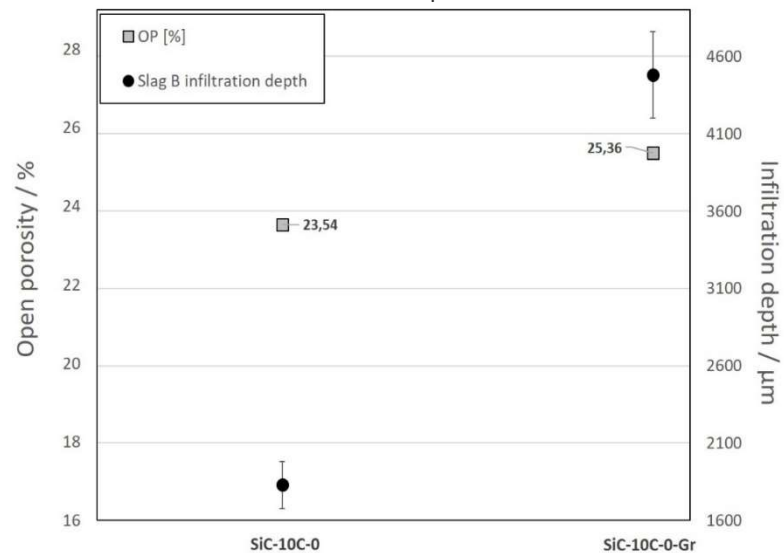
Einfluss der offenen Porosität und des Graphit-Gehalts



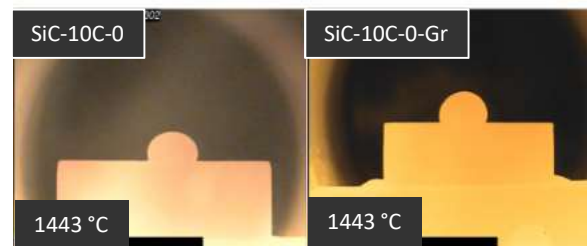
Einfluss der offenen Porosität



Einfluss des Graphit-Gehalts

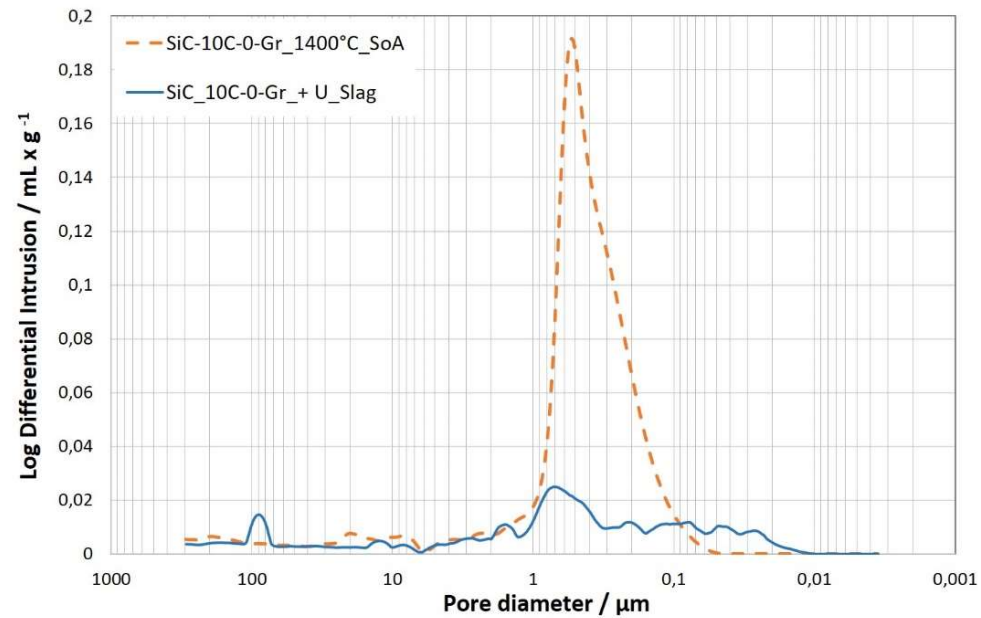
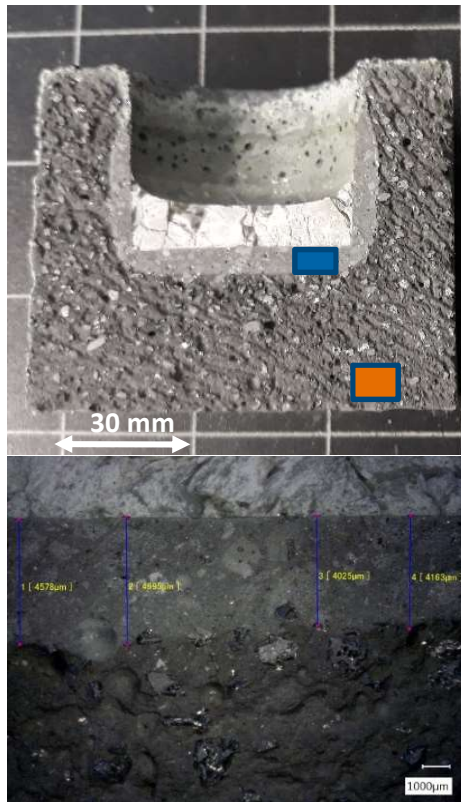


- Infiltration unterschiedlichen Proben mit 10 Gew.% Restkohlenstoff zeigt nur bedingt eine Abhängigkeit
- Erhöhung der Graphit Gehalt zeigt unervartet hohe Infiltration



Korrosionstest mit CaO-SiO₂-Schlacke

Einfluss des Graphit-Gehalts

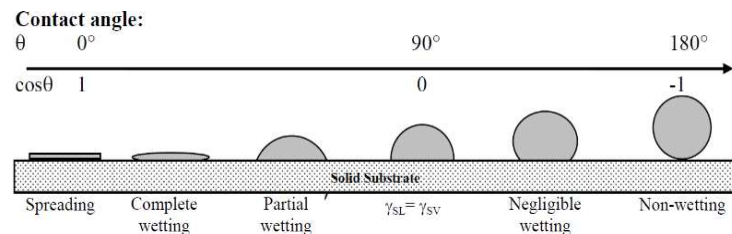


Nach der Infiltration:

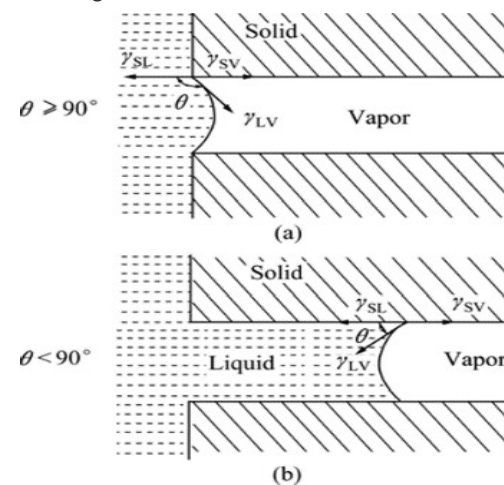
- Keine chemischen Veränderungen nachweisbar
- Identifizierte Phasen: α -SiC, Graphit und Pseudowollastonit



- Kohlenstoffgehalt
- Verkokungstemperatur
- Porosität
- Viskosität
- Porengrößenverteilung (durch Körnungsaufbau)
- Kapillarer Saugdruck/ Saugeschwindigkeit



Benetzungswinkel und Benetzungsverhalten [7]



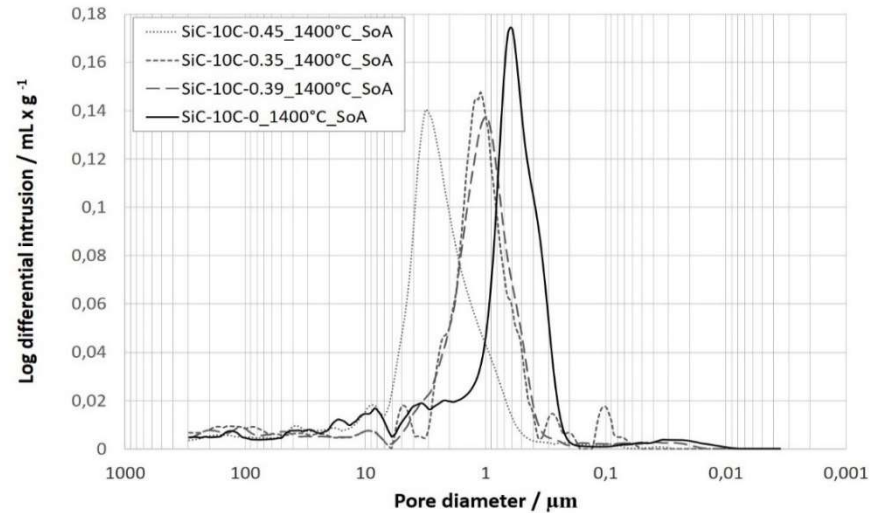
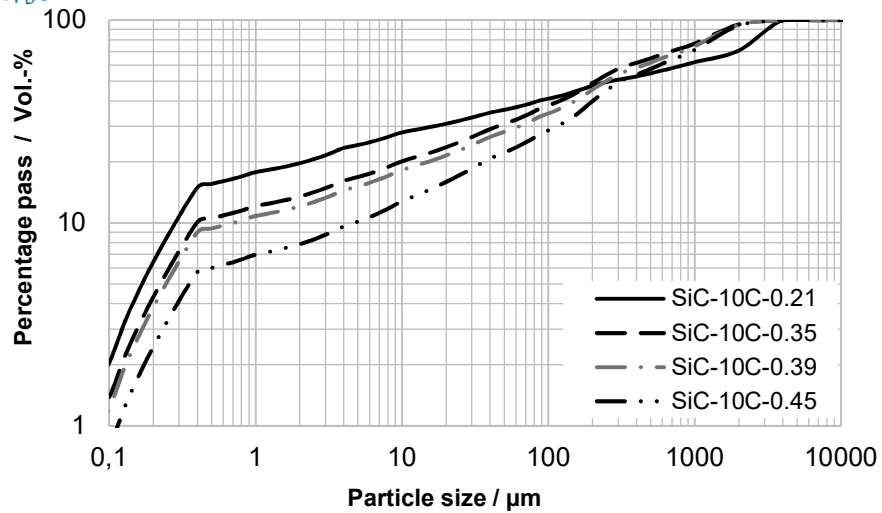
$$\Delta p = \frac{2\gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{r}$$

$$dl/dt = \frac{r \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{4 \cdot \eta \cdot l}$$

Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Benetzungswinkel und Penetration an der 3-Phasengrenze fest-flüssig-gasförmig [8]

Infiltration

Einfluss des Körnungsaufbaus (Körnungsfaktor nach Andreasen/Dinger Funk)

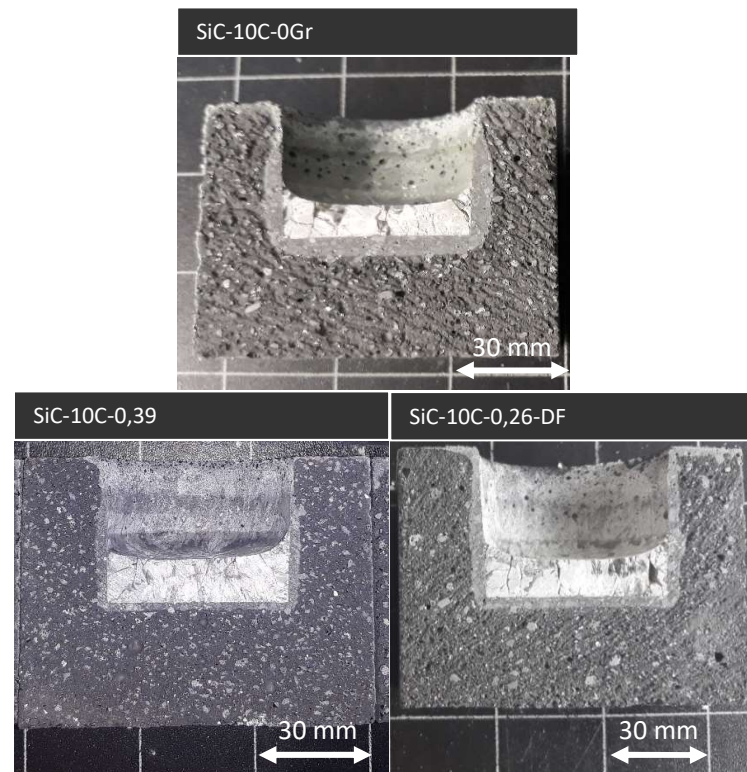
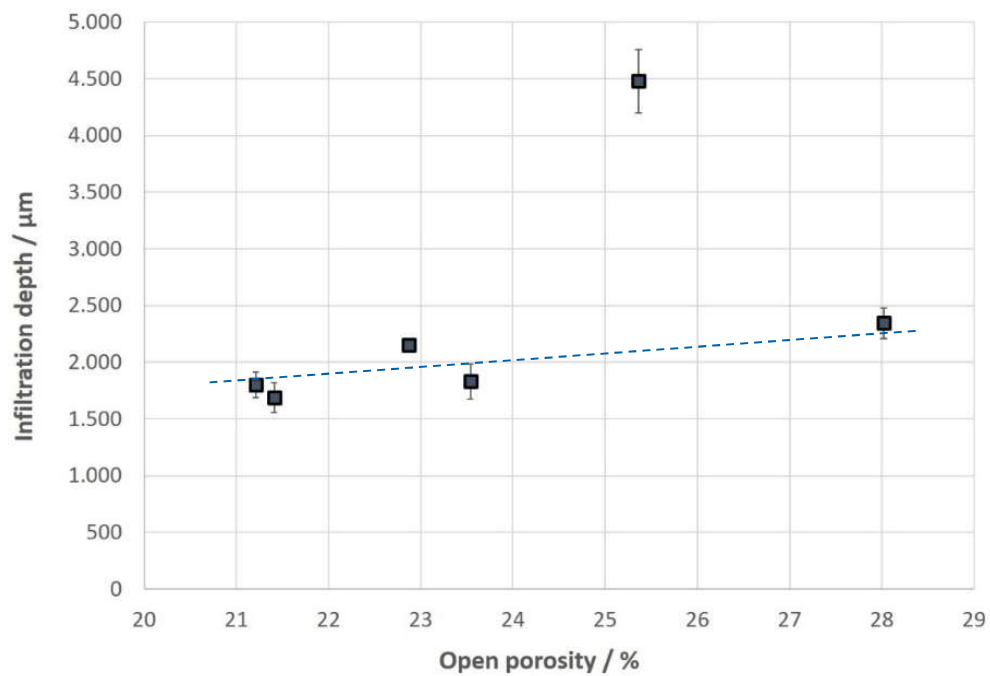


Tab.5 Physikalische Eigenschaften von SiC-10C Proben mit geänderten q Wert

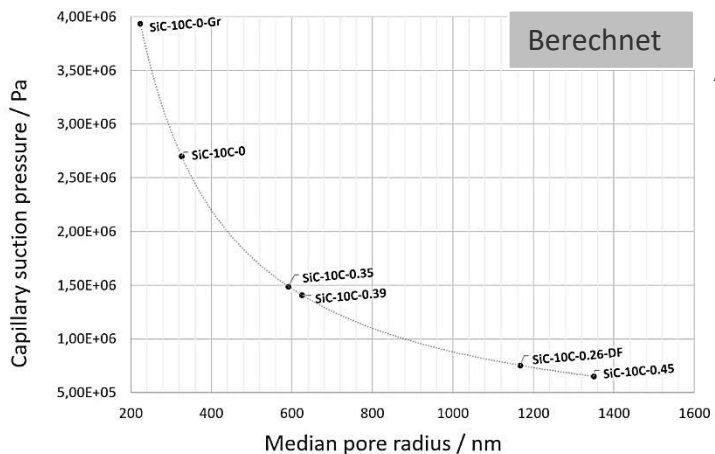
Batch name	SiC-10C-0	SiC-10C-0,35	SiC-10C-0,39	SiC-10C-0,45
q	0,21	0,35	0,39	0,45
OP (%)	23,54 (± 0,57)	21,89 (± 0,31)	21,41 (± 0,44)	22,35 (± 0,40)
OP MIP (%)	21,57	19,60	19,57	20,18
Median pore diameter (nm)	651,94	1183,02	1250,90	2701,20
Median pore radius (nm)	326	591	625	1350

Infiltration

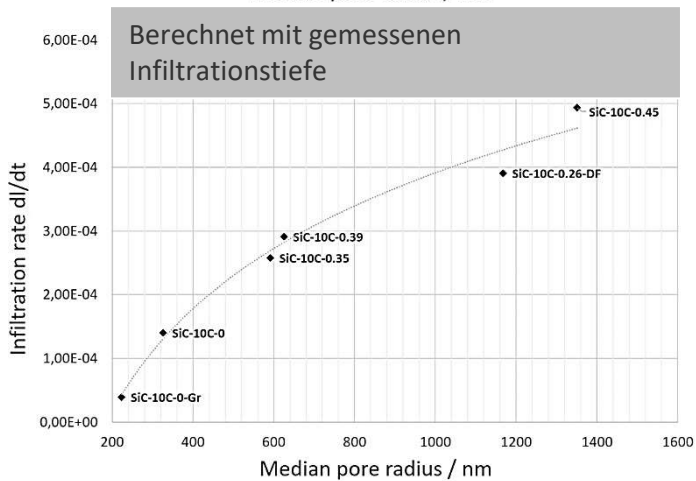
Einfluss der Offenen Porosität



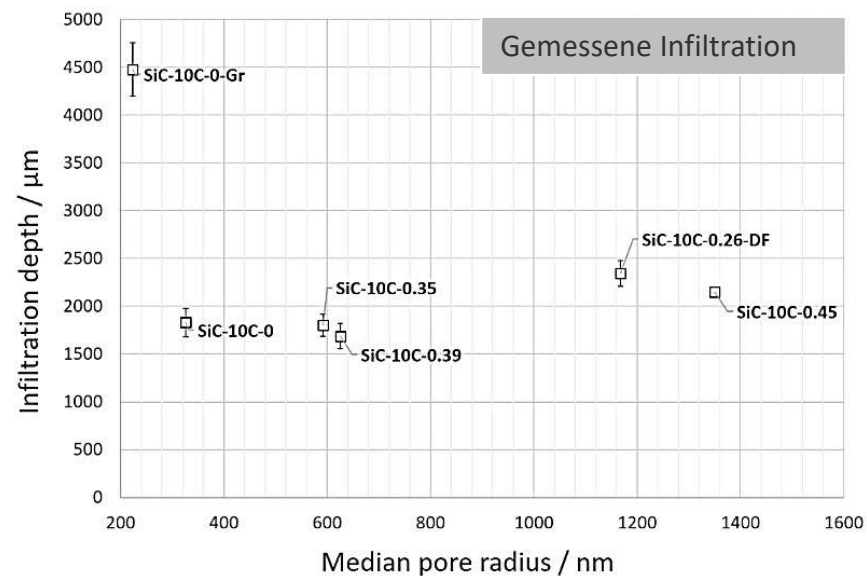
Berechnung des Kapillar-Saugdrucks und der Infiltrationsgeschwindigkeit



$$\Delta p = \frac{2\gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{r}$$



$$dl/dt = \frac{r \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{4 \cdot \eta \cdot l}$$





Fragestellung

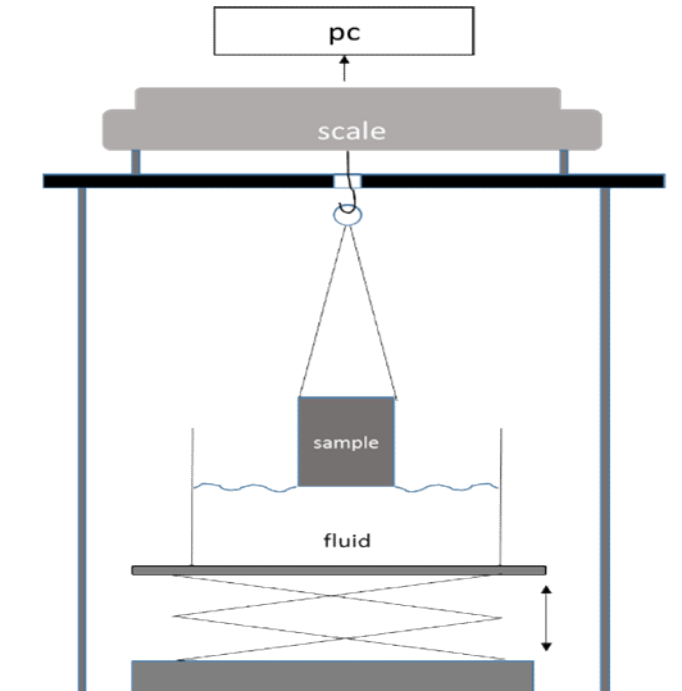


- Kann die Kapillar-Saugfähigkeit bei Raumtemperatur bestimmt werden?
- Gibt es Korrelationen zwischen der Kapillarsaugfähigkeit bei Raumtemperatur und der Hochtemperaturinfiltration?

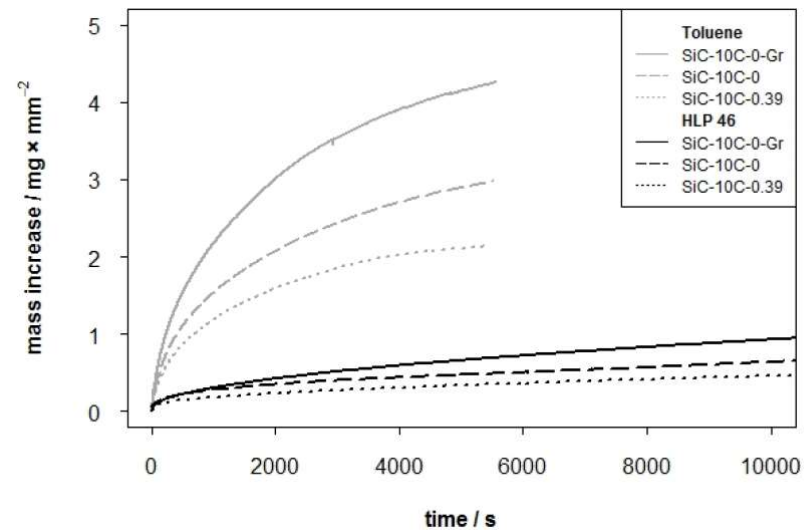
Kapillarsaugfähigkeit

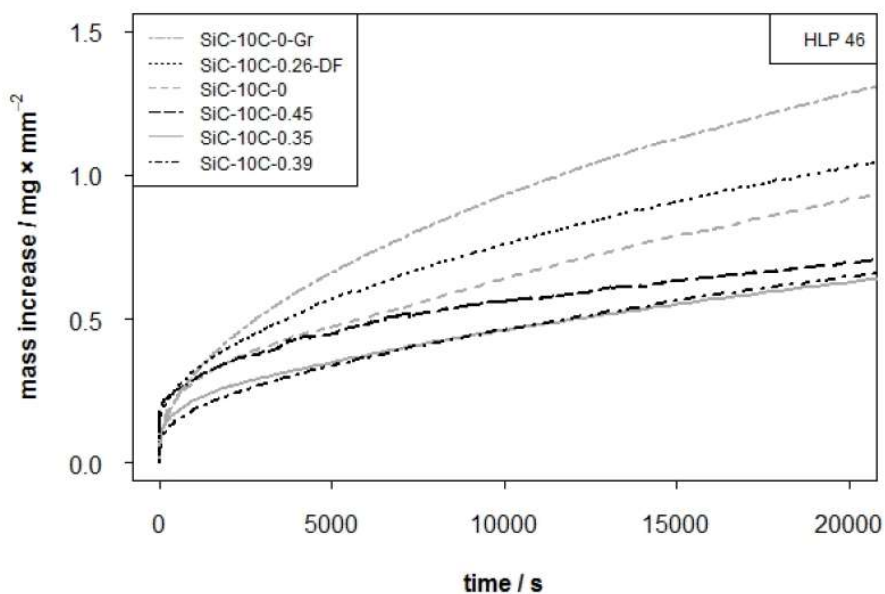
Entwicklung einer Messstation

- Proben 10x25x30 mm³ von gegessenen Prismen (ohne Gießhaut)
- Testflüssigkeiten: Toluol und Hydrauliköle
- Viskositätsabhängige Messzeiten 1,5 - 6 Stunden
- Bestimmung der zeitabhängige Massezunahme per mm²



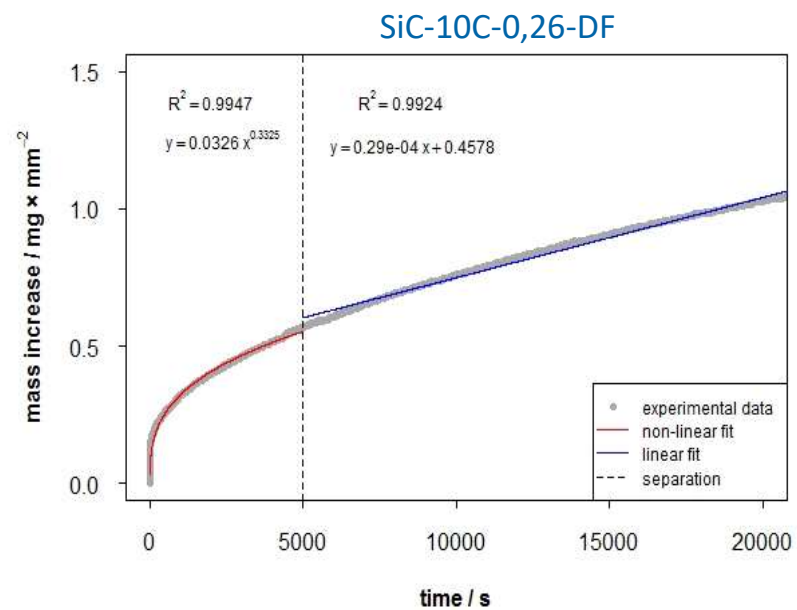
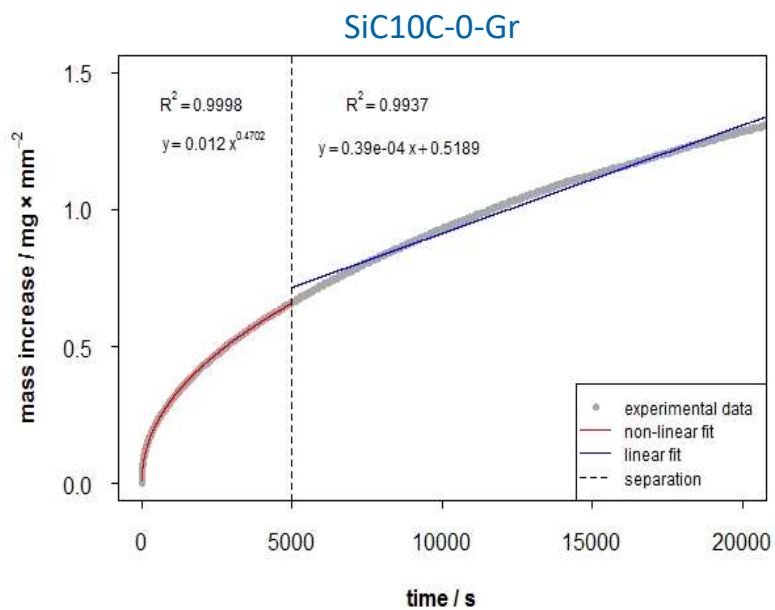
	Toluol	HLP 46
Dichte (g/cm ³)	0,867	0,879
Viskosität 20 °C (mPas)	3-4	110-120



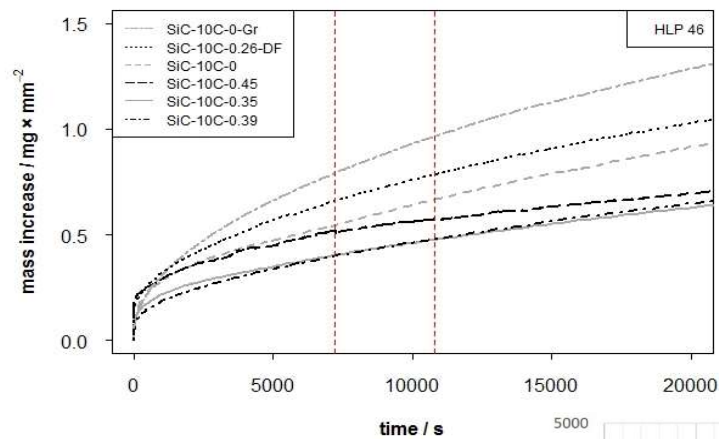


Designation	OP	Mass increase ($t_1=5000$ s)	Suction rate above the threshold of 5000 s	Median pore radius
	(%)	$\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2}$	$\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	nm
			$(\cdot 10^{-4})$	
SiC-10C-0-Gr	25.36	0.662	0.39	223.8
SiC-10C-0.26 DF	28.02	0.569	0.29	1167.4
SiC-10C-0	23.54	0.473	0.29	325.9
SiC-10C-0.45	22.35	0.447	0.15	1350.6
SiC-10C-0.35	21.89	0.348	0.18	591.5
SiC-10C-0.39	21.41	0.340	0.20	625.4

Tab.6 Ergebnisse der Kapillarsaugversuche mit SiC-10C Proben

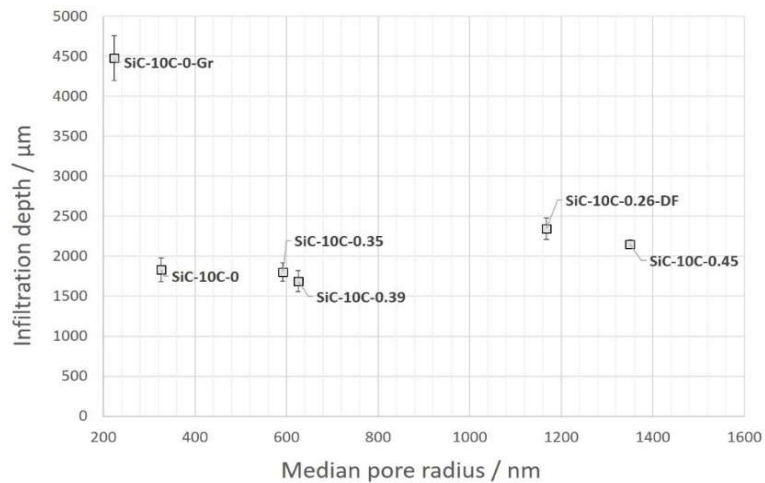


Kapillarsaugfähigkeit Korrelation mit HT Infiltration



Tab.7 Infiltrationstiefe und Mittlere Porenraduis der SiC-10C Proben

Designation	Infiltration depth	SD	Median pore radius
	μm		nm
SiC-10C-0-Gr	4478.67	279.56	223.8
SiC-10C-0	1829.44	151.11	325.9
SiC-10C-0.35	1801.11	113.56	591.5
SiC-10C-0.39	1687.89	129.51	625.4
SiC-10C-0.26-DF	2346.15	134.49	1167.4
SiC-10C-0.45	2149.50	53.18	1350.6





Zusammenfassung



- Oxid- und Kohlenstoffgebundene SiC-Gießmassen mit bis zu 10 Ma-% Rest-Kohlenstoff-Gehalt wurden entwickelt
- Erhöhung der Verkokungstemperatur sowie Erhöhung des Kohlenstoffanteils senken die Infiltration
- Kapillarsaugfähigkeit scheint dominantere Einflussgröße zu sein (benetzendes Schlackenverhalten) → Porengrößenverteilung ist entscheidend und nicht die offene Porosität
- Kapillarsaugverhalten bei RT konnte mithilfe einer Versuchsanlage bestimmt werden → Darstellung des Einflusses von Viskosität und offener Porosität
- Nach der Ansaugphase die von der offenen Porosität abhängig ist, stellt sich eine konstante Sauggeschwindigkeit ein die durch die mittlere Porengröße bestimmt wird
- Ergebnisse von RT-Saugversuchen können Aufschluss auf HT-Infiltration geben



Ausblick



- Übertragbarkeit auf unterschiedliche Feuerfestmaterialien
- Kapillare Saugversuche bis zur Masse-Konstanz

Weiterentwicklung der Versuchsanlage:

- Einhausung
- Optische Auswertung von Saugversuchen für bessere Vergleichbarkeit
- Simulation des Infiltrationsverhaltens bei ansteigender Temperatur
(Viskositätsänderung, z.B, Hydrauliköle 0 – 100 °C)



Referenzen



- [1] Y. S. Bagaiskov, G. P. Krukhmaleva, L. D. Kulakova, "Clay-graphite refractory crucibles containing variable amounts of silicon carbide." *Refract.* 1991 321. 32, 87–89 (1991).
- [2] C. Allaire, "New SiC-Graphite castable for molten metal transfer units." *Mater. Soc. Annu. Meet.*, 641–646 (2009).
- [3] J. E. Funk, D. R. Dinger, "Particle packing VI – applications of particle size distribution concepts." *Interceram*, 350–353 (1994). Schei, A. ; Tuset, J.K. K ; Tveit, H.: *Production of High Silicon Alloys*. Trondheim : Tapir Forlag (1998) — ISBN 82-519-1317-9
- [4] Ceccaroli, Bruno; Øvrelid, Eivind; Pizzini, Sergio; Binetti, Simona; Stein, Julsrud; Breneman, William C.; MORITA, K.; Buonassisi, Tonio; CECCAROLI, B. ; ØVRELID, E. ; PIZZINI, S. (eds.): *Solar Silicon Processes Technologies, Challenges and Opportunities* (2016) — ISBN 9781498742658
- [5] Brückner, Raimund ; Grimm, Daniel ; Kapoor, Jivan: *Inductively heated refractories and their applications* (1997)
- [6] Njobuenwu, D.O. ; Oboho, E.O. ; Gumus, R.H.: Determination of contact angle from contact area of liquid droplet spreading on solid substrate. In: *Leonardo Electronic Journal of Practictices and Technologies* (2007), No. 10, pp. 29–38
- [7] Heo, Seon-Hwa ; Lee, Kyuyong ; Chung, Yongsug: Reactive wetting phenomena of MgO–C refractories in contact with CaO–SiO₂ slag. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* vol. 22, Elsevier (2012), pp. s870–s875

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

tu-freiberg.de

 TU Bergakademie Freiberg  [bergakademie_freiberg](https://www.instagram.com/bergakademie_freiberg)  [TUBergakademie](https://twitter.com/TUBergakademie)  [TUBergakademie](https://www.youtube.com/TUBergakademie)



TU BERGAKADEMIE FREIBERG
Universitätskommunikation
Prüferstr. 2
09599 Freiberg
Tel. +49(0)3731 39-2711, -3461
kommunikation@zuv.tu-freiberg.de



**WELTOFFENE
HOCHSCHULEN**
GEGEN FREMDEN-
FEINDLICHKEIT



Europa fördert Sachsen.
EFRE
Europäischer Fonds für
regionale Entwicklung 