



Forschungs-
Gemeinschaft
Feuerfest e.V.



Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V.
An der Elisabethkirche 27 · 53113 Bonn · GERMANY

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V.
Name der Forschungsstelle

15328N
AiF-Vorhaben-Nr.

01.09.2007 – 31.08.2009
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.09.2007 – 31.08.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: **Einsatzmöglichkeit phosphatgebundener feuerfester Erzeugnisse
in Aluminium-Schmelzöfen**





**Forschungs-
Gemeinschaft
Feuerfest e.V.**



Dank

Das vorliegende Forschungsvorhaben wurde durch die Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V., Bonn im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung durchgeführt und aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) unter dem Aktenzeichen 15328 N gefördert, wofür wir danken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	4
Kurzfassung	5
1 Forschungsthema	6
2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	6
2.1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	6
2.2 Stand der Forschung	7
3 Forschungsziel	9
3.1 Ziel des Forschungsprojektes	9
3.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	9
4 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	9
4.1 Probenmaterial	9
4.2 Probenvorbehandlung	10
4.3 Durchgeführte Untersuchungen	10
4.3.1 Kaltdruckfestigkeiten (DIN-EN 1402-6)	11
4.3.2 Permanente Längenänderungen infolge der Vorbrandstufen	11
4.3.3 Rohdichte und Porosität (EN 993-1) und Porengrößenverteilung (DIN 66133)	11
4.3.4 Chemische Zusammensetzung (RFA , DIN EN ISO 12677)	11
4.3.5 Mineralogische Zusammensetzung (RBA)	11
4.3.6 Korrosionsprüfungen im Induktionsofen (CEN TS 15418)	11
4.3.7 Induktionsofen-Fingertests	11
4.3.8 Mineralogische Gefügeuntersuchungen	12
4.3.9 Zusammensetzung der Legierungen	12
5 Ergebnisse	13
5.1 Kaltdruckfestigkeiten (DIN-EN 1402-6)	13
5.2 Permanente Längenänderungen infolge der Vorbrandstufen	13
5.3 Rohdichte und Porosität (EN 993-1) und Porengrößenverteilung (DIN 66133)	14
5.4 Chemische Zusammensetzung mittels (RFA, DIN EN ISO 12677)	16
5.5 Mineralogische Zusammensetzung (RBA)	19
5.6 Korrosionsprüfungen im Induktionsofen	21
5.6.1 Induktionsofenprüfung(CEN TS 15418)	21
5.6.2 Induktionsofen-Fingertest	28
5.7 Mineralogische Gefügeuntersuchungen	34
5.7.1 Gefügeeigenschaften in Abhängigkeit von den Vorbrandbedingungen	34
5.7.2 Untersuchung der Beständigkeit der Phosphatbindung an Luft mittels REM	38
5.7.3 Untersuchung der Kontaktzonen zwischen Flüssigmetall und Feuerfestmaterial	38
5.7.4 Untersuchung der Infiltrationsmechanismen des flüssigen Metalls	47
5.8 Zusammensetzung der Legierungen	49

6	Zusammenfassende Diskussion	50
7	Literaturverzeichnis	53
Anhang		
A	Ergebnisse der RFA	A1
B	Ergebnisse der RBA	A2

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chemische Reaktionen im ternären System P_2O_3 , Al_2O_3 und H_2O	8
Abb. 2: Darstellung der Kaltdruckfestigkeiten	13
Abb. 3: Die Porengrößenverteilungen von A nach 800°C/200h und 1200°C/200h	15
Abb. 4: Die Porengrößenverteilungen von B nach 800°C/200h und 1200°C/200h	15
Abb. 5: Die Porengrößenverteilungen von C nach 800°C/200h und 1050°C/200h	16
Abb. 6: Die Porengrößenverteilungen von D nach 800°C/200h und 1200°C/200h	17
Abb. 7a-c: Gehalt der wichtigsten chemischen Komponenten der Erzeugnisse A-D	17
Abb. 7d-h: Gehalt der wichtigsten chemischen Komponenten der Erzeugnisse A-D	17
Abb. 8: Untersuchung des Abdampfverhaltens von Phosphat	18
Abb. 9: Induktionsofenprüfung von segmentförmigen Probekörpern	21
Abb. 10: A-800/10 und A-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungen	23
Abb. 11: B-800/10 und B-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungen	24
Abb. 12: C-800/10 und C-1050/200 (Segmente) gegen drei Legierungen	25
Abb. 13: D-800/10 und D-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungen	26
Abb. 14: Prüfanordnung des Induktionsofen-Fingertests	27
Abb. 15: Segmente des Erzeugnis A nach Induktionsofen-Fingertest	28
Abb. 16: Segmente des Erzeugnis D nach Induktionsofen-Fingertest	29
Abb. 17: Finger, geprüft in AlMg5Na unter Luft	30
Abb. 18: Finger, geprüft in AlMg5Na unter Brenneratmosphäre	30
Abb. 19: Finger, geprüft in, AlMg5 unter Brenneratmosphäre	30
Abb. 20: Finger, geprüft in, Al ₂ Cu ₂ unter Brenneratmosphäre	30
Abb. 21: Dünnschliffe der Prüfung mit AlMg5Na unter Luft	31
Abb. 22: Dünnschliffe der Prüfung mit AlMg5Na unter Brenneratmosphäre	31
Abb. 23: Dünnschliffe der Prüfung mit AlMg5 unter Brenneratmosphäre	32
Abb. 24: Dünnschliffe der Prüfung mit Al ₂ Cu ₂ unter Brenneratmosphäre	32
Abb. 25: Darstellung des Gefüges des Materials A in Abhängigkeit vom Vorbrand	34
Abb. 26: Darstellung des Gefüges des Materials B in Abhängigkeit vom Vorbrand	35
Abb. 27: Darstellung des Gefüges des Materials D in Abhängigkeit vom Vorbrand	36
Abb. 28: Darstellung des Gefüges des Materials C in Abhängigkeit vom Vorbrand	37
Abb. 29: Untersuchung der Beständigkeit der Phosphatbindung an Luft mittels REM	38
Abb. 30: REM-Abbildung der Kontaktzone A-1200°C/200h und A IMg5	39
Abb. 31: EDX-Elementverteilung in der Kontaktzone	40
Abb. 32: EDX-Elementverteilung in der Kontaktzone, Bauxit und Matrix	40
Abb. 33: Verdrängung von Aluminiumphosphat durch Magnesium	41
Abb. 34: Berechnung der Stabilität von AlPO ₄ bei Anwesenheit von Mg	41
Abb. 35: Berechnung der Stabilität von Mg ₃ P ₂ O ₈ in Abhängigkeit von log _{PO₂}	42
Abb. 36: Dampfdruck von Phosphoroxiden in Abhängigkeit von log _{PO₂}	42
Abb. 37: Kontaktzone von A-800°C/200h (Finger) gegen AlMg5 Na, Elementmapping	43
Abb. 38: Kontaktzone von B-800°C/10h gegen AlMg5	44
Abb. 39: Kontaktzone von B-1200°C/200h gegen AlMg5	44
Abb. 40: Kontaktzone von C-800°C/10h gegen AlMg5	44
Abb. 41: Kontaktzone von C-1050°C/200h gegen AlMg5	44
Abb. 42: Kontaktzone von C-1050°C/200h gegen AlMg5	44
Abb. 43: Kontaktzone von D-800°C/200h gegen AlMg5	45

Abb. 44: Kontaktzone von D-1200°C/10h gegen AlMg5	45
Abb. 45: Kontaktzone von A-800°C/10h gegen Al	46
Abb. 46: Kontaktzone von A-1200°C/200h gegen reines Aluminium	46
Abb. 47: Kontaktzone von A-800°C/10h gegen AlSi9Cu2	47
Abb. 48: Metallinfiltration in A-1200/200 (Finger) durch AlMg5Na	47
Abb. 49: Metallinfiltration in A-1200/200 durch AlMg5	48
Abb. 50a-d: Infiltration von AlMg5	49

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Permanente Längenänderung	13
Tab. 2: Rohdichten, offene Porositäten und Kennwerte der Porengrößenverteilungen	15
Tab. 3: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse, Bindephase	19
Tab. 4: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Material A unter Luft	23
Tab. 5: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Material B unter Luft	24
Tab. 6: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Material C unter Luft	25
Tab. 7: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Material D unter Luft	26
Tab. 8: Visuelle Beurteilung der im Induktionsofen-Fingertest geprüften Segmente	29
Tab. 9: Zusammensetzung der Aluminiumlegierungen	50

Kurzfassung

Phosphatgebundene ungeformte Erzeugnisse haben aufgrund kurzer Zustellzeiten, einer geringen Benetzbarkeit durch Aluminiumschmelzen und ihrer hohen mechanischen Erosionsbeständigkeit ein hohes Potential, die Vorteile ungeformter Zustellungen von Aluminium-Schmelzöfen gegenüber zeit- und kostenintensiven Zustellungen mit Steinen deutlich zu erhöhen. Zudem kann auf die Verwendung von umweltbedenklichen und temperaturempfindlichen Zuschlagstoffen wie Bariumsulfat und Kalziumfluorid, die in herkömmlichen, zementarmen Feuerbetonen die Aluminiumresistenz erhöhen, verzichtet werden, wenn sich phosphatgebundene Erzeugnisse als praxistauglich erweisen. Trotz der vielversprechenden Eigenschaften befinden sich diese Erzeugnisse in Aluminium-Schmelzöfen bisher nur als Reparaturmassen im Einsatz, wo sie sich gut bewähren. Darüber hinaus gibt es jedoch kaum Erfahrungen mit phosphatgebundenen ungeformten Erzeugnissen in Aluminium-Schmelzöfen.

Um das Anforderungsprofil und die erreichbare Verbesserung der Anlagenverfügbarkeit durch Verwendung phosphatgebundener ungeformter Erzeugnisse zur Zustellung von Aluminium-Schmelzöfen zu quantifizieren, wurden umfangreiche Prüfungen durchgeführt. Ihr Ziel ist es, sowohl die Eigenschaften der Phosphatbindung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit als auch die Korrosionsbeständigkeit dieser Erzeugnisse gegenüber drei verschiedenen geschmolzenen Aluminiumlegierungen in verschiedenen, praxisorientierten Atmosphären zu untersuchen.

Als Probenmaterial wurden insgesamt drei phosphatgebundene Erzeugnisse für die Untersuchungen zur Verfügung untersucht: Eine herkömmliche Reparaturmasse auf Bauxitbasis, eine Gießmasse auf Bauxitbasis und ein Modellwerkstoff auf Hibonitbasis. Die Erzeugnisse wurden von den Firmen von den Firmen Calderys Deutschland GmbH & Co. OHG, Refko Feuerfest GmbH und EKW GmbH zur Verfügung gestellt. Sie wurden 10 und 200 Stunden bei 800°C und 1200°C vorgebrannt, um die Einflüsse der Temperatur und einer längeren Betriebszeit zu simulieren. Die aufgrund der vier verschiedenen Vorbrandbedingungen verursachten Materialveränderungen wurden mittels chemischer und mineralogischer einschließlich mikroanalytischer Methoden untersucht und beschrieben. Die Korrosionsbeständigkeiten gegenüber den Aluminiumlegierungen wurden bewertet und die Korrosionsmechanismen auf der Basis mikroanalytischer Methoden ermittelt. Als Referenz zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeiten wurde parallel zu den phosphatgebundenen Erzeugnissen mit den gleichen Methoden ein herkömmlicher, zementarmer Feuerbeton mit den erwähnten aluminiumabweisenden Zuschlagstoffen untersucht. Aufgrund der durchgeführten Arbeiten konnten die Mechanismen der durch Wechselwirkung mit Aluminiumlegierungen verursachten Korrosion phosphatgebundener ungeformter Erzeugnisse beschrieben werden. Seitens des Gefügebauwerks erfüllen die bei 800°C vorgebrannten phosphatgebundenen Erzeugnisse die Voraussetzungen für eine gute Aluminiumresistenz. Dennoch ist die Korrosionsbeständigkeit des Referenzerzeugnisses nach 800°C höher als die der untersuchten phosphatgebundenen Erzeugnisse. Allerdings verschlechtern sich die Eigenschaften des Referenzerzeugnisses bereits nach einem Vorbrand bei 1050°C deutlich und treten hinter die Korrosionsbeständigkeit des bei 1200°C vorgebrannten, phosphatgebundenen, Hibonit-basierten Modellwerkstoffs zurück. Dieser Modellversatz ist daher ein Erfolg versprechendes Ausgangsmaterial zur Entwicklung phosphatgebundener, ungeformter Erzeugnisse, die zur Zustellung von Aluminium-Schmelzöfen geeignet sind. Auf dessen Basis und unter Berücksichtigung der in dem durchgeführten Projekt erkannten Korrosionsmechanismen können ungeformte Erzeugnisse mit den Vorteilen der Phosphatbindung zur Zustellung von Aluminium-Schmelzöfen entwickelt werden. Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

1 Forschungsthema

Einsatzmöglichkeit phosphatgebundener feuerfester Erzeugnisse in Aluminium-Schmelzöfen

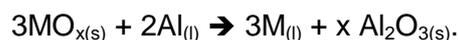
2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

2.1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Im Wettbewerb der feuerfesten Zustellungskonzepte nimmt die Verwendung ungeformter Erzeugnisse gegenüber konventionellen Steinen zu, da ihre einfache Handhabung bei der Zustellung von Industrieöfen einen erheblichen Zeitvorteil mit sich bringt [21, 33].

Deshalb werden heute Aluminium-Schmelzöfen zunehmend monolithisch zugestellt [10, 22, 26, 34, 39, 40, 42 und 43]. Zum Einsatz kommen hier hydraulisch abbindende, d.h. auf Calciumaluminat-Basis gebundene Feuerbetone.

Trotz der vergleichsweise niedrigen Einsatztemperaturen von ca. 800°C im Badbereich werden besondere Anforderungen an Zustellungen gestellt. Oxidische Komponenten der Feuerfesterzeugnisse können durch geschmolzenes, metallisches Aluminium nach der verallgemeinerten Reaktion reduziert werden:



Darin ist "M" ein Metall, welches eine geringere Affinität zu Sauerstoff besitzt als Aluminium [35 und 37]. Deshalb vermeidet man den Einsatz SiO₂-reicher Werkstoffe im Kontakt mit flüssigem Aluminium und verwendet üblicherweise Zustellungen auf Korund-Basis. Auch die Reduktion des Kalziums in Ca-reichen Calciumaluminaten der Zementkomponente (C12A7, CA) durch metallisches Aluminium unter Bildung von Al-reicheren Calciumaluminaten (CA2, CA6) und einer intermetallischen Phase Al_xCa (x=2;4) ist thermodynamisch möglich [35]. Daher ist es erstrebenswert, den Zementanteil möglichst niedrig zu halten, auch wenn die Bildung der intermetallischen Phasen bisher nicht als ein in der Praxis bedeutsamer Schadensmechanismus beschrieben wurde.

Der korrosive Verschleiß ist jedoch nicht nur auf die Reaktivität der eingesetzten Werkstoffe mit flüssigem Aluminium zurückzuführen. Er wird durch die Porosität des Feuerfestmaterials und durch das Infiltrationsvermögen der niedrig viskosen Aluminiumschmelzen verstärkt [28 und 36]. Die Infiltrationsneigung wird durch den Zusatz von BaSO₄ oder CaF₂ verzögert, welche die Benetzung der Feuerfesterzeugnisse durch geschmolzenes Aluminium verringern. Jedoch treten in Aluminiumöfen auch Temperaturen deutlich oberhalb 800°C auf: Im Einflussbereich der durch Erdgasbrenner beheizten Atmosphäre sowie durch die Wärmestrahlung der Brenner selbst kann sich die feuerfeste Auskleidung im Bereich des „Bellybandes“, d.h. in dem Bereich der Ofenwände, in dem der Füllstand mit flüssigem Aluminium variiert, deutlich über 800°C erreichen. Temperaturen bis über 1200°C sind in der betrieblichen Praxis möglich. Bei diesen hohen Temperaturen verlieren die Zusätze ihre Wirksamkeit, da sie sich durch Reaktionen mit Bestandteilen des Feuerfestmaterials zersetzen. Beispielsweise reagiert BaSO₄ mit der alumosilikatischen Matrix und es bildet sich der Bariumfeldspat Celsian, welcher erfahrungsgemäß nicht die infiltrationshemmende Wirkung des Sulfats besitzt.

Wie bereits erwähnt, verschafft der Einsatz von hydraulisch abbindenden Feuerfestmaterialien im Vergleich zu geformten Produkten dem Anlagenbetreiber durch

kürzere Zustellzeiten und daher deutlich verringerten Stillstandzeiten einen erheblichen Zeitvorteil und führt so zu einer höheren Produktivität des Betriebes.

Eine Verbesserung dieses Konzepts verspricht der Einsatz von chemisch gebundenen ungeformten feuerfesten Erzeugnissen auf Phosphat-Basis. Im Vergleich zu hydraulisch abbindenden Feuerbetonen ermöglichen phosphatgebundene Zustellungen relativ kurze Aufheizraten, da keine kritischen Entwässerungsreaktionen von Zementphasen auftreten. Die Reparaturzeiten von Anlagen werden dadurch deutlich reduziert. Ferner kann auf den Einsatz von BaSO_4 (Schwerspat) oder CaF_2 (Flußspat) verzichtet werden, da Phosphate - wie die Späte - abweisende Eigenschaften gegenüber flüssigem Aluminium besitzen [49]. Somit kann auf teure und umweltbedenkliche Zusätze verzichtet werden. Zudem erweisen sich phosphatgebundene Massen im Vergleich zu hydraulisch abbindenden Feuerbetonen als besonders abrasionsbeständig. Weiterhin besitzen Feuerfestmaterialien mit Phosphatbindung im Gegensatz zu hydraulischen Bindungstypen die Eigenschaft, beim Erhitzen auf die Einsatztemperatur keine Festigkeitsminima zu durchlaufen.

In Aluminium-Schmelzöfen finden bislang phosphatgebundene Massen lediglich als Reparaturmassen Verwendung, da sie u. a. eine innige Verbindung mit dem Dauerfutter der Anlagen eingehen. Man nimmt an, dass dies durch Phosphatmigration in das Dauerfutter hinein bewerkstelligt wird. Diese Wechselwirkung senkt deutlich die Neigung der Reparaturmassen, durch Abplatzen vorzeitig zu verschleifen.

Trotz der nachweislich guten Haltbarkeit der Reparaturmassen sind phosphatgebundene Erzeugnisse in Aluminium-Schmelzöfen im Bereich des Arbeitsfutters bisher nicht als Vollzustellung zum Einsatz gekommen. Die vorhandenen guten Erfahrungen stehen nämlich im Widerspruch zu thermochemischen Berechnungen, nach denen die Phosphat-Komponente durch Aluminium unter Bildung von Korund und Phosphoroxiden reduziert werden müsste. Die Praxis gibt hierzu aber keine konkreten Hinweise.

Viele Details hinsichtlich der Bindeeigenschaften sind noch unverstanden: Es liegen beispielsweise keine Informationen über den Einfluss der Atmosphäre auf die Beständigkeit der Bindung vor. In Aluminium-Schmelzöfen beobachtet man bisweilen, dass sich phosphatgebundene Feuerbetone unter Sauerstoffabschluss schwarz verfärben und ihre Festigkeit verlieren [35]. Die Verfärbung kann durch die Infiltration von Aluminium in das geschwächte Gefüge verursacht sein, grundlegende Untersuchungen hierzu gibt es aber nicht.

Trotz der guten Erfahrungen mit den Reparaturmassen wagt man bisher keine Vollzustellung von Aluminium-Schmelzöfen mit phosphatgebundenen Erzeugnissen, da der Informationsstand bezüglich ihres Verhaltens gegen Al-Schmelzen im Ganzen unzureichend ist.

2.2 Stand der Forschung

Nach Kingery [23] entsteht eine Phosphatbindung entweder durch chemische Reaktion von H_3PO_4 mit Oxiden oder ohne chemische Reaktion durch thermische Entwässerung und Bildung kondensierter Phosphate. Beide Reaktionen führen zu einer Ver kittung der feuerfesten Masse. Saure Oxide mit einem großen Ionenradius reagieren bei 20°C nicht oder nur langsam mit H_3PO_4 . Basische Oxide reagieren so schnell, dass keine Festigkeit der Masse entsteht. Das Optimum der Bindefestigkeit liegt bei schwach basischen oder amphoteren Kationen mit kleinem Ionenradius. In der Feuerfest-Industrie wird den Phosphatverbindungen mit dem bekanntermaßen amphoteren Aluminium eine besondere

Bedeutung beigemessen. Im reinen System lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit besonders gut steuern. Ferner bildet Al_2O_3 die refraktäre Grundlage vieler feuerfester Erzeugnisse.

Vertiefende Untersuchungen liegen für Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ von Yutina [48] mit dem Ergebnis vor, dass beide gleichermaßen mit Phosphorsäure reagieren, wobei sich zunächst $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ bildet. Heute kennt man etwa 50 Aluminiumphosphat-Verbindungen mit teilweise sehr komplexer Zusammensetzung. Zu den Aluminiumphosphaten führten O'Hara und Sheets 1972 [30] systematische kalorimetrische Untersuchungen durch. Die Abbildung 1 verweist auf die Komplexität der chemischen Reaktionen im Temperaturprofil.

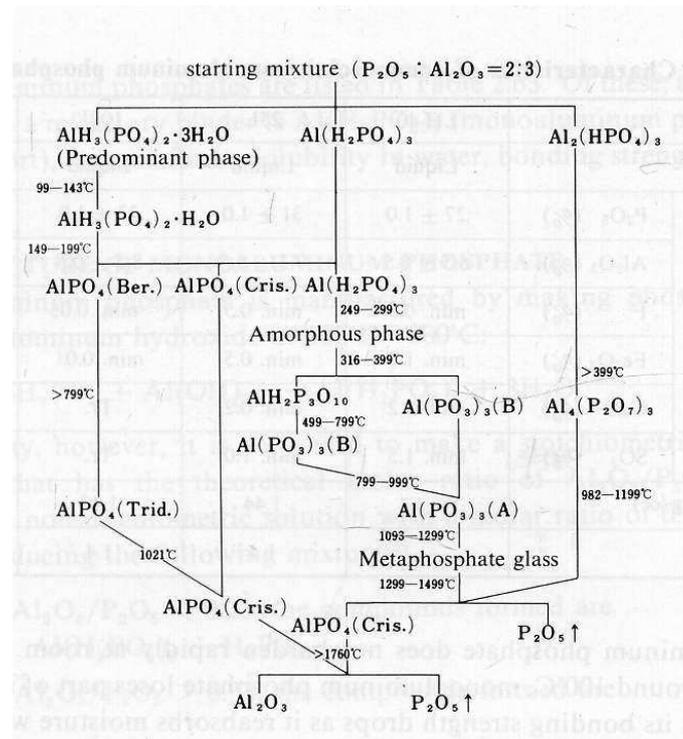


Abb. 1: Chemische Reaktionen im ternären System P_2O_5 , Al_2O_3 und H_2O im prograden Temperaturprofil, nach O'Hara und Sheets 1972 [30].

In chemisch nicht reinen Systemen, wie sie für feuerfeste Versätze typisch sind, wirkt sich die Tatsache erschwerend auf die Prognose des Reaktionsablaufes aus, dass die eingesetzten Phosphate nicht nur mit Al^{3+} reagieren, sondern mit weiteren Elementen, vorzugsweise mit Alkalien und Erdalkalien. Keramiken mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung reagieren daher oft völlig unterschiedlich mit dem Phosphat-Bindemittel. Die Alkali- und Erdalkaliphosphate haben zudem niedrige Schmelztemperaturen. Aus der Erfahrung heraus weiß man allerdings, dass hierdurch die Heißeigenschaften der Keramiken bis 1000°C nicht notwendigerweise negativ beeinflusst werden. Allerdings sind hierzu nur sehr lückenhafte Kenntnisse in der Literatur hinterlegt. Erwähnenswert ist die Arbeit von Suarez et al. [41], die einen modernen Einblick in das Abbindeverhalten von Al_2O_3 - ZrO_2 basierten Phosphat gebundenen feuerfesten Werkstoffen geben.

Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse aus der Praxis mit den vorliegenden theoretischen Erkenntnissen, so zeigt sich ein großes Anwendungspotential für Al-Phosphate, wenn es gelingt, die im Feuerbeton ablaufenden Vorgänge im Kontakt mit Aluminiumschmelzen ausreichend gut zu verstehen.

3 Forschungsziel

3.1 Ziel des Forschungsprojektes

Ziel des Forschungsprojekts ist es, erstmalig systematische Untersuchungen des Verschleißverhaltens phosphatgebundener Massen gegenüber geschmolzenem Aluminium sowie Aluminiumlegierungen und unter Berücksichtigung der gasförmigen Umgebung durchzuführen. Die größte Praxisnähe wird erreicht durch Prüfungen an Luft sowie einer H₂O-CO-CO₂-haltigen, sauerstoffarmen Atmosphäre, wie sie typisch ist für erdgasbeheizte Öfen. Die Korrosionsversuche werden durch intensive chemische und mineralogische Untersuchungen begleitet, welche die Verschleißmechanismen zuverlässig beschreiben und somit die Vorhersage des Einsatzverhaltens in der industriellen Anwendung ermöglichen.

Die Erkenntnisse lassen sich mit überschaubarem Aufwand auf andere Industriezweige übertragen, welche niedrig-viskose NE-Metalle wie Kupfer und Zink verarbeiten.

3.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Bis auf Arbeiten von Suarez et. al [41] liegen bis heute keine systematisierten, anwendungsnahen Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Monoaluminiumphosphat vor. Die verfügbaren Arbeiten gehen in der Regel vom reinen Stoffsystem (Al₂O₃/P₂O₅/H₂O) aus. Da aber Phosphate sehr reaktionsfreudig sind, geben die Untersuchungsergebnisse mit reinen Stoffsystemen das Reaktionsverhalten komplexer zusammengesetzter, phosphatgebundener feuerfester Zustellungen während des Einsatzes nicht hinreichend genau wieder.

Im Rahmen des Projekts wurde daher erstmalig eine systematische Untersuchungsreihe über das Korrosionsverhalten ungeformter feuerfester Erzeugnisse mit Phosphatbindung gegenüber flüssigem Aluminium und Aluminiumlegierungen durchgeführt.

Die Ergebnisse ermöglichen eine fundierte Risikoabschätzung hinsichtlich des Einsatzverhaltens phosphatgebundener Feuerbetone als Vollzustellung von Schmelzöfen in der Aluminiumindustrie.

4 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

4.1 Probenmaterial

Das in den Untersuchungen verwendete Probenmaterial wurde in enger Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss festgelegt und zur Verfügung gestellt. Neben drei phosphatgebundenen ungeformten Erzeugnissen wurde als Referenzmaterial eine handelsübliche, zementgebundene Gießmasse untersucht.

Erzeugnis A ist eine herkömmliche, phosphatgebundene Reparaturmasse auf Bauxitbasis, welche in der Praxis zur Ausbesserung des Verschleißfutters von Aluminium-Schmelzöfen eingesetzt wird. Da die technologischen Verarbeitungseigenschaften der Reparaturmasse nicht zur Vollzustellung eines Aluminium-Schmelzofens ausgelegt sind, wurde Erzeugnis B als phosphatgebundene, bauxitbasierte Gießmasse mit entsprechend angepassten Verarbeitungseigenschaften geprüft.

Die dritte phosphatgebundene Masse, Erzeugnis D, wurde im zweiten Projektjahr unter Berücksichtigung der im ersten Projektabschnitt an den Erzeugnissen A und B erreichten Ergebnisse als Hibonit-basierter Modellwerkstoff entwickelt und in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

Als Referenz zur vergleichenden Beurteilung der Beständigkeit der drei phosphatgebundenen Erzeugnisse dient das handelsübliche, BaSO₄-haltige Erzeugnis C auf Bauxitbasis, welches gegenwärtig in Aluminium-Schmelzöfen zum Einsatz kommt.

Die vier Erzeugnisse wurden von den Firmen durch Gießen der Massen in entsprechende Formen direkt als Prüfkörper hergestellt.

4.2 Probenvorbehandlung

Die phosphatgebundenen Proben wurden an der FGF in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss bei 800°C und 1200°C vorgebrannt. Die Vorbrennzeit ist abweichend von EN 1402 von 5 Stunden auf 10 bzw. 200 Stunden ausgedehnt worden. Dies trägt der allgemeinen Erfahrung Rechnung, dass sich das Einsatzverhalten sowohl phosphatgebundener als auch herkömmlicher, zementgebundener Massen mit der Zeit und der Temperatur verändern.

Das BaSO₄-haltige Referenz-Erzeugnis C wurde entsprechend seiner geringeren Temperaturbeständigkeit statt bei 1200°C nur bei 1050°C vorgebrannt.

Die Vorbrenntemperatur von 800°C simuliert die Temperaturbelastung im Badbereich. Hier liegen die Temperaturen in der betrieblichen Praxis zwischen 700 und 900°C, im Bellyband-Bereich und darüber wie erwähnt auch deutlich höher. Da die hohen Temperaturen irreversible Veränderungen besonders in der Matrix der Feuerfesterzeugnisse bewirken, kann sich das Korrosionsverhalten bei gleicher Prüftemperatur aber unterschiedlicher Vorbrandtemperatur stark unterscheiden.

4.3 Durchgeführte Untersuchungen

4.3.1 Kaltdruckfestigkeit in Abhängigkeit vom Vorbrand (DIN-EN 1402-6)

Für ihre industrielle Eignung müssen die Festigkeiten der feuerfesten Auskleidungen der Aluminium-Schmelzöfen relativ hoch sein, da sie insbesondere bei Reinigungsarbeiten und der Chargierung hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden. Kaltdruckfestigkeiten ungeformter Erzeugnisse über 100MPa nach Vorbrand bei der typischen Einsatztemperatur von 800°C sind heute möglich.

4.3.2 Permanente Längenänderungen in Abhängigkeit vom Vorbrand

Das Nachschwinde- oder Nachwachsverhalten der Materialien unter Temperaturbelastung ist für die Konstruktion von industriellen Aluminiumöfen ein entscheidender Parameter zur Vermeidung von unkontrollierter Rissbildung durch Sinterung oder von Abplatzungen durch übermäßige Dehnung. Als Ursache für ein Nachschwinden kommen in erster Linie Trocknungs- und Sinterprozesse in Frage. Ein Nachwachsen kann beispielsweise durch die Bildung neuer Phasen verursacht sein, welche ein größeres molares Volumen besitzen als die Edukte.

4.3.3 Rohdichte und Porosität (EN 993-1) und Porengrößenverteilung (DIN 66133)

Aufgrund der geringen Viskosität der Aluminiumschmelzen und ihr dadurch bedingtes hohes Infiltrationsvermögen ist ein möglichst dichtes Gefüge der feuerfesten Auskleidungen gefordert. Sowohl die Rohdichte als auch die Porositäten und die Porengrößenverteilungen geben daher Hinweise auf die Aluminiumresistenz. Häufig wird angegeben, dass ein mittlerer Porendurchmesser < 0,5-1µm die Aluminiuminfiltration behindert [35]. Die Rohdichten und Porositäten in Abhängigkeit von den Vorbrandbedingungen wurden über das Wasseraufnahmeverfahren bestimmt, die Porengrößenverteilungen mittels Quecksilber-

porosimetrie. Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie geben quantitative Auskunft über das Spektrum an Porengrößen und den Volumenanteil bestimmter Porengrößenintervalle. Für die Auswertung muss jedoch eine bestimmte Porenform zu Grunde gelegt werden, üblicherweise eine Zylinderform.

4.3.4 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels RFA (DIN EN ISO 12677)

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dient der Materialcharakterisierung bezüglich der chemischen Aluminiumresistenz. Von besonderem Interesse ist daher der Gehalt an von Aluminium reduzierbaren oxidischen Komponenten wie SiO_2 , Fe_2O_3 und TiO_2 . Der Gehalt an Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Mg, Ca) gibt Hinweise auf die Temperaturbeständigkeit der Phosphat-Bindephase, da Alkali- und Magnesiumphosphate bei niedrigeren Temperaturen schmelzen als Aluminiumphosphat.

Die Flüchtigkeit des Phosphatbinders bei erhöhter Temperatur ist von großer Bedeutung für die Langzeitbeständigkeit der Erzeugnisse in Aluminium-Schmelzöfen. Daher wurde das Abdampfverhalten der Phosphatbindung untersucht, indem der Phosphatgehalt von definierten, oberflächenreichen Probekörpern nach den vier verschiedenen Vorbrandstufen ermittelt wurde. Das für die chemischen Analysen verwendete Material waren 1cm breite Endstücke der für die Induktionsofenprüfungen vorgesehenen Segmente.

4.3.5 Mineralogische Zusammensetzung mittels RBA

Nach den Vorbränden wurden die kristallinen Bestandteile der vier Erzeugnisse mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) bestimmt. Die Ergebnisse geben Aufschluss über den kristallinen Phasenbestand von A-D in Abhängigkeit von den Vorbrandstufen. Prograde Phasenneubildungen sind vor allem in der feinkörnigen Matrix bzw. der Bindephase zu erwarten und haben so Einfluss auf wichtige Materialeigenschaften wie die Festigkeiten, die Porositäten und die Porengrößen.

4.3.6 Korrosionsprüfungen im Induktionsofen (CEN TS 15418)

Die Korrosionsprüfungen wurden in Übereinstimmung mit der im Jahre 2006 veröffentlichten CEN TS 15418 durchgeführt, welche unter maßgeblicher Beteiligung der FGF im CEN/TC 187 WG5 erarbeitet wurde. Mittels der Prüfungen wurde die Korrosionsbeständigkeit der wie beschrieben vorgebrannten Proben gegen drei grundsätzlich verschiedene Aluminiumlegierungen (Al, AlMg5, AlSi9Cu2) und deren typische Krätze im Induktionsofen bei 900°C und 8h Haltezeit festgestellt. Eine mit 1 30ppm Natrium angereicherte Variante der AlMg5-Legierung wurde in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss ebenfalls zur Prüfung verwendet und die Ergebnisse mit der natriumfreien AlMg5-Legierung verglichen. Natrium ist vor allem in primär erzeugtem Aluminium enthalten und kann zur verstärkten Korrosion führen.

4.3.7 Induktionsofen-Fingertests

Auf Anregung des Projektbegleitenden Ausschusses wurde im zweiten Projektjahr der Induktionsofen-Prüfstand dahingehend erweitert, dass Prüfungen auch unter intensiviert dynamischen Bedingungen durchgeführt werden können, um eine weitere Annäherung an die Praxis zu erreichen. Die Umsetzung erfolgte aus eigenen Mitteln der FGF. Die Ergänzung besteht aus einer pneumatischen Hubvorrichtung, mit deren Hilfe zusätzliche Prüfkörper (Finger) periodisch in das Metallbad eingetaucht und wieder herausgezogen werden (Abb. 14). In der erweiterten Versuchsanlage werden nun wie bisher aus dem Probematerial hergestellte Segmente geprüft sowie zusätzlich die bewegten Finger. Durch

das periodische Eintauchen der Finger verändert sich mit jedem Hub die Badhöhe der Aluminiumlegierung im Induktionsofentiegel. Dies bewirkt auch für die wie in den gewöhnlichen Induktionsofenprüfungen eingebauten Segmente eine verbesserte Simulation der in Aluminium-Schmelzöfen herrschenden Bedingungen mit variierender Badhöhe. In diesem Bereich besteht eine intensivierete korrosive Belastung, da durch den Wechsel zwischen Ein- und Auftauchen passivierende Oxidhäute auf dem Flüssigmetall ständig neu aufgebrochen werden. Ein Gehäuse aus feuerfester Keramik verhindert größere Wärmeverluste im Hubbereich der Finger. In das Gehäuse ist zudem ein Erdgasbrenner installiert, dessen Abgase eine Atmosphäre schaffen, welche der in erdgasbeheizten Aluminium-Schmelzöfen angenähert ist.

Die Prüfungen wurden mit der aggressiven AlMg5-Legierung durchgeführt sowie mit der an 130ppm Natrium angereicherten AlMg5-Legierung und mit der AlSi9Cu2-Legierung. Die Auswertung erfolgte durch visuelle Einstufung des makroskopisch erkennbaren Benetzungs- und Korrosionszustandes sowie durch mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen. Ziel dieser weiterführenden Untersuchungen war es, unter möglichst korrosiven, praxisrelevanten Bedingungen das Verhalten des phosphatgebundenen, Calciumhexaluminat-basierten Material D zu untersuchen. Zum Vergleich mit den normalen Induktionsofenprüfungen wurde zudem die phosphatgebundene Reparaturmasse A nach Vorbrand bei 800°C und 1200°C geprüft.

Die Prüfungen wurden unter Luft sowie unter einer für erdgasbeheizte Aluminiumschmelzöfen typischen, H₂O-CO₂-haltigen Atmosphäre mit vermindertem Sauerstoffanteil durchgeführt.

4.3.8 Mineralogische Gefügeuntersuchungen

Aus den unbeanspruchten sowie den im Induktionsofen geprüften Materialien (Segmente und Finger) wurden Dünnschliffe und Anschliffe für die mikroanalytischen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Analyse (EDX) präpariert. Sie dienen zur Untersuchung der vorbrandbedingten Gefügeveränderungen sowie zur Untersuchung der Wechselwirkungen der Erzeugnisse mit den verschiedenen Aluminiumlegierungen. Dazu gehört die Beschreibung der originalen Gefüge (Mineralphasen, Korngrößen in der Matrix und Kornbindung, Porengrößen und Porenform) nach den Vorbrandstufen sowie in den Reaktionszonen der Materialien im Kontaktbereich zur Metallschmelze. Diese Untersuchungen sind notwendig zur Beschreibung der Reaktionen zwischen den Aluminiumschmelzen mit den Bestandteilen des Feuerfestmaterials und zur Untersuchung der Metallinfiltration, welche im weiteren Verlauf zur Schwächung der Feuerfesterzeugnisse führen.

4.3.9 Zusammensetzung der Legierungen

Die Zusammensetzungen des in den Induktionsofenversuchen verwendeten Aluminiums und der Legierungen wurden vom Bereitsteller der Legierungen mittels Funkenspektrometrie analysiert um festzustellen, ob die feuerfesten Materialien das Metall kontaminieren oder ob die Metallzusammensetzung durch Abdampfen von Legierungsbestandteilen wie Magnesium verändert wurde.

5 Ergebnisse

5.1 Kaltdruckfestigkeiten

Die KDF-Werte sind in Abb. 2 dargestellt. Die höchsten Festigkeiten nach Vorbränden bis 1000°C besitzt das Refererzerzeugnis C. Nach der einsetzungstypischen Vorbrandtemperatur von 800°C liegt die KDF des Material C bei 200 MPa und somit sehr hoch. Die Festigkeiten der beiden phosphatgebundenen Bauxitmassen liegen bei 70MPa (Gießmasse B) bzw. bei 30 MPa (Reparaturmasse A). Das Modellerzeugnis D besitzt nach 800°C eine Festigkeit von 21 MPa.

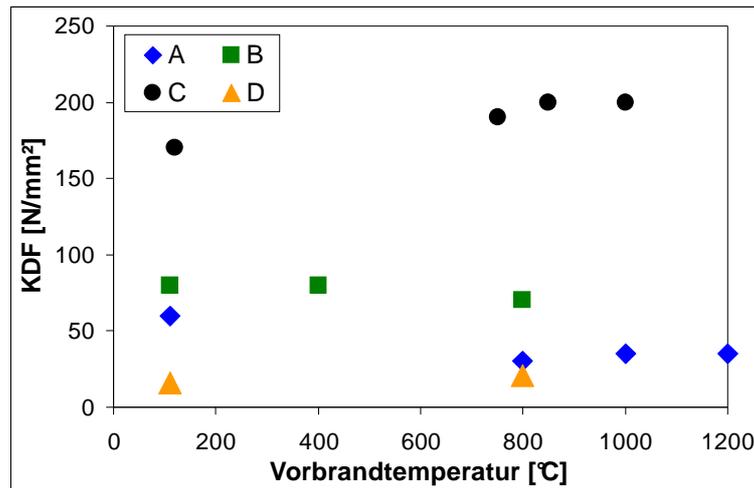


Abb. 2: Darstellung der Kaltdruckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Vorbrandtemperatur

5.2 Permanente Längenänderungen infolge der Vorbrandstufen

Die permanente Längenänderung der Materialien als Folge der Temperaturbehandlung wurde nach den Vorbränden an den segmentförmigen Probekörpern festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Permanente Längenänderung der Erzeugnisse

Probe	Längenänderung (%)	Probe	Längenänderung (%)
A-800-10	-0,2	C-800-10	-0,3
A-800-200	-0,4	C-800-200	-0,3
A-1200-10	-1,1	C-1050-10	-0,3
A-1200-200	-1,5	C-1050-200	0,0
B-800-10	-0,2	D-800/10	-0,1
B-800-200	-0,4	D-800/200	-0,1
B-1200-10	-1,2	D-1200/10	-0,2
B-1200-200	-1,2	D-1200/200	-0,4

Die beiden phosphatgebundenen Massen A und B zeigen ein ähnliches Schwindungsverhalten. Bei 800°C führt die lange Haltezeit bei beiden Erzeugnissen nur zu einer leichten Erhöhung der Schwindung. Eine deutliche erhöhte Schwindung wird nach 1200°C festgestellt, wobei die längere Haltezeit bei A wieder nur zu einer leichten Erhöhung der Schwindung führt, bei B gibt es keine Veränderung. Das phosphatgebundene Erzeugnis D zeigt demgegenüber eine deutlich verbesserte Formstabilität auch nach 1200°C/200h. Das

Referenzmaterial C ist bis 1050°C/10h nur eine leichte Schwindung. Nach 200h bei 1050°C wird diese durch ein leichtes Nachwachsen kompensiert.

5.3 Rohdichten, offene Porositäten und Kennwerte der Porengrößenverteilung

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Rohdichten der Erzeugnisse A und B steigen leicht mit Erhöhung der Vorbrandtemperatur auf 1200°C sowie während der langen Haltezeit von 200h bei 1200°C. Erzeugnis D zeigt diesen Trend auch, allerdings in geringerem Maß (Tab. 1). Die Rohdichte von Erzeugnis C verhält sich konstant.

Die nach EN 993-1 über die Wasseraufnahme ermittelten offenen Porositäten von A und B reduzieren sich mit steigenden Vorbrandbedingungen, bei B deutlicher als bei A. Material D zeigt nach EN993-1 einen gegenläufigen Trend, denn die Porositäten nach 1200°C liegen höher als nach 800°C.

Die während der Bestimmung der Porengrößenverteilungen über das eindringende Quecksilber ermittelten offenen Porositäten liegen grundsätzlich etwas niedriger als nach EN 993-1. Aufgrund der kleinen Probenmenge ist zudem mit einer erhöhten Streuung zu rechnen, weshalb die nach 993-1 ermittelten Werte zuverlässiger sind.

Tabelle 2: Rohdichten, offene Porositäten und Kennwerte der Porengrößenverteilungen

Probe	A-800/200	A-1200/10	A-1200/200	B-800/200	B-1200/10	B-1200/200
Rohdichte [g/cm ³] (EN 993-1)	2,75	2,80	2,83	2,66	2,75	2,83
offene Porosität, EN 993-1 [%]	21,9	21,3	21,2	22,7	21,2	19,6
offene Porosität, Hg-Meth. [%]	19,9	17,9	18,5	17,7	20,3	20,8
mittl. Porendurchmesser (µm)	0,38	3,12	9,87	0,46	8,15	21,23
50%-Methode	0,43	5,81	15,4	0,77	14,63	16,81

Probe	C-800/200	C-1050/200	D-800/200	D-1200-10	D-1200/200
Rohdichte [g/cm ³] (EN 993-1)	2,93	2,94	2,59	2,57	2,63
offene Porosität, EN 993-1 [%]	17,1	19,6	28,7	31,9	30,7
offene Porosität, Hg-Meth. [%]	13,9	12,4	25,1	26,8	27,9
mittl. Porendurchmesser (µm)	2,13	3,79	0,68	0,82	0,82
50%-Methode	2,09	3,33	0,6	0,75	0,79

Sehr eindeutig ist der Einfluss der Brenntemperaturen und der Haltezeiten bei der Betrachtung der Porengrößenverteilungen. Der mittlere Porendurchmesser wird angegeben für das Maximum der Verteilungskurve. Der Wert für die 50%-Methode gibt die Porengröße an, bei der die Hälfte des insgesamt in die Poren eingedrungenen Quecksilbers erreicht ist, d.h. die Hälfte der nach dieser Methode ermittelten offenen Porosität. Für A steigt der mittlere Porendurchmesser von 0,38µm nach 800°C/200h auf 3,12µm bei 1200°C/10h und dann weiter auf 9,87µm nach 200h bei der hohen Temperatur. Bei B verschiebt sich der mittlere Porendurchmesser nach den gleichen Vorbrandstufen von 0,46µm auf 8,15 und 21,2µm. Im Gegensatz dazu bleibt der mittlere Porendurchmesser des Modellmaterials D während der gleichen Vorbrandstufen nahezu konstant. Auch innerhalb der langen Haltezeit von 200h bei 1200°C verändert sich die Porengrößenverteilung von D nicht signifikant. Das Referenzmaterial C erfährt eine geringfügige Vergrößerung des mittleren Porenradius von 2,13µm (800°C/200h) auf 3,79µm (1050°C/200h). Die nach der 50%-Methode ermittelten Werte zeigen die gleichen Tendenzen.

In den Abbildungen 3-6 sind die ermittelten Porengrößen-Verteilungskurven dargestellt, die Auskunft geben über das Spektrum der Porengrößen in den Erzeugnissen. So wird beispielsweise deutlich, wie groß der Volumenanteil an Poren ist, die über dem in der Literatur für die Aluminiuminfiltration angegebenen kritischen Wert von 1µm liegen.

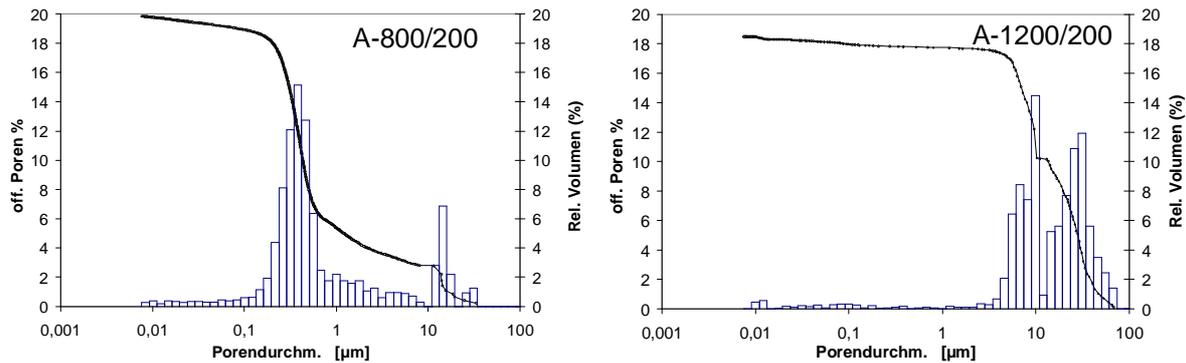


Abb. 3: Die Porengrößenverteilungen von A nach 800°C/200h und 1200°C/200h

In Abb. 3 sind die Histogramme für A dargestellt. In ihnen lässt sich ablesen, dass nach 200°C/200h etwa 75% der offenen Porosität von Poren $<1\mu\text{m}$ gebildet wird und dass ein zweites, kleineres Maximum bei etwa $15\mu\text{m}$ auftritt. Nach 1200°C/200h sind nahezu alle offenen Poren größer als $4\mu\text{m}$.

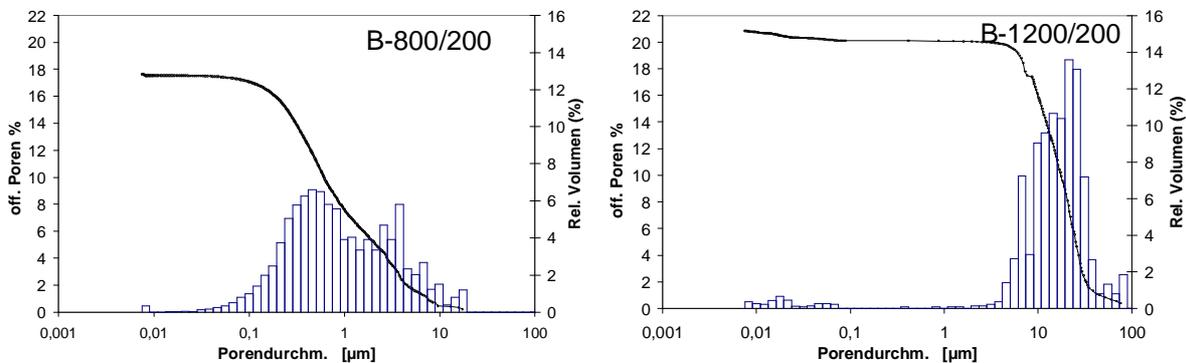


Abb. 4: Die Porengrößenverteilungen von B nach 800°C/200h und 1200°C/200h

Im Vergleich zu Erzeugnis A ist die Porengrößenverteilungskurve von B-800°C/200h (Abb. 4) deutlich breiter als von A-800°C/200h und nur etwa 55% der offenen Porosität verteilt sich auf Poren $<1\mu\text{m}$. Nach 1200°C/200h verschiebt sich die Porengrößenverteilungskurve noch weiter in Richtung größerer Poren als Material A.

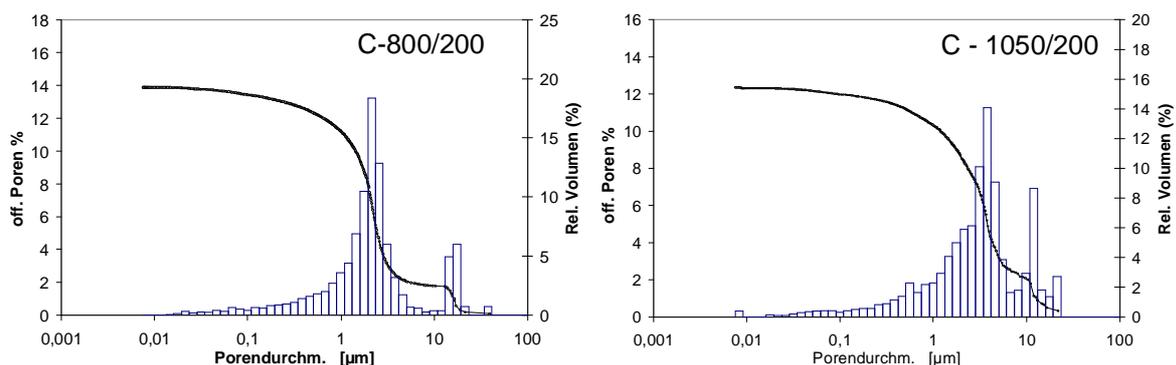


Abb. 5: Die Porengrößenverteilungen von C nach 800°C/200h und 1050°C/200h

In Material C (Abb. 5) liegt das Maximum der Porengrößenverteilung nach 800°C/200h bei etwa $2\mu\text{m}$ und etwa 80% der offenen Poren sind größer als $1\mu\text{m}$ (Abb. 5). Nach 1050°C/200h verbreitert sich das Spektrum und sein Maximum verschiebt sich leicht in Richtung größere Poren. Allerdings bleibt der Anteil an offenen Poren $<1\mu\text{m}$ trotzdem bei etwa 20% und der Anteil an offenen Poren über $10\mu\text{m}$ nimmt nicht zu. Hinsichtlich der

Aluminiuminfiltration muss berücksichtigt werden, dass Erzeugnis C Bariumsulfat und Kalziumfluorid enthält, welche die Infiltration von Aluminium behindern. Der Einfluss der Porengrößen auf die Aluminiuminfiltration kann daher geringer sein als bei A und B.

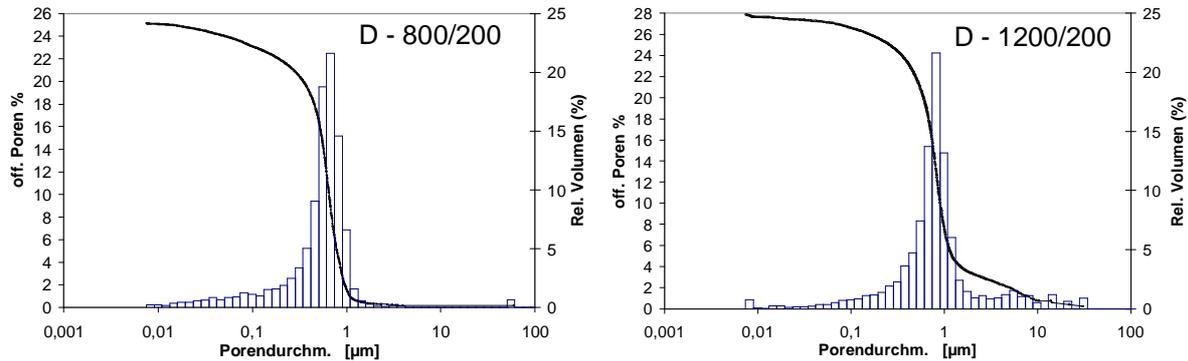


Abb. 6: Die Porengrößenverteilungen von D nach 800°C/200h und 1200°C/200h

Die Porengrößenverteilungskurven des Modellversatzes D (Abb. 6) zeigen, dass die offenen Poren deutlich temperaturstabiler sind als A, B und C. Nach 800°C sind fast alle offenen Poren <1µm. Nach dem 200-Stunden-Vorbrand verschiebt sich die Verteilungskurve nur leicht in Richtung größere Porendurchmesser. Lediglich etwa 25% des Porenvolumens verteilt sich dann auf offene Poren >1µm.

5.4 Ermittlung der chemischen Zusammensetzung mittels RFA (DIN EN ISO 12677)

Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse festgestellten chemischen Zusammensetzungen der Erzeugnisse A-D sind in den Diagrammen der Abb. 7 a-f zusammengefasst, die Wertetabellen befinden sich im Anhang. Die ermittelten Zusammensetzungen spiegeln die Unterschiede der Materialien bezüglich der verwendeten Rohstoffe und Bindesysteme wieder. So ist Al_2O_3 in allen vier Erzeugnissen mit über 80 Gew.-% der Hauptbestandteil (Abb. 7a), bedingt durch den Einsatz der Grundstoffe Bauxit, Korund oder Hibonit.

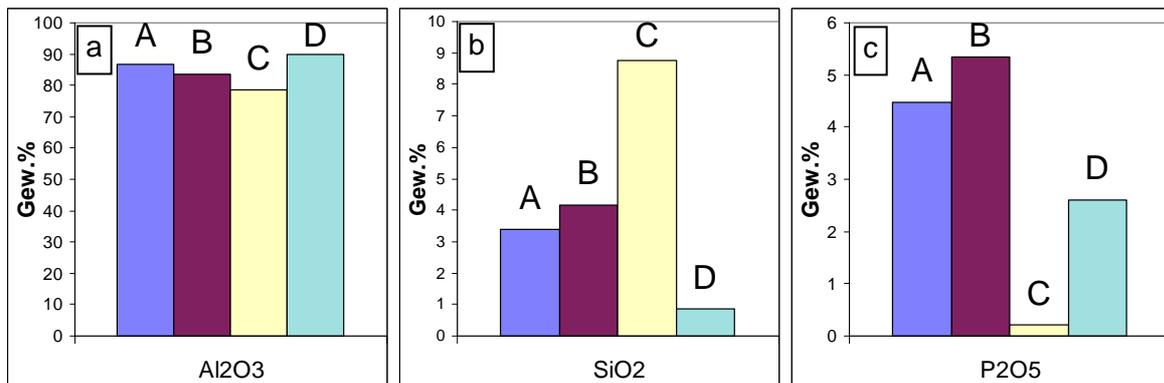


Abb. 7a-c: Gehalt der wichtigsten chemischen Komponenten der Erzeugnisse A-D

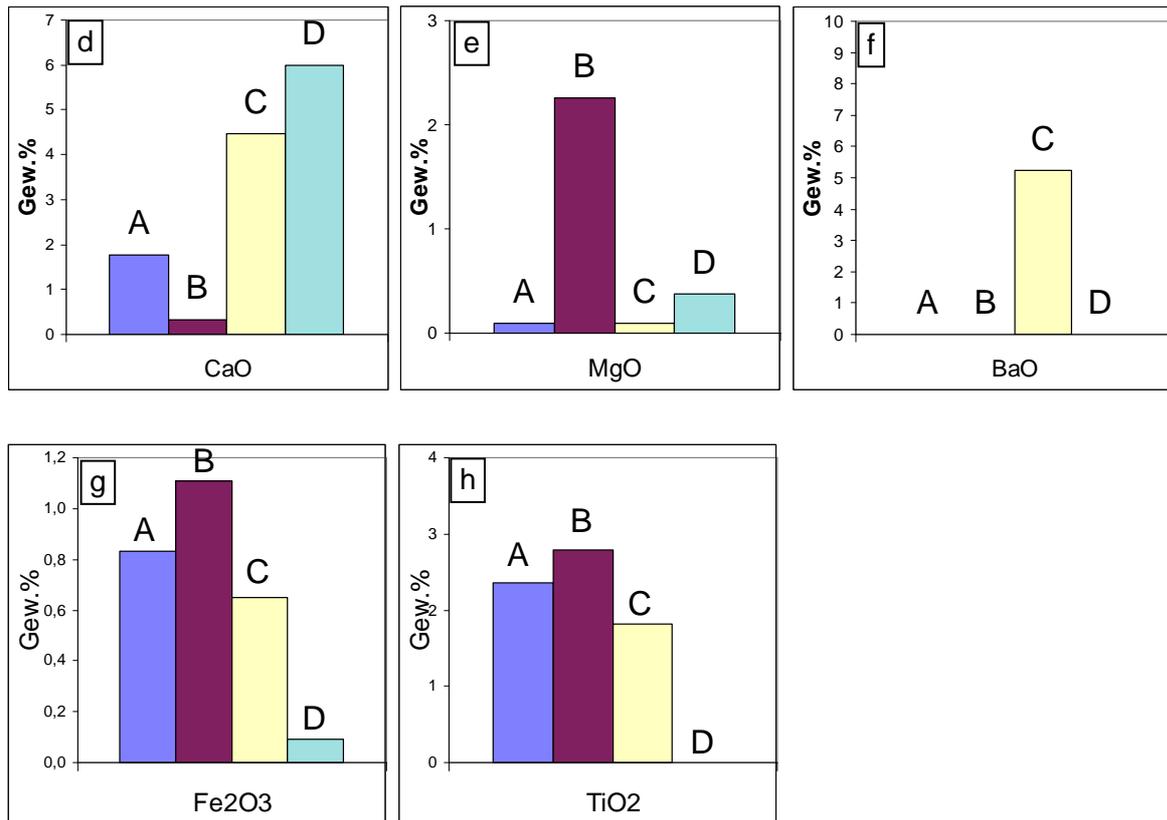


Abb. 7d-h: Gehalt der wichtigsten chemischen Komponenten der Erzeugnisse A-D

Der SiO₂-Anteil der Proben A (3,4 Gew.-%), B (4,2 Gew.-%) und C (8,8 Gew.-%) ist im Zuschlagstoff Bauxit enthalten sowie, insbesondere in C, auch Bestandteil der Bindephase. Material D enthält lediglich etwa 0,5 Gew.-% SiO₂, da das Material keinen Bauxit enthält und die Bindephase kaum SiO₂ enthält (Abb. 7b).

Der Gehalt an P₂O₅ der Materialien A (4,5 Gew.-%) und B (5,0 Gew.-%) ist vergleichbar hoch. Material D enthält mit 2,3 Gew.-% P₂O₅ deutlich weniger Phosphat als A und B, das Referzerzeugnis C ist praktisch phosphatfrei (Abb. 7c).

Der CaO-Gehalt ist in A mit 1,8 Gew.-% deutlich höher als in B (0,3 Gew.-%, Abb. 7d), da in der Bindephase von A neben Phosphat auch ein Zementanteil enthalten ist. Während C ebenfalls Zement in der Bindephase enthält und insgesamt 4,7 Gew.-% CaO enthält, ist der CaO-Gehalt in Material D von 6 Gew.-% an den Zuschlagstoff Calciumhexaluminat (=Hibonit, CA6) gebunden.

Ein weiterer chemischer Unterschied zwischen A und B ist der MgO-Gehalt in B (Abb. 7e). Er liegt bei 2,3 Gew.-% und wurde zur Steuerung des Abbindeverhaltens dieser phosphatgebundenen Gießmasse zugegeben (Abb. 7-e). MgO reagiert als basisches Oxid besonders gut mit Phosphorsäure [23]. Während das Referzerzeugnis C ebenso wie A fast MgO-frei ist, ist in D 0,3 Gew.-% MgO enthalten, welches ebenfalls zur Steuerung des Abbindeverhaltens dient.

BaO ist lediglich in C enthalten und stammt aus dem zugesetzten Bariumsulfat (Abb. 7f).

Die Erzeugnisse A, B und C enthalten Fe₂O₃ und TiO₂, welche über den Rohstoff Bauxit mit eingebracht werden. Die Gehalte hängen von der Reinheit und der Menge des eingesetzten Bauxits ab. B enthält mit 1,1 Gew.-% Fe₂O₃ und 2,8 Gew.-% TiO₂ nur etwas mehr von diesen

Komponenten als A und C. Aufgrund der verwendeten Rohstoffe Hibonit und Korund sind die Fe_2O_3 - und TiO_2 -Gehalte in D vernachlässigbar.

Die Ermittlung des Phosphatgehalts im Anschluss an die vier verschiedenen Vorbrandstufen an Probekörpern mit viel Oberfläche ergab keinen signifikanten Phosphatverlust (Abb. 8). In A ist der Phosphatgehalt nach allen vier Vorbrandbedingungen nahezu konstant. In B liegt er nach Bränden bei 1200°C zwar um etwa 0,5Gew.-% niedriger als bei 800°C, allerdings deuten weitere Differenzen in der chemischen Zusammensetzung eher auf Inhomogenitäten im Probenmaterial als auf ein Abdampfen von Phosphat. Beispielsweise ändert sich der SiO_2 -Gehalt in ähnlicher Größenordnung (siehe Tabellen im Anhang S. A1).

Auch in Material D sind Inhomogenitäten des Materials für die ermittelten Unterschiede im Phosphatgehalt eher verantwortlich als ein Abdampfen von Phosphat. Gegen ein Abdampfen von Phosphat spricht zudem, dass sich dessen Gehalte nicht während der langen Haltezeit bei 1200°C reduzieren. Auch die mikroanalytischen Untersuchungen geben keinen Hinweis auf ein Abdampfen der Phosphatbindung (siehe S. 39).

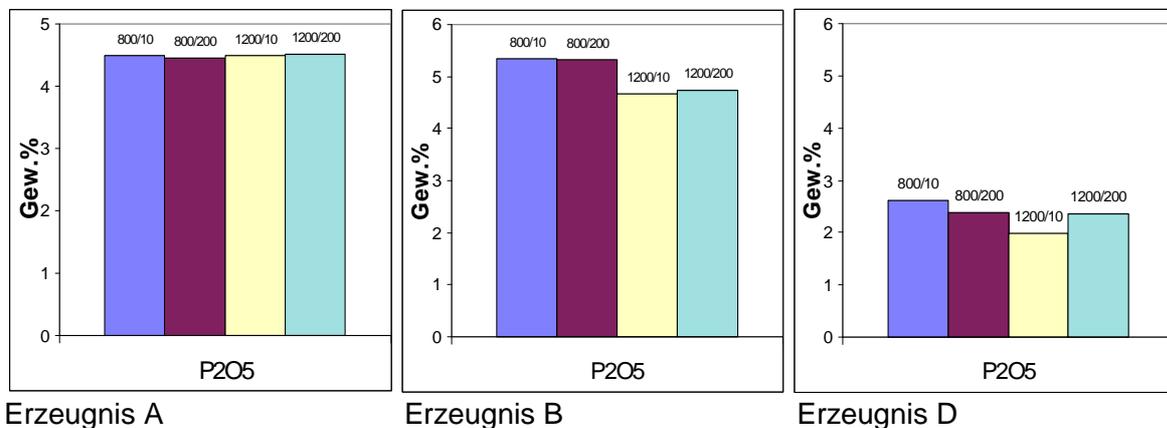


Abb. 8: Untersuchung des Abdampfverhaltens von Phosphat

5.5 Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung mittels RBA

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen sind in Tabelle 3 zusammengefasst, die einzelnen Röntgenbeugungsdiagramme befinden sich im Anhang ab S. A2. Es zeigt sich, dass der Nachweis der Phosphatphasen in einigen Fällen schwierig ist, da eine Vielzahl von Reflexen verschiedener kristalliner Phasen zu Peaküberlagerungen führen. Dies betrifft insbesondere den Nachweis der AlPO_4 -Phase Berilit, deren stärkster Peak sich sowohl mit Rutil überlagert, welcher in den Bauxit enthaltenden Materialien enthalten ist, als auch mit dem Calciumhexaluminat in D. Die übrigen, schwächeren Peaks überlagern sich ebenfalls oder verschwinden schon im Untergrund. In Tabelle 3 ist den Phasen mit unsicherem Nachweis ein „?“ vorausgestellt. Zusätzlich zu den in der Tabelle 3 angegebenen Mineralphasen enthalten A-D folgende kristalline Bestandteile, die in den zugesetzten, grob- bis feinkörnigen Aggregatzuschlägen (Bauxit, Korund, Hibonit) enthalten sind:

- A: Korund, β -Korund (nur nach 800°C), Mullit, Rutil, Aluminiumtitanat
- B: Korund, β -Korund (nur nach 800°C), Mullit, Rutil, Aluminiumtitanat
- C: Korund, β -Korund (nur nach 800°C), Mullit, Rutil, Aluminiumtitanat
- D: Calciumhexaluminat (Hibonit), Korund, β -Korund (nach 800°C und 1200°C)

Material A enthält nach dem Brand bei 800°C/10h die Aluminiumphosphate AlPO_4 (orthorhombisch-basiszentriert) sowie Aluminiummetaphosphat $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Außerdem ist

Calzium-Aluminium-Phosphat $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ gerade noch nachweisbar. Der Gehalt an $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ reduziert sich während der 200h-Haltezeit bei 800°C , nach den Bränden bei 1200°C ist das Aluminiummetaphosphat jedoch nicht mehr nachweisbar. Dafür intensivieren sich die Reflexe des orthorhombischen Aluminiumphosphats und die des Calzium-Aluminium-Phosphats.

Material B unterscheidet sich mineralogisch von Material A insbesondere durch seinen Gehalt an Magnesiumphosphaten in der Bindematrix. Nach Vorbrand $800^\circ\text{C}/10\text{h}$ ist Magnesiumdiphosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ deutlich nachweisbar, außerdem auch $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Farringtonit). Nach dem Vorbrand bei $800^\circ\text{C}/200\text{h}$ intensivieren sich die Röntgenreflexe von Farringtonit gegenüber dem Diphosphat. Nach den Bränden bei 1200°C ist von den Magnesiumphosphaten nur noch Farringtonit nachweisbar. Zusätzlich sind in B auch Aluminiumphosphate enthalten: Nach den Bränden bei 800°C wird die Tridymitform von AlPO_4 nachgewiesen, nach 1200°C die orthorhombische Form. Die Existenz von Berlinit kann aufgrund der beschriebenen Überlagerungen nicht sicher belegt werden.

In Material C werden nach den Bränden bei 800°C als kristalline Bestandteile der Bindephase die Calziumaluminat CA und CA2 nachgewiesen sowie Quarz (SiO_2) (Tab. 3). Zudem wurden die Anti-Infiltrationszusätze Bariumsulfat und Calziumfluorid nachgewiesen. Aufgrund von Überlagerungen ist der Nachweis von Calziumaluminiumfluorid, Anorthit und Anhydrit etwas unsicher. Anhydrit und Anorthit wurden allerdings mittels REM/EDX eindeutig identifiziert. Bei 800°C ändert sich mit der Dauer des Vorbrandes von 200h nichts am Röntgenspektrum. Mit der Vorbrandtemperatur von 1050°C tritt als neue Phase der Barium-Feldspat Celsian hinzu. Der Gehalt an Bariumsulfat nimmt deutlich ab und Quarz sowie Calziumaluminat lassen sich nach 1050°C nicht mehr sicher nachweisen.

In D lässt sich nach 800°C Aluminiumphosphat AlPO_4 nachweisen. Es liegt nach 10h Haltezeit in der kubisch flächenzentrierten Struktur vor, nach 200h in der Tridymitstruktur. Nach 1200°C lässt sich in D Whitlockit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nachweisen, wobei dessen Beugungsdiagramm fast identisch ist zu $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$, so dass die Unterscheidung dieser Phosphatphasen nicht ganz sicher ist.

Tabelle 3: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse, Phasen des Bindesystems

Material	Vorbrand $800^\circ\text{C} / 10\text{h}$	Vorbrand $800^\circ\text{C} / 200\text{h}$
A	+ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) + $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ Aluminiummetaphosphat + $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Calzium-Aluminium-Phosphat ? AlPO_4 Berlinit	+ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) (+) $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ Aluminiummetaphosphat + $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Calzium-Aluminium-Phosphat ? AlPO_4 Berlinit
A	Vorbrand $1200^\circ\text{C} / 10\text{h}$	Vorbrand $1200^\circ\text{C} / 200\text{h}$
	+++ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) +(+) $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Calzium-Aluminium-Phosphat ? AlPO_4 Berlinit	+++ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) ++ $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Calzium-Aluminium-Phosphat ? AlPO_4 Berlinit
B	Vorbrand $800^\circ\text{C} / 10\text{h}$	Vorbrand $800^\circ\text{C} / 200\text{h}$
	+ AlPO_4 (Tridymitstruktur) + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Magnesiumdiphosphat + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ Magnesiumphosphat Farringtonit ? AlPO_4 Berlinit 76-0232	+ AlPO_4 (Tridymitstruktur) + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ Magnesiumphosphat Farringtonit + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Magnesiumdiphosphat 75-1055 ? AlPO_4 Berlinit 76-0232
B	Vorbrand $1200^\circ\text{C} / 10\text{h}$	Vorbrand $1200^\circ\text{C} / 200\text{h}$
	+++ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ Magnesiumphosphat Farringtonit	++ AlPO_4 (rhombisch basiszentriert) + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ Magnesiumphosphat Farringtonit

	? AlPO_4 Berlinit	? AlPO_4 Berlinit
C	Vorbrand 800°C / 10h	Vorbrand 800°C / 200h
	++ BaSO_4 Baryt ++ CaF_2 Fluorit + CaAl_2O_4 Calziumaluminat + CaAl_4O_7 Grossit + SiO_2 Quarz ? CaSO_4 Anhydrit ? CaAlF_5 α -Calziumaluminiumfluorid ? $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit	++ BaSO_4 Baryt ++ CaF_2 Fluorit + CaAl_2O_4 Calziumaluminat + SiO_2 Quarz ? CaSO_4 Anhydrit ? CaAl_4O_7 Grossit ? CaAlF_5 α -Calziumaluminiumfluorid ? $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit
C	Vorbrand 1050°C / 10h	Vorbrand 1050°C / 200h
	+ BaSO_4 Baryt ++ CaF_2 Fluorit + $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit +++ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Celsian ? CaSO_4 Anhydrit	+ BaSO_4 Baryt ++ CaF_2 Fluorit + $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit +++ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Celsian + CaSO_4 Anhydrit
D	Vorbrand 800°C / 10h	Vorbrand 800°C / 200h
	+ AlPO_4 (kub. flächenzentriert) 31-0028 ? AlPO_4 (Tridymitstruktur) 20-0045 ? $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Calziumdiphosphat 17-0499 ? $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Calziumdiphosphat 03-0429 ? AlPO_4 Berlinit	+ AlPO_4 (Tridymitstruktur) 20-0045 ? AlPO_4 (kub. flächenzentriert) 31-0028 ? $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Calziumdiphosphat 09-0348 ? CaP_2O_6 Calziumdiphosphat 11-0039 ? AlPO_4 Berlinit 76-0232
D	Vorbrand 1200°C / 10h	Vorbrand 1200°C / 200h
	+ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Whitlockit 02-0786 ? $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Ca-Aluminium-Phosphat 48-1192 ? AlPO_4 -22 Aluminiumphosphat 47-0566 ? AlPO_4 -33 Aluminiumphosphat 47-0712 ? AlPO_4 Berlinit	+ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Whitlockit 02-0786 ? $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Ca-Aluminium-Phosphat 48-1192 ? AlPO_4 Aluminiumphosphat 41-0566 ? AlPO_4 -5 Aluminiumphosphat 44-0044 ? AlPO_4 -25 Aluminiumphosphat 41-0712 ? AlPO_4 Berlinit

Die „+“-Zeichen deuten auf die Intensität der Röntgenreflexe, geben aber keinen Hinweis auf den quantitativen Gehalt der Mineralphasen: Ein „?“ besagt, dass der Nachweis aufgrund von Peaküberlagerungen unsicher ist.

5.6 Korrosionsprüfungen im Induktionsofen

5.6.1 Induktionsofenprüfung (CEN TS 15418)

Im Projektverlauf wurden zunächst Induktionsofen-Korrosionsversuche mit den Materialien A-D unter Luft durchgeführt (Abb. 9). Die Prüfkörper unterscheiden sich in ihren Prüfparametern (4 Materialien, 4 Vorbrandbedingungen, 3 Legierungen). Daraus ergeben sich 48 Prüfbedingungen.

Nach 8 Stunden wurden diese Versuche jeweils beendet und das flüssige Metall ausgegossen. Bei der Abkühlung bildete das an den Segmenten anhaftende erstarrte Metall eine dünne Innenauskleidung in Form einer 8-kantigen Hohlform mit einem Boden. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur konnten die außen an der Hohlform mehr oder weniger fest anhaftenden Segmente entnommen werden. Dabei wurden große Unterschiede bezüglich der Intensität deutlich, mit der die einzelnen Segmente in Abhängigkeit des Materials und des Vorbrandes an der Hohlform aus erstarrtem Restmetall anhaften. Ausbrüche entstanden dann, wenn erstarrtes Metall so intensiv anhaftete, dass es während des Auseinandernehmens zu Ausbrüchen kam.



Abb. 9: Induktionsofenprüfung von segmentförmigen Probekörpern unter Luft bei 900°C. Die Prüfdauer beträgt 8 Stunden.

Anhand der beobachteten Unterschiede im Benetzungsverhalten der verschiedenen Aluminiumlegierungen auf den Prüfsegmenten in Abhängigkeit von den Vorbrandbedingungen lassen sich bereits wesentliche Hinweise auf die Wechselwirkungstendenz in der Praxis ableiten. In den Abbildungen 10-13 sind die geprüften Segmente mit der niedrigsten Vorbrandbelastung denen mit der höchsten Vorbrandbelastung für alle drei Legierungszusammensetzungen gegenübergestellt. So wird deutlich und vergleichbar, wie intensiv die Segmente der untersuchten Materialien im Kontaktbereich zum flüssigen Metall und der Krätze in Abhängigkeit von der Vorbrandtemperatur und der Vorbranddauer geschädigt wurden.

Unterhalb der Abbildungen 10-13 befindet sich jeweils eine Tabelle (Tabellen 4-7) mit der visuellen Beurteilung der Schädigungsintensitäten aller geprüften Segmente.

Zur Bewertung der Oberflächenschädigung wurden ausgebrochene und behaftete Flächenanteile gleichwertig als beschädigte Oberfläche zusammengefasst. Ein intensives Anhaften bedeutet, dass in der betrieblichen Praxis Verschleiß während der mit schwerem Werkzeug durchgeführten mechanischen Entfernung anhaftender Aluminiumkrätze auftreten kann.

In Abb. 10 sind die Segmente 800°C/10h und 1200°C/2 00h des Erzeugnisses A dargestellt, nachdem sie gegen die drei verschiedenen Legierungen geprüft wurden. Die Kontaktfläche des gegen reines Aluminium geprüften Segments 800°C/10h ist sehr gut erhalten und praktisch frei von Anhaftungen und Ausbrüchen. Die Kontaktfläche des bei 1200°C/200h vorgebrannten Segments ist hingegen großflächig von fest anhaftendem Aluminium bedeckt. Bei den gegen AlMg5 und AlSi9Cu2 geprüften Segmenten kommt es bei A schon nach den Vorbränden bei 800°C vermehrt zu Ausbrüchen, besonders intensiv nach der Prüfung gegen

die magnesiumhaltige Legierung. Nach 1200°C/200h treten schwarze Anhaftungen und Verfärbungen auf, wiederum insbesondere nach Wechselwirkung mit der magnesiumhaltigen Legierung. Die Analyse dieser Anhaftungen und Verfärbungen erfolgt in Kapitel 5.7.3 mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Analyse (EDX). Sie zeigen, dass die dunkel gefärbten Beläge nicht rein oberflächlich sind, sondern dass sie aus MgO und infiltriertem Metall bestehen, in die Probenoberfläche eindringen und somit zur Materialschädigung beitragen (Abb.30). Verglichen mit dem Segment A-1200/200 haftet jedoch nur wenig Aluminium an den schwarz verfärbten Oberflächen, so dass nicht auszuschließen ist, dass die Beläge eine gewisse Passivierung gegenüber der Benetzung durch flüssige Aluminiumlegierung hervorrufen.

Die in den Tabellen 4-7 angegebenen Zahlen von 0-6 geben folgende Befunde wieder:

- 0 – keine Anhaftungen oder Ausbrüche
- 1 – sehr geringe Anhaftungen oder Ausbrüche
- 2 – leichte Anhaftungen oder Ausbrüche
- 3 – mittlere Anhaftungen oder Ausbrüche
- 4 – starke Anhaftungen oder Ausbrüche
- 5 – sehr starke Anhaftungen oder Ausbrüche
- 6 – Oberfläche ist vollständig behaftet oder ausgebrochen

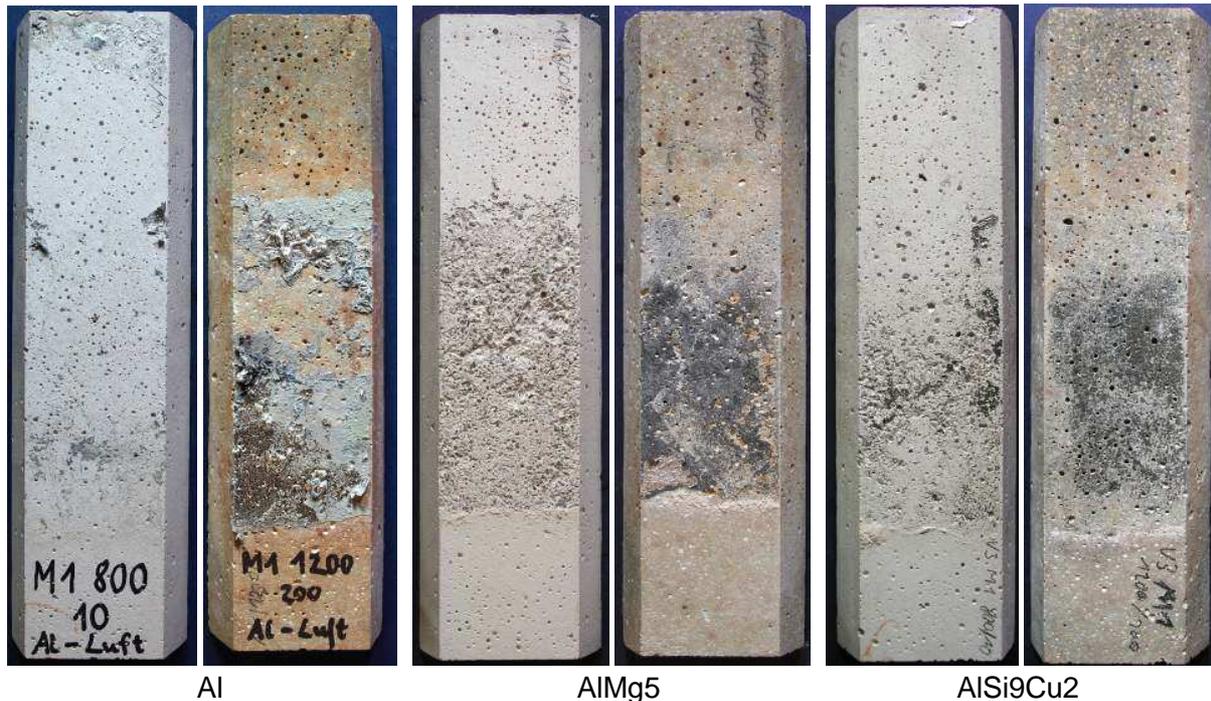


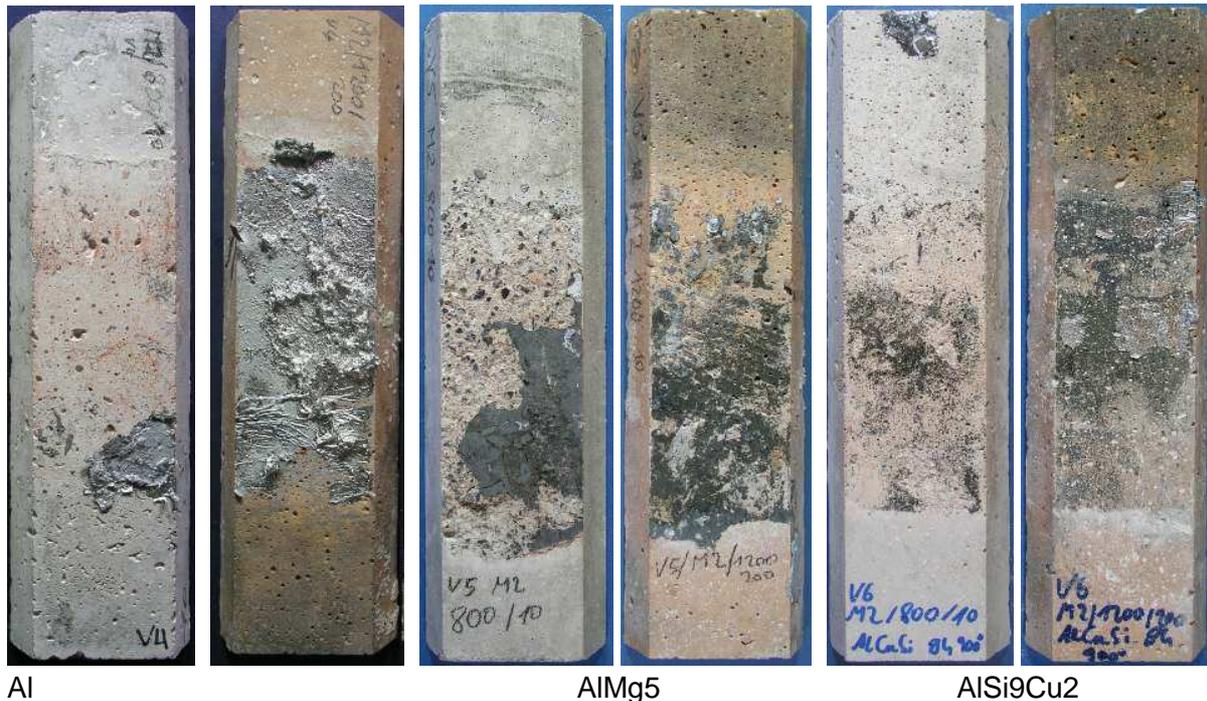
Abb. 10: A-800/10 und A-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungszusammensetzungen
Die Beschriftung „M1“ ist synonym mit der Bezeichnung „A“.

Tabelle 4: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Materials A unter Luft

Probe*	Legierung	Anhaftung (Oxide oder Metall)	Ausbrüche	beschädigte Oberfläche (Anhaftungen und Ausbrüche)
A-800/10	Al	1	0	1
A-800/200	Al	3	0	3
A-1200/10	Al	5	0	5
A-1200/200	Al	4	0	4
A-800/10	Al-Mg	0	6	6
A-800/200	Al-Mg	1	5	6
A-1200/10	Al-Mg	5	1	6
A-1200/200	Al-Mg	3	3	6
A-800/10	Al-Si-Cu	1	2	3
A-800/200	Al-Si-Cu	1	2	3
A-1200/10	Al-Si-Cu	3	0	3
A-1200/200	Al-Si-Cu	2	0	2

* Materialkürzel – Vorbrandtemperatur – Vorbrandhaltezeit (h)

In Tab. 4 wird deutlich, dass die magnesiumhaltige Legierung die Oberflächen von A insgesamt am stärksten schädigt. Während die gegen Al geprüften Segmente noch Bereiche mit unbeschädigter Oberfläche aufweisen, vor allem nach Vorbrand bei 800°C, sind die Oberflächen der gegen AlMg5 geprüften Segmente komplett mit Anhaftungen besetzt oder ausgebrochen. Das Erscheinungsbild der gegen AlSi9Cu2 geprüften Segmente ähnelt dem der gegen AlMg5 geprüften Segmente, wobei die Intensität der Schädigung durch AlSi9Cu2 geringer ist. Die bei 1200°C vorgebrannten Segmente neigen insgesamt weniger zu Ausbrüchen als nach Vorbrand bei 800°C.



Al

AlMg5

AlSi9Cu2

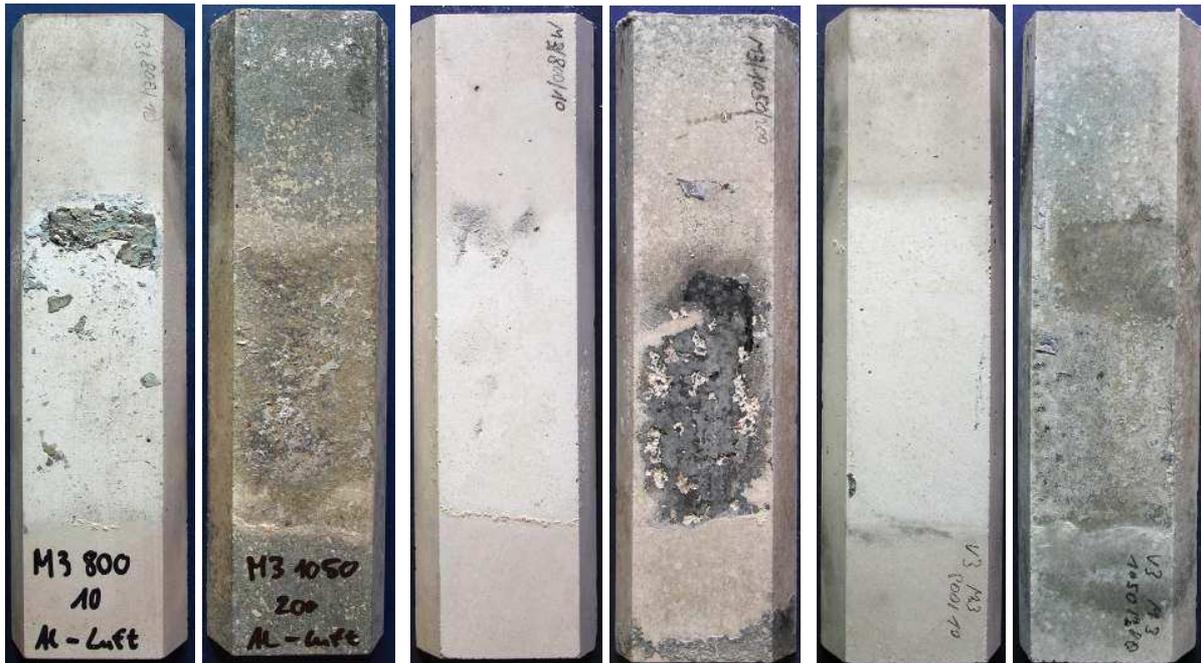
Abb. 11: B-800/10 und B-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungszusammensetzungen
Die Beschriftung „M2“ ist synonym mit der Bezeichnung „B“.

Tabelle 5: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Materials B unter Luft

Probe*	Legierung	Anhaftung (Oxide oder Metall)	Ausbrüche	beschädigte Oberfläche (Anhaftungen und Ausbrüche)
B-800/10	Al	2	0	2
B-800/200	Al	2	0	2
B-1200/10	Al	5	0	5
B-1200/200	Al	6	0	6
B-800/10	Al-Mg	3	3	6
B-800/200	Al-Mg	4	1	5
B-1200/10	Al-Mg	5	0	5
B-1200/200	Al-Mg	5	0	5
B-800/10	Al-Si-Cu	3	1	4
B-800/200	Al-Si-Cu	2	0	2
B-1200/10	Al-Si-Cu	2	2	4
B-1200/200	Al-Si-Cu	4	0	4

* Materialkürzel – Vorbrandtemperatur – Vorbrandhaltezeit (h)

Wie bei Material A haftet reines Aluminium auch an Material B nach Vorbrand bei 1200°C intensiv an. Das gegen AlMg5 geprüfte Segment 800°C/10h zeigt, wie die auch hier dunkel belegte Oberfläche zum Ausbruch neigt. Auch hier ähnelt das Erscheinungsbild der gegen AlSi9Cu2 geprüften Segmente dem der gegen AlMg5 geprüften Segmente, wobei die Intensität der Schädigung durch AlSi9Cu2 deutlich geringer ist. Wie schon bei A wird festgestellt, dass die bei 1200°C vorgebrannten Segmente nach der Induktionsofenprüfung weniger zum Ausbruch neigen als die bei 800°C vorgebrannten Segmente. Im Vergleich zu A wird B insgesamt intensiver mit Anhaftungen belegt, neigt jedoch in geringerem Maße als A zu Ausbrüchen.



Al

AlMg5

AlSi9Cu2

Abb. 12: C-800/10 und C-1050/200 (Segmente) gegen drei Legierungszusammensetzungen
Die Beschriftung „M3“ ist synonym mit der Bezeichnung „C“.

Tabelle 6: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Materials C unter Luft

Probe*	Legierung	Anhaftung (Oxide oder Metall)	Ausbrüche	beschädigte Oberfläche (Anhaftungen und Ausbrüche)
C-800/10	Al	2	0	2
C-800/200	Al	1	0	1
C-1050/10	Al	2	0	2
C-1050/200	Al	3	0	3
C-800/10	Al-Mg	1	0	1
C-800/200	Al-Mg	2	0	2
C-1050/10	Al-Mg	3	0	3
C-1050/200	Al-Mg	5	0	5
C-800/10	Al-Si-Cu	1	0	1
C-800/200	Al-Si-Cu	2	1	3
C-1050/10	Al-Si-Cu	5	0	5
C-1050/200	Al-Si-Cu	2	0	2

* Materialkürzel – Vorbrandtemperatur – Vorbrandhaltezeit (h)

In Abb. 12 fällt auf, dass C nach 800°C im Vergleich zu A und B deutlich weniger geschädigt wurde. Material C erfährt fast keine Ausbrüche und kaum Ansatzbildung. Eine Erklärung liefert die sehr hohe Festigkeit dieses Erzeugnisses und dem Zusatz von BaSO₄ und CaF₂. Auffällig ist jedoch die bedeutende Zunahme von Anhaftungen des bei 1050°C/200h vorgebrannten Segments nach der Prüfung gegen die magnesiumhaltige Legierung sowie die durch den Vorbrand bei 1050°C verursachte insgesamt raue und farblich veränderte Oberflächenbeschaffenheit.



Al

AlMg5

AlSi9Cu2

Abb. 13: D-800/10 und D-1200/200 (Segmente) gegen drei Legierungszusammensetzungen. Die Beschriftung „M5“ ist synonym mit der Bezeichnung „D“. (Anmerkung: Eine Bezeichnung „M4“ wurde zunächst als Platzhalter für einen weiteren Modellversatz freigehalten, dessen Untersuchung jedoch nicht notwendig wurde.)

Tabelle 7: Visuelle Beurteilung der geprüften Segmente des Materials D unter Luft

Probe*	Legierung	Anhaftung (Oxide oder Metall)	Ausbrüche	beschädigte Oberfläche (Anhaftungen und Ausbrüche)
D-800/10	Al	1	1	2
D-800/200	Al	3	1	4
D-1200/10	Al	0	0	0
D-1200/200	Al	1	1	2
D-800/10	Al-Mg	-	-	-
D-800/200	Al-Mg	3	1	4
D-1200/10	Al-Mg	4	1	5
D-1200/200	Al-Mg	4	1	5
D-800/10	Al-Si-Cu	1	2	3
D-800/200	Al-Si-Cu	1	1	2
D-1200/10	Al-Si-Cu	2	1	3
D-1200/200	Al-Si-Cu	2	1	3

* Materialkürzel – Vorbrandtemperatur – Vorbrandhaltezeit (h)

Das Segment 800°C/10h ist beim Ausbau nach dem Versuch aufgrund der geringen Festigkeit des Modellversatzes D zerbrochen. Trotz der geringen Festigkeit des Materials sind auf den Kontaktflächen insgesamt nur wenige Bereiche ausgebrochen. Dies zeigt, dass Aluminiumlegierungen und deren Krätze nur wenig intensiv an diesem Material anhaften. Im Vergleich zu den Materialien A-C fällt zudem auf, dass sich die Schädigung der bei 1200°C vorgebrannten Proben gegenüber den bei 800°C gebrannten Proben nicht verstärkt sondern konstant bleibt.

Fasst man die Ergebnisse der Tabellen 4-7 zusammen und mittelt über alle Legierungen, so ergeben sich folgende, mittlere Oberflächenschädigungen:

Material	Vorbrandtemperatur	Schädigung (gemittelt)
phosphatgeb. Bauxit-Reparaturmasse (A)	800°C	3,7
	1200°C	4,3
phosphatgeb. Bauxit-Gießmasse (B)	800°C	3,5
	1200°C	4,8
zementgeb. Bauxit-Referenzerzeugnis (C) mit BaSO ₄ und CaF ₂	800°C	1,7
	1050°C	3,3
phosphatgeb. Hibonit-Modellerzeugnis (D)	800°C	3,0
	1200°C	3,0

Aus dieser Zusammenfassung geht deutlich hervor, dass sich die Schädigungen der Kontaktflächen der Erzeugnisse A-C nach hoher Vorbrandtemperatur intensivieren. Das Referenzerzeugnis C wird insgesamt weniger geschädigt als die beiden bauxitbasierten, phosphatgebundenen Erzeugnisse A und B, auch wenn bei C bereits bei 1050°C eine deutliche Verschlechterung festgestellt wird und bei 1200°C bereits die Einsatzgrenze des Erzeugnisses überschritten wäre.

Sehr vielversprechend verhält sich der phosphatgebundene Modellversatz D, welcher zwar nach Vorbrand bei 800°C von C noch übertroffen wird, jedoch eine bessere Beständigkeit zeigt als A und B. Nach Vorbrand bei 1200°C erfährt D als einziges der geprüften Materialien keine Verschlechterung im Vergleich zu 800°C und zeigt dann auch eine bessere Beständigkeit als das bei 1050°C vorgebrannte Referenzerzeugnis.

5.6.2 Induktionsofen-Fingertest

Nachfolgend sind die Ergebnisse des Induktionsofen-Fingertests, mit dem die Erzeugnisse A und D miteinander verglichen wurden, dargestellt. Wie in Serie 1 beträgt die Versuchsdauer 8 Stunden bei 900°C. Die Hubfrequenz der Finger beträgt 10 Sekunden. In Abb. 14 sind die Versuchsphasen dargestellt, in dem die Finger eingetaucht bzw. herausgezogen sind.

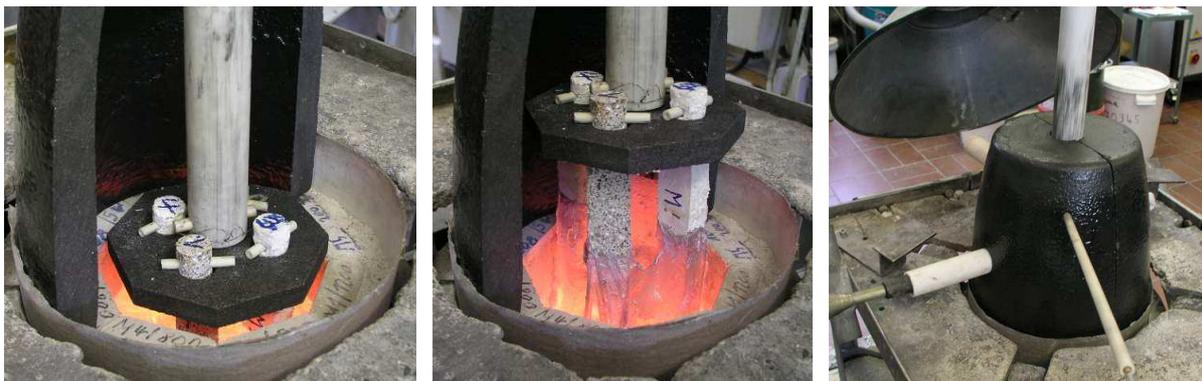


Abb. 14: Prüfanordnung des Induktionsofen-Fingertests. links: Finger eingetaucht; mitte: Finger herausgezogen; rechts: Gehäuse mit angeflanschem Erdgasbrenner sowie einem und Thermolement zur Messung der Temperatur der Atmosphäre oberhalb des Metallbades. Das während der Versuchsdauer von 8h aufgebaute Gehäuse wurde für die Aufnahmen kurzzeitig geöffnet.

In den Abbildungen 15-18 sind sowohl die Segmente als auch die Finger nach den Prüfungen dargestellt. Verglichen mit Serie 1 ist deutlich zu erkennen, dass die Segmente

durch die periodische Änderung der Badhöhe deutlich intensivere Wechselwirkungen mit der Aluminiumlegierung eingehen als in den Prüfungen ohne eintauchende Finger. Vor allem im Bereich der periodisch wechselnden Badhöhe entstehen beim Ausbau tiefe Ausbrüche. Die Ursache für die intensivere Wechselwirkung ist darin zu sehen, dass während der Veränderung der Badhöhe Oxidhäute auf dem Flüssigmetall aufreißen. Dadurch kommt es zu einem intensiveren Kontakt zwischen Feuerfesterzeugnis und Flüssigmetall als bei konstanter Badhöhe.

Das Schadensbild der in Abb. 15 dargestellten geprüften Segmente ähnelt bei erhöhter Intensität prinzipiell dem der Segmente aus den Prüfungen ohne Badhöhenchwankung. Auch hier entstehen schwarze Beläge vor allem an den bei 1200°C vorgebrannten Prüfkörpern. Beim Vergleich der unter Luft und unter Verbrennungsatmosphäre geprüften Segmente fällt auf, dass es unter Brenneratmosphäre zu einer intensiveren Anhaftung von Legierungsmetall kommt als unter Luft. Nach der Prüfung unter Brenneratmosphäre hafteten die Segmente an der dicken Metall/Krätze-„Hülse“ und wurden durch Zersägen der Metallhülse herauspräpariert.

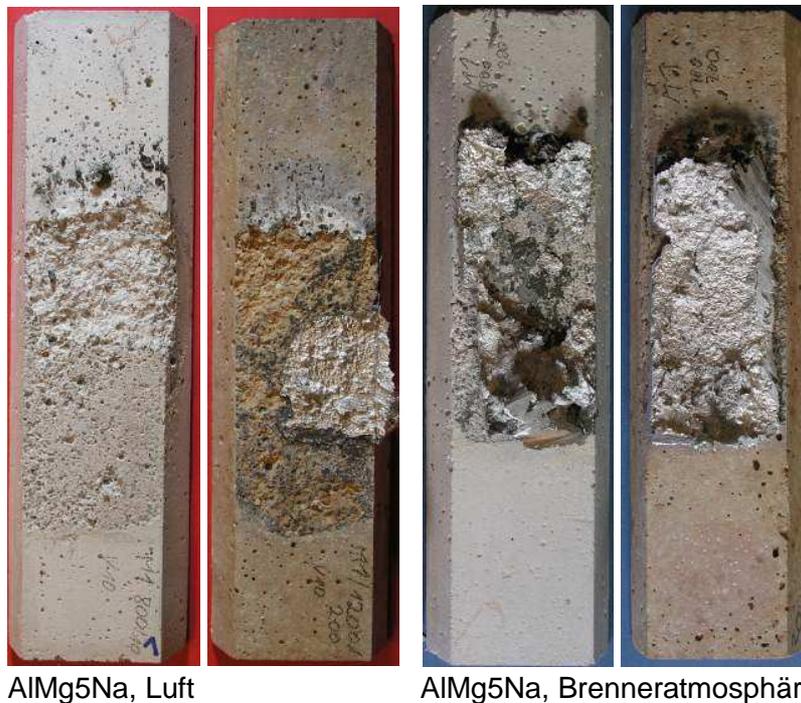


Abb. 15: Segmente des Erzeugnis A nach Induktionsofen-Fingertest unter Luft und unter Brenneratmosphäre; links jeweils nach Vorbrand bei 800°C, rechts nach 1200°C/200h

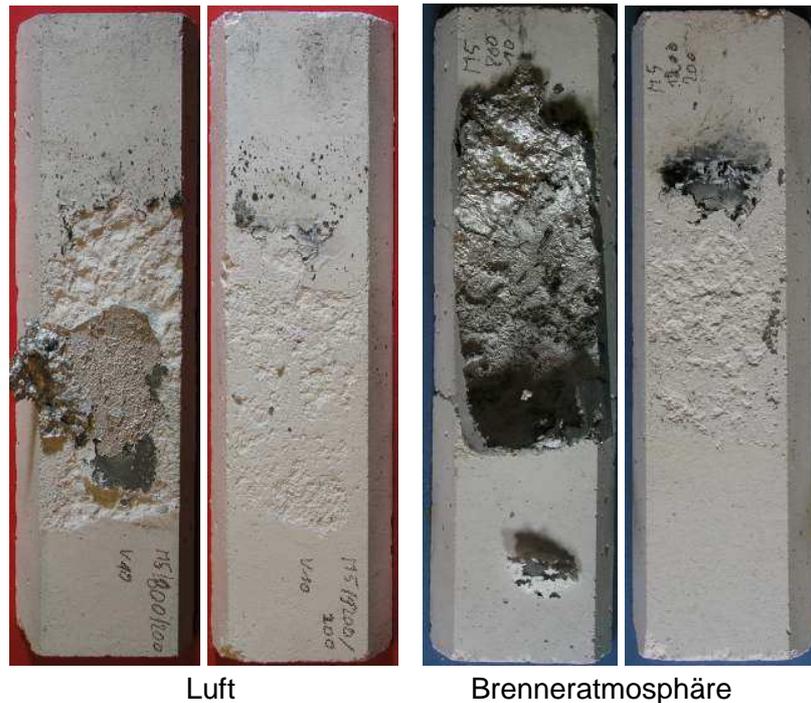


Abb. 16: Segmente des Erzeugnis D nach Induktionsofen-Fingertests unter Luft und unter Brenneratmosphäre; links jeweils nach Vorbrand bei 800°C, rechts nach 1200°C/200h.

Im Vergleich zu Erzeugnis A sind befinden sich an den Segmenten des Modellversatzes D etwas weniger Anhaftungen und Ausbrüche. Die Oberflächen sind jedoch deutlich stärker beschädigt als nach den ohne Finger durchgeführten Induktionsofenprüfungen (Abb. 13).

Ein Einfluss des Natriums, welches in der Legierung AlMg5Na mit 130ppm vorliegt, ist aufgrund seiner geringen Konzentration nicht feststellbar.

In Tabelle 8 sind die Beobachtungen der in den Induktionsofen-Fingertests gleichzeitig eingebauten Segmente zusammengefasst.

Tabelle 8: Visuelle Beurteilung der im Induktionsofen-Fingertest geprüften Segmente

Atmosphäre	Probe*	Legierung	Anhaftung (Oxide oder Metall)	Ausbrüche	beschädigte Oberfläche (Anhaftungen und Ausbrüche)
Luft	A-F-800/200	AlMgNa	6	0	6
	A-F-1200/200	AlMgNa	5	0	5
	D-F-800/200	AlMgNa	6	0	6
	D-F-1200/200	AlMgNa	6	0	6
Brenner	A-F-800/200	AlMgNa	5	0	5
	A-F-1200/200	AlMgNa	6	0	6
	D-F-800/200	AlMgNa	6	0	6
	D-F-1200/200	AlMgNa	6	0	6
Brenner	A-F-800/200	AlMg	6	0	6
	A-F-1200/200	AlMg	6	0	6
	D-F-1200/200	AlMg	4	0	4
Brenner	A-F-800/200	AlSi9Cu2	5	0	5
	A-F-1200/200	AlSi9Cu2	5	0	5
	D-F-1200/200	AlSi9Cu2	6	0	6

*Probenbezeichnung: Material-Segment-Vorbrand

In den Abbildungen 17 bis 20 sind die geprüften Finger dargestellt. Eine visuelle Bewertung ihrer Schädigung ist nicht möglich, da sie fast vollständig mit Metall und Krätze behaftet sind. Unter Berücksichtigung der Atmosphäre fällt lediglich auf, dass die unter Luft geprüften Finger noch intensiver von Krätze behaftet sind als unter Brenneratmosphäre (Abb. 17-18).

Die unter Verbrennungsatmosphäre geprüften Finger sind lediglich im oberen Bereich stark von Krätze behaftet, im unteren Bereich sind sie eher von Metall benetzt.

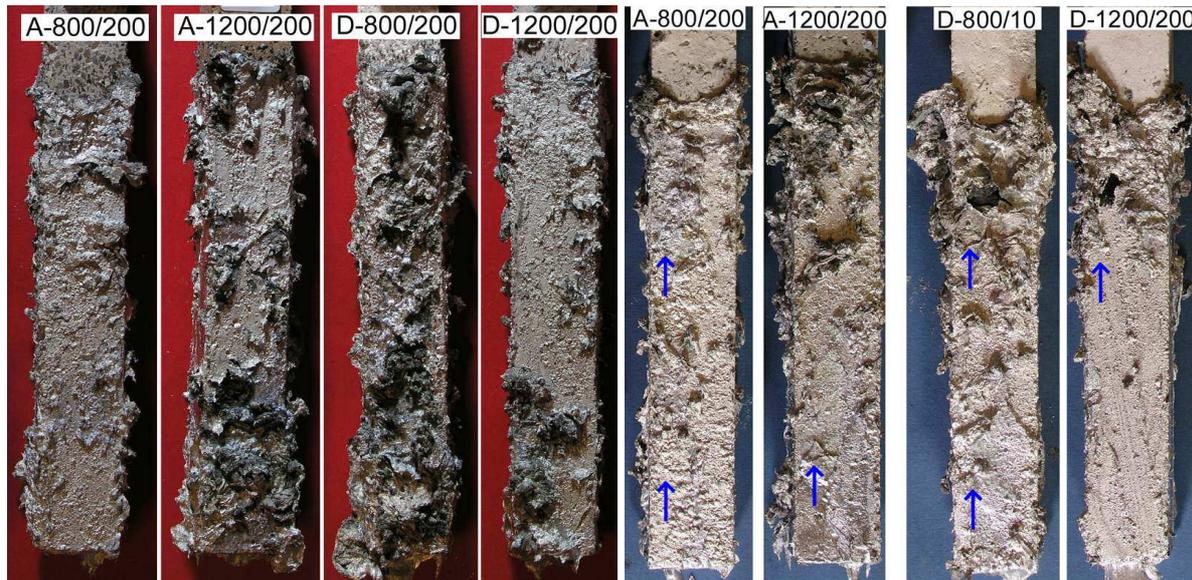


Abb. 17: Finger, AlMg5Na, Luft

Abb. 18: Finger, AlMg5Na, Brenneratmosph. (Pfeile: Schliffentnahmepositionen)

Signifikante, makroskopische Unterschiede zwischen den in AlMg5Na und den in AlMg5 geprüften Fingern lassen sich nicht feststellen (Abb. 18-19). Auch eine Beurteilung der in der AlSi9Cu2-Legierung geprüften Finger ist makroskopisch kaum möglich, da fast die gesamte Oberfläche mit Metall und Krätze belegt ist. In den Abb. 19 und 20 sind keine Finger des Materials D mit einem Vorbrand bei 800°C enthalten, da solche aufgrund ihrer geringen Festigkeit nicht mehr geprüft werden. Sie brechen leicht und gefährden dadurch den Versuchsablauf.



Abb. 19: Finger, AlMg5, Brenneratmosph.



Abb. 20: Finger, AlSi9Cu2, Brenneratmosph.

Eine deutlich bessere Beurteilung der Korrosionsbeständigkeiten im Induktionsofen-Fingertest geprüften Finger und Segmente kann anhand der Dünnschliffe erfolgen, die für die mikroanalytischen Untersuchungen aus den geprüften Fingern und Segmenten präpariert wurden (Abb. 21-24). In Abb. 21 sind die aus den Fingern und Segmenten hergestellten

Dünnschliffe der Erzeugnisse A und D nach der Prüfung gegen AlMg5Na unter Luft abgebildet.

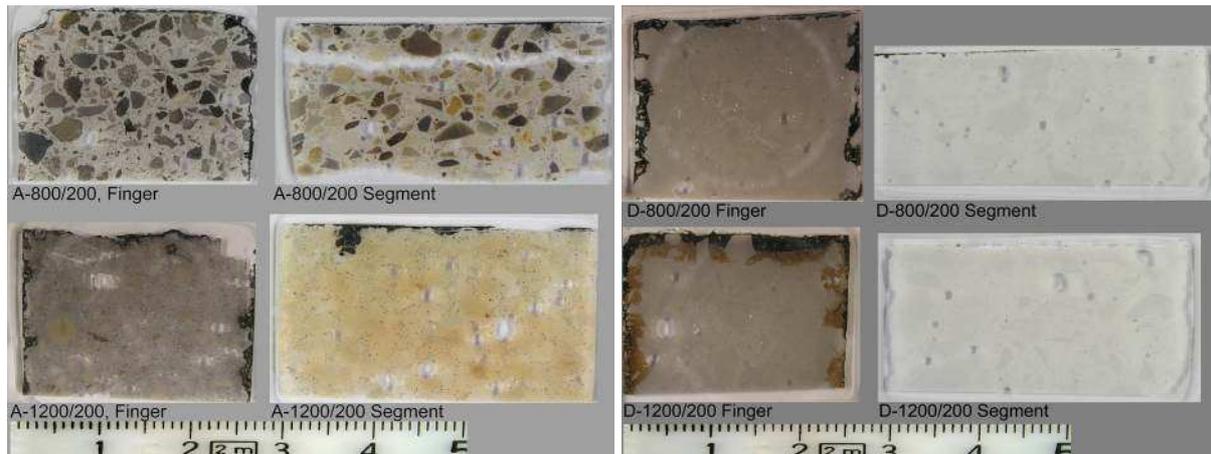


Abb. 21: Dünnschliffe der Finger und Segmente nach ihrer Prüfung mit AlMg5Na unter Luft.

Durch die Lichtdurchlässigkeit der auf ca. 25µm dünn geschliffenen Präparate werden sowohl Infiltrationen als auch Rissbildungen oft schon makroskopisch gut erkennbar. Bei Material A (links in Abb. 21) fällt auf, dass sowohl an den Fingern als auch an den Segmenten eine schwarze Kruste anhaftet. Die Finger sind im Vergleich zu den Segmenten bis zum Kern grau geworden und nach dem Vorbrand 1200°C/200h im Randbereich auch rissig. Infiltrierendes Aluminium ist deutlich als schwarzer Saum erkennbar. Der große Riss im Segment A-800/200 entstand durch das Abreißen des Segments vom Metallkern. Er belegt den intensiven Verbund der Kontaktfläche mit der Aluminiumlegierung.

Die Schliffe der D-Finger erscheinen zwar grau (rechts in Abb. 21), da sie schon vor der Aufnahme zur Vorbereitung der REM-Untersuchungen mit Kohlenstoff bedampft wurden (vergl. auch mit Abb. 22). Im unbedampften Zustand sind sie weiß wie die Segmente. Eine tiefgründige Graufärbung wie bei Material A fand in D nicht statt. Auffällig ist jedoch, dass die Finger, im Gegensatz zu den Segmenten, bis etwa 3 mm tief infiltriert wurden. Der infiltrierte Rand teilt sich auf in eine Metall-infiltrierte Zone (grau-schwarz) und eine braun infiltrierte Zone. Insbesondere die braun erscheinende Infiltration ist bei dem bei 1200°C/200h vorgebrannten Finger wesentlich tiefer als nach dem Vorbrand bei 800°C/200h.



Abb. 22: Dünnschliffe der Finger und Segmente nach ihrer Prüfung mit AlMg5Na unter Verbrennungsatmosphäre.

In Abb. 22 sind die Dünnschliffe der unter Verbrennungsatmosphäre geprüften Segmente und Finger dargestellt. Alle übrigen Versuchsparameter stimmen mit den Probekörpern aus Abb. 21 überein. Auch hier werden die Finger im Vergleich zu den Segmenten intensiver infiltriert. Insgesamt treten die gleichen makroskopischen Effekte auf wie unter Luft, allerdings in geringerer Intensität. Vor allem hat sich unter Verbrennungsatmosphäre im Vergleich zu der Prüfung unter Luft die Metallinfiltration verringert.

Der Wechsel von der mit Natrium angereicherten Legierung (Abb. 22) zur normalen AlMg5-Legierung (Abb. 23) erbrachte keine deutlichen Unterschiede.

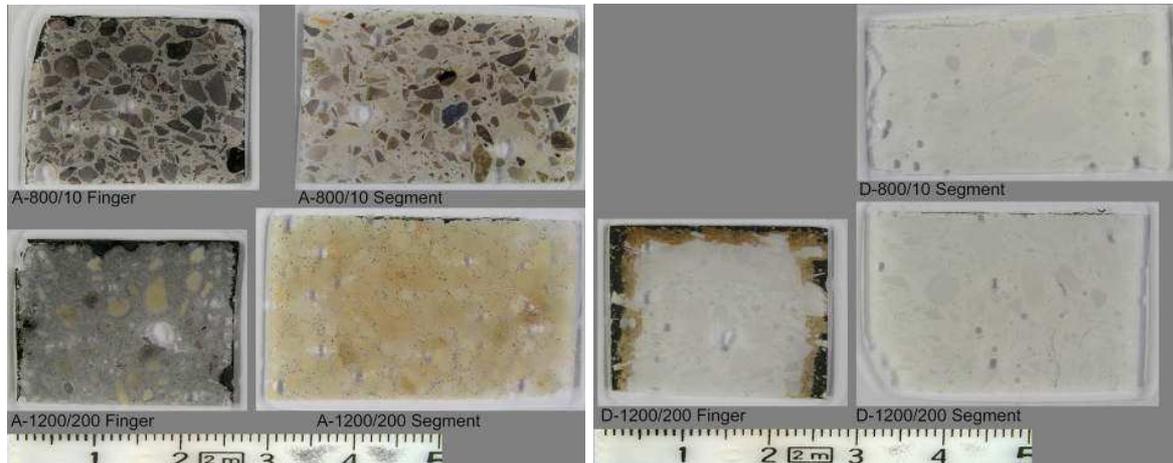


Abb. 23: Dünnschliffe der Finger und Segmente nach ihrer Prüfung mit AlMg5 unter Verbrennungsatmosphäre.

In Abb. 24 sind die Dünnschliffe der gegen die AlSi9Cu2-Legierung geprüften Segmente und Finger abgebildet. Im Vergleich zu den Mg-haltigen Legierungen fällt die Infiltration der Finger wesentlich geringer aus oder fand nicht statt. Nur dünne graue Schichten haften makroskopisch erkennbar äußerlich an. Der Finger des Materials D zeigt eine dünne, bräunliche Infiltration. Einige Bauxitkörner in A haben eine bräunliche Korona entwickelt.

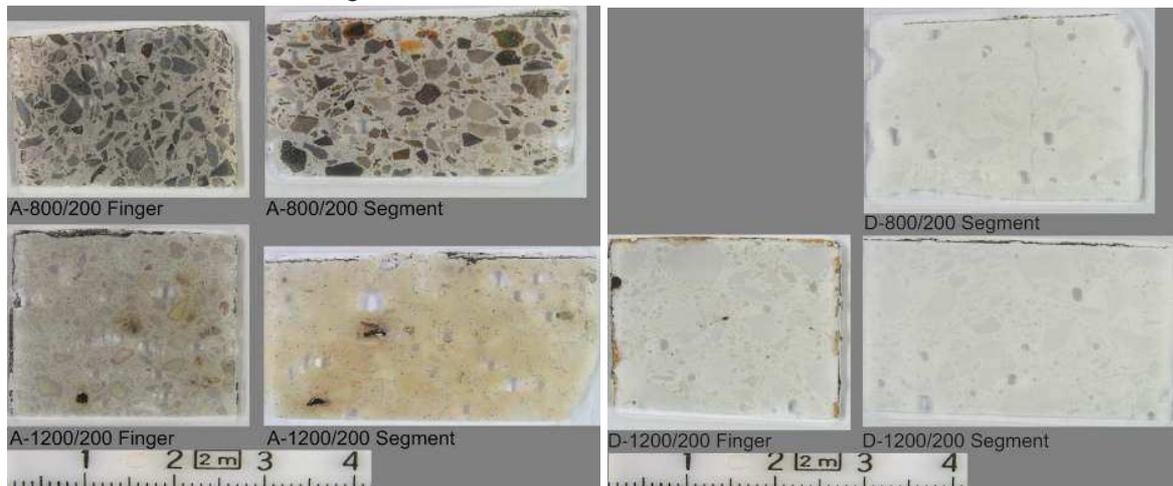


Abb. 24: Dünnschliffe der Finger und Segmente nach ihrer Prüfung mit AlSi9Cu2 unter Verbrennungsatmosphäre.

5.7 Mineralogische Untersuchungen am Raster-Elektronenmikroskop

5.7.1 Gefügeeigenschaften in Abhängigkeit von den Vorbrandbedingungen

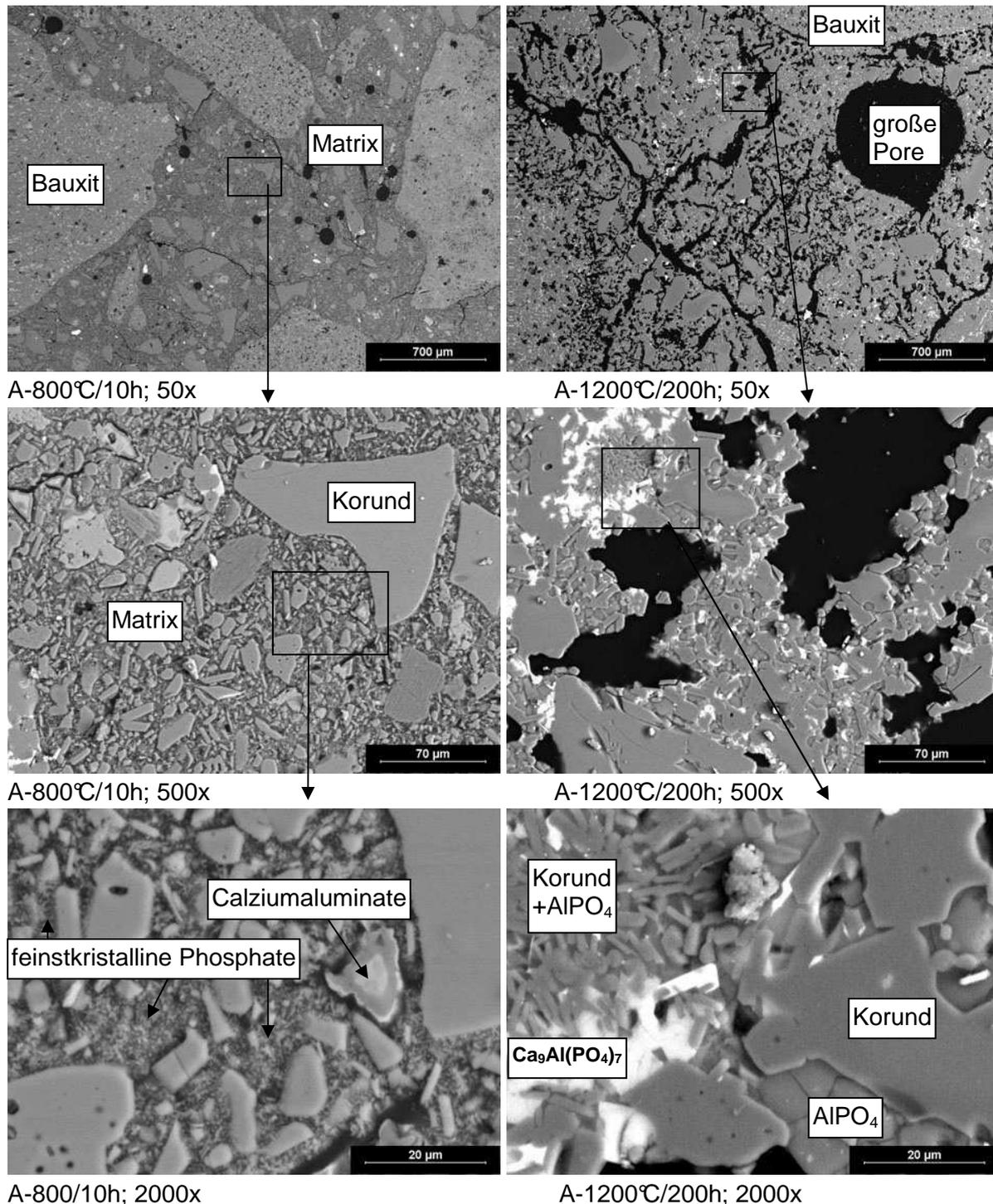
Nach den Vorbränden wurden von den Erzeugnissen A-D Anschliffe hergestellt und die Veränderungen der Gefüge in Abhängigkeit von der Vorbrandtemperatur und der Vorbranddauer unter dem Raster-Elektronenmikroskop untersucht und dokumentiert. Die Gefüge der Erzeugnisse nach ihrer Vorbehandlung bei 800°C/10h und 1200°C/200h sind in den Abbildungen 25-28 bei 50-, 500- und 2000-facher Vergrößerung gegenübergestellt. In ihnen ist jeweils links das Gefüge nach 800°C/10h abgebildet und rechts nach 1200°C/200h, so dass die vorbrandbedingten Gefügeveränderungen erkennbar werden.

Die durchgeführten REM-Untersuchungen zeigen, dass die Phosphatmatrix der bauxitbasierten Erzeugnisse A und B nach einem Vorbrand bei 800°C eine mikroporöse Struktur aufweisen (Abb. 25-26), in dem der Zwischenraum zwischen den Matrixpartikeln >1µm von feinstkristallinen Partikeln ausgefüllt ist, die selbst unter dem REM kaum auflösbar sind. Durch Luftblasen verursachte, überwiegend kugelförmige Makroporen mit Durchmessern von über 10 bis zu mehreren 100µm (z.B. in Abb. 25) sind davon ausgenommen.

Während der Vorbrände bei 1200°C kommt es bei den beiden phosphatgebundenen Materialien A und B zu einer intensiven Matrixrekristallisation [Abb. 25-26]. Dies führt zu einer Vergrößerung aller Matrixbestandteile, insbesondere der ursprünglich feinstkristallinen Phosphatminerale und der Korund-Feinfraktion. Es bilden sich nahezu porenfreie Mikrodomänen, in denen die Phosphatminerale die Zwickel zwischen den durch Rekristallisation vergrößerten Korundkristallen dicht ausfüllen. In Folge dieser lokalen Verdichtung entstehen zwischen den dichten Mikrodomänen große Poren. Dieser Befund erklärt die mittels Quecksilberporosimetrie festgestellten Vergrößerung Porengrößen.

Im Vergleich zu Erzeugnis A ist die temperaturbedingte Rekristallisation der Matrix in Erzeugnis B noch intensiver. In Abb. 26 ist deutlich zu erkennen, dass die Korundkörner des Feinanteils in B größtenteils sogar idiomorph kristallisiert vorliegen (Abb. 26), was eine hohe Ionenmobilität voraussetzt, wie es bei Anwesenheit einer Schmelze Fall ist. Die Korund-Matrixkristalle in A zeigen meist noch buchtige Korngrenzen im Kontakt zur Phosphatphase (Abb. 25), was im Vergleich zu B auf ein schmelzfreies System hinweist. Der Schmelzpunkt von reinem $Mg_3(PO_4)_2$ liegt bei 1357°C, der von $AlPO_4$ dagegen bei 1800°C. Bei der Anwesenheit von SiO_2 , Spuren von Alkali, Kalzium-, Eisenionen und weiteren chemischen Komponenten (Verunreinigungen) können die Schmelzpunkte der Phosphate herabgesetzt werden. Für Erzeugnis B konnten unter dem REM mittels EDX-Analyse solche vielkomponentigen erstarrten Schmelzen nachgewiesen werden (Abb. 26).

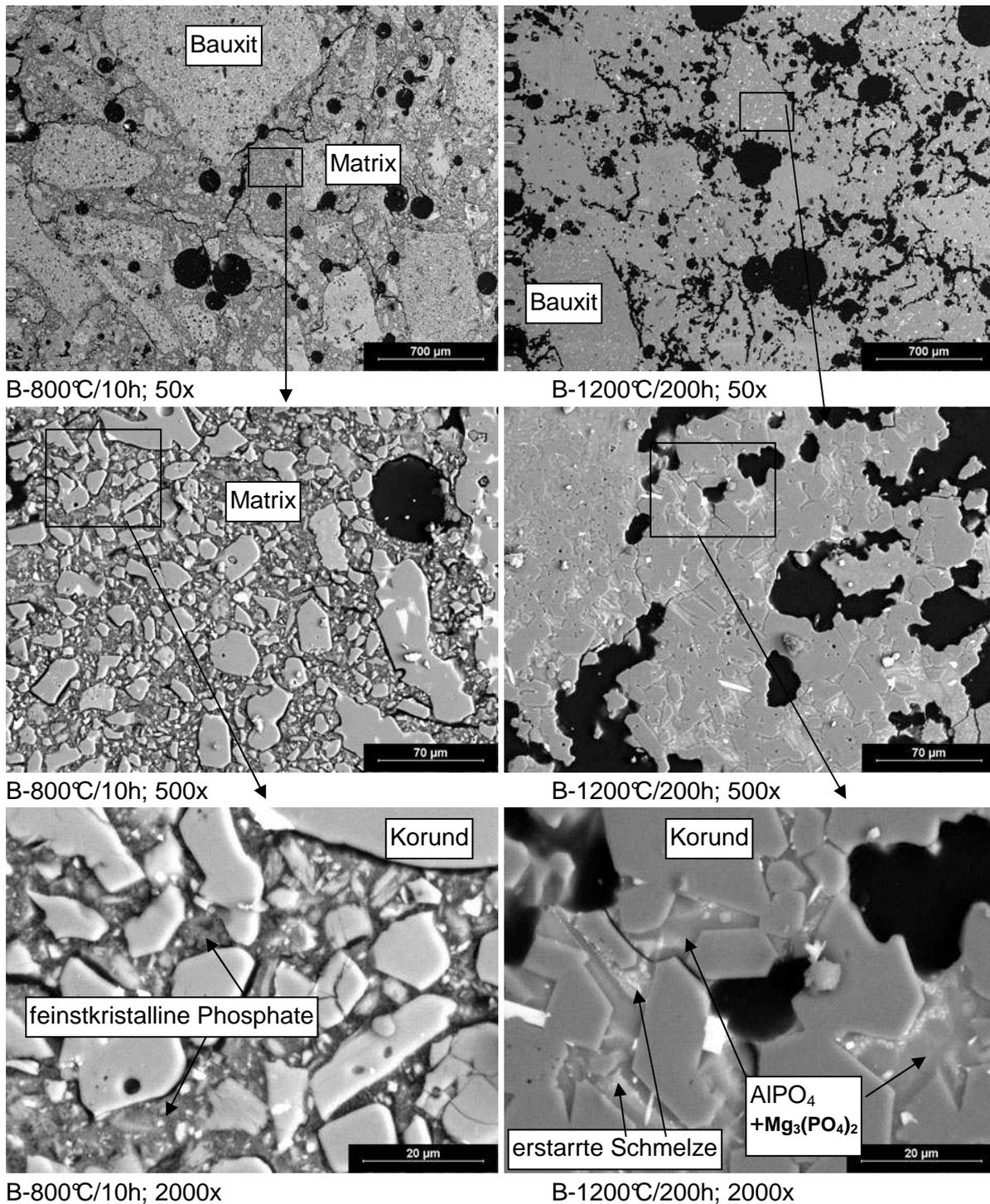
Das Erzeugnis D verhält sich hingegen weitgehend inert gegenüber einer Temperaturbelastung von 1200°C. Selbst nach einer Haltezeit von 200h ist kaum ein Unterschied gegenüber der bei 800°C/10h vorbehandelten Probe erkennbar (Abb. 27).



A-800/10h; 2000x

A-1200°C/200h; 2000x

Abb. 25: Darstellung des Gefüges des Materials A in Abhängigkeit vom Vorbrand. Die eingezeichneten Felder zeigen jeweils auf den vergrößerten Ausschnitt. Nach 800°C besteht A aus den bis mehrere mm großen Bauxitkörnern, die von einer feinkörnigen Matrix aus Bauxit-Feinfraktion, Korund und Calciumaluminat besteht. Die Zwickel sind von feinstkristallinen Phosphaten ausgefüllt. Die verbleibenden Poren sind meist deutlich $<1\mu\text{m}$. Nach 1200°C/200h ist das Gefüge völlig umkristallisiert. Die Matrix schwindet, wodurch grobe Poren entstehen. Die Phosphate füllen grobe Zwickel aus, so dass sehr dichte Mikrodomänen entstehen, zwischen denen jedoch sehr grobe Poren existieren. Die Calciumaluminatkörner reagieren mit der Phosphatmatrix und bilden Korund, Aluminiumphosphat und Calciumaluminiumphosphat.



B-800°C/10h; 2000x

B-1200°C/200h; 2000x

Abb. 26: Darstellung des Gefüges des Materials B in Abhängigkeit vom Vorbrand. Bei 800°C werden die Zwickel zwischen den Matrixkörnern wie bei A durch eine feinstkristalline Phosphatmatrix ausgefüllt. Bei 1200°C erfolgt eine Matrixrekristallisation ähnlich wie bei A, jedoch noch durchgreifender. So kommt es wie in A zu einer Auftrennung der Matrix in sehr dichte Mikrodomänen bestehend aus Korund und zwickelfüllenden Al- und Mg-Phosphaten einerseits sowie den stark vergrößerten Poren andererseits. Die gute idiomorphe Ausprägung der trigonalen Korundkristalle ist nur bei hoher Ionenmobilität möglich, etwa bei Anwesenheit einer Schmelze. Diese ist tatsächlich vorhanden und begleitet die Phosphatphasen in den Zwickeln zwischen den Korundkristallen. Hier ist sie an hell erscheinenden, titanhaltigen Ausscheidungen erkennbar.

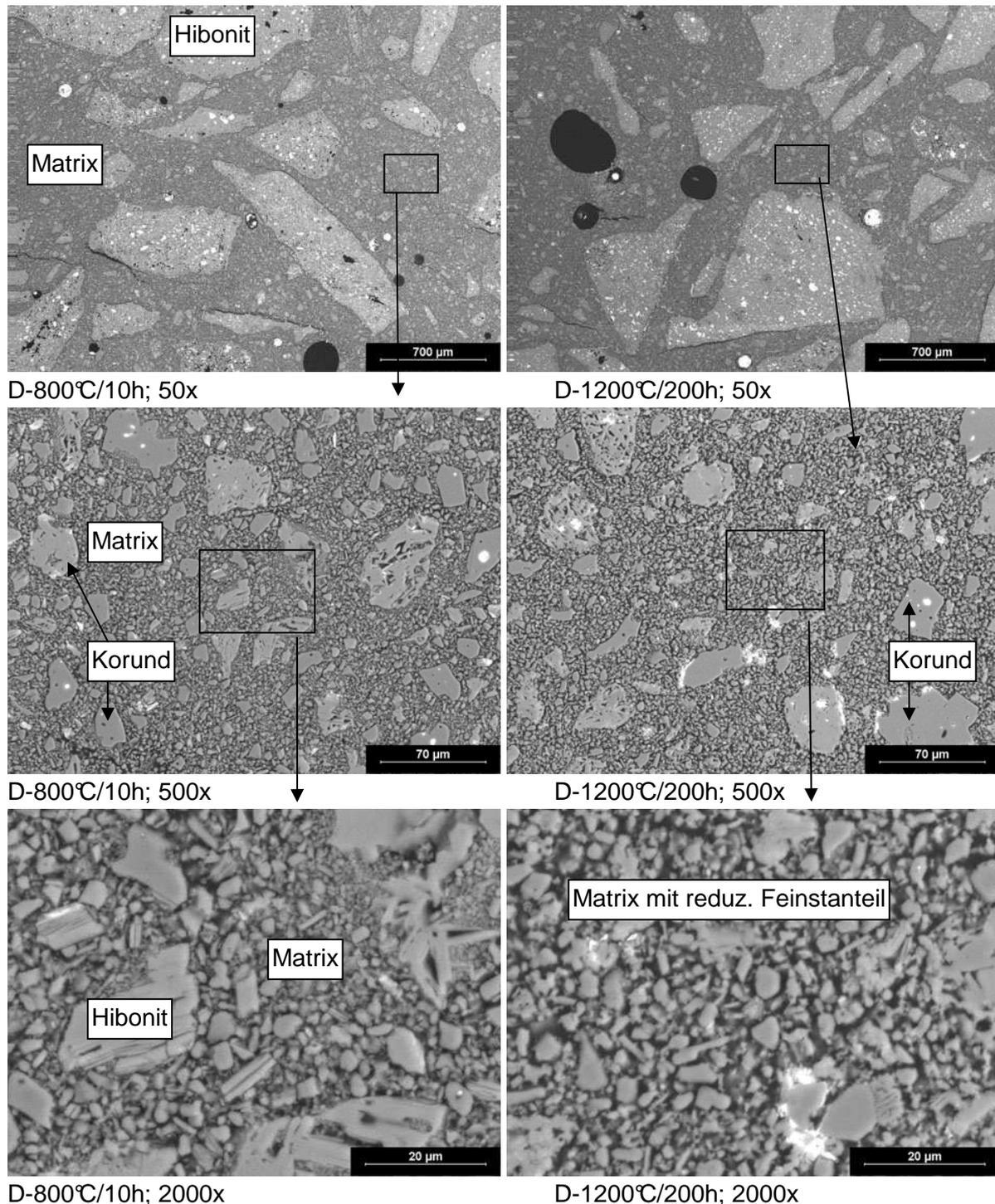
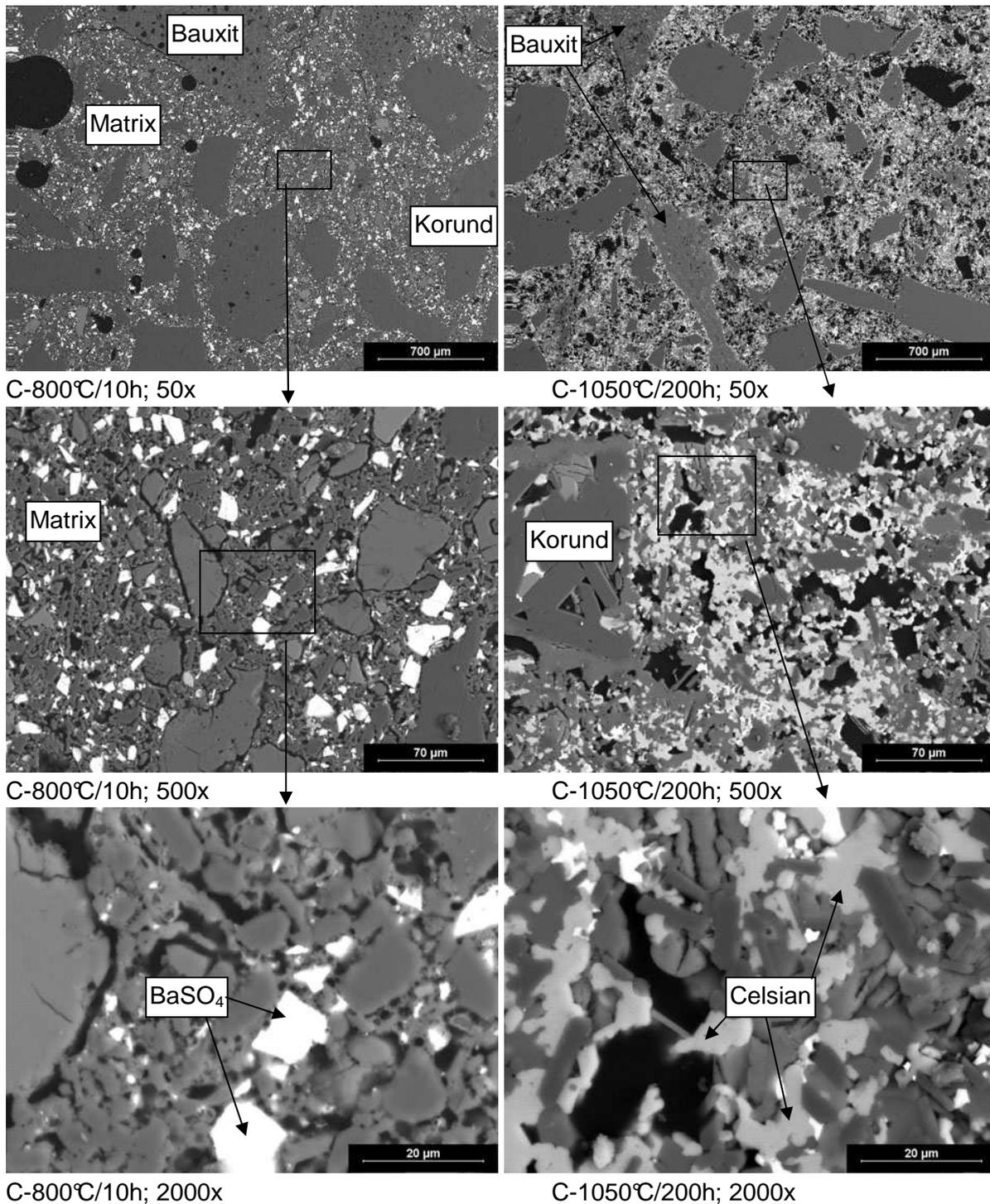


Abb. 27: Darstellung des Gefüges des Materials D in Abhängigkeit vom Vorbrand. Bis mehrere mm große Hibonitkörner sind von einer Matrix aus feinkörnigem Korund und Hibonit eingebettet. Die Kristallite der Phosphatphasen sind nicht direkt sichtbar, sondern sie befinden sich feinstverteilt in den Zwischenräumen der Korund-Hibonit-Matrix. Im Unterschied zu A und B sind vorbrandbedingte Materialveränderungen erst bei genauem Hinsehen zu erkennen. Bei der höchsten Vergrößerung ist erkennbar, dass der Anteil der feinsten Korund-Hibonit Fraktion innerhalb der feinkörnigen Matrix nach dem Brand bei 1200°C fast fehlt und dadurch auch eine leichte Vergrößerung der Poren stattgefunden hat. Phosphatminerale sind aufgrund ihrer Feinheit selbst unter dem REM nicht sichtbar.



C-800°C/10h; 2000x

C-1050°C/200h; 2000x

Abb. 28: Darstellung des Gefüges des Materials C in Abhängigkeit vom Vorbrand. Das Referenzerzeugnis besteht aus bis zu mehreren mm großen Bauxit- und Korundkörnern, die in einer komplex zusammengesetzten feinkörnigen Matrix eingebettet sind. Diese besteht neben den Komponenten der Bindephase (Calziumaluminat, chemischer Binder) aus feinkörnigem Korund, Bariumsulfat, Kalziumsulfat und anderen (siehe Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse). Nach dem Vorbrand bei 1050°C findet in C ebenfalls eine intensive Umformung der Matrix statt. Markant ist die Kristallisation des Ba-Feldspats Celsian ($\text{BaAlSi}_3\text{O}_8$) durch Reaktion von Bariumsulfat mit der alumosilikatischen Matrix. Obwohl die Bildung von Celsian mit einer Volumenvergrößerung einhergeht, kommt es neben der Entstehung verdichteter Mikrodomänen auch zu einem erkennbaren Porenwachstum.

5.7.2 Untersuchung der Beständigkeit der Phosphatbindung an Luft mittels REM

Schon die chemischen Analysen geben keinen signifikanten Hinweis drauf, dass Phosphat aus der Probe abdampft. Die REM-Untersuchungen bestätigen diesen Befund. An Anschliffen der Oberfläche der bei 1200°C/200h gebrannten Proben A und B gibt es keine Anzeichen dafür, dass das zwickelfüllende Aluminiumphosphat von der Oberfläche abdampfen würde (Abb. 29). Die Temperatur von 1200°C reicht offenbar nicht aus, um ein signifikantes Abdampfen der Phosphatphase zu bewirken. Ein Abdampfen von Phosphat, lässt sich bei 1200°C auch nach 200 Stunden Haltezeit nicht nachweisen.

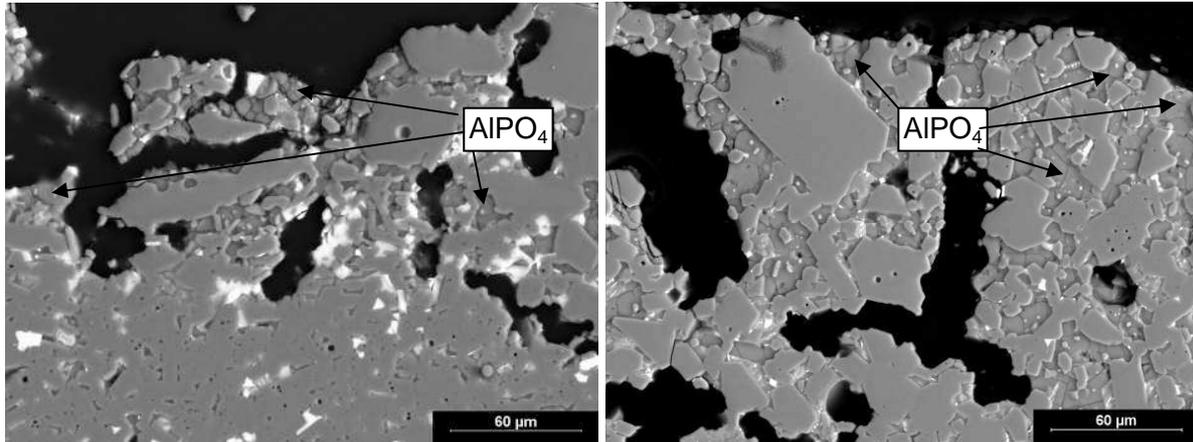


Abb. 29: Proben A (links) und B (rechts). Dargestellt sind Anschnitte der Probenoberflächen nach der Behandlung bei 1200°C, 200h. Das AlPO_4 auf den direkten Probenoberflächen zeigt keine Tendenz, zu verdampfen.

5.7.3 Untersuchung der Kontaktzonen zwischen Aluminiumlegierung und Feuerfestmaterial

Unter den getesteten Aluminiumlegierungen geht die AlMg5-Legierung die intensivsten Wechselwirkungen mit den Erzeugnissen A-D ein, die zu festen Anhaftungen aus Metall und Krätze sowie der Infiltrationen mit dieser Legierung führen. In Abb. 30 ist eine typische Kontaktzone eines im Induktionsofen gegen AlMg5 geprüfetes Segment des Erzeugnisses A nach Vorbrand bei 1200°C/200h als rasterelektronenmikroskopische Aufnahme abgebildet. Deutlich zu erkennen ist an das an der Probenoberfläche anhaftende Metall. Zwischen Metall und der Probe befindet sich eine MgO-Schicht, an der sich im direkten Kontakt zum Feuerfestmaterial und auch am Kontakt zum Metall Spinellkristalle (MgAl_2O_4) bilden. MgO und flüssiges AlMg5 dringen zudem in das Probenmaterial ein und füllen hier einen Großteil der Poren der obersten 200-400µm des Feuerbetons aus. In dieser Schicht entsteht ebenfalls Spinell. In größerer Tiefe bleibt der Feuerbeton unverändert und besteht aus dem oben beschriebenen, bei 1200°C rekristallisierten Matrixgefüge mit großen Poren und stark verdichteten Domänen in der Matrix. Das zur Bildung des MgO notwendige Magnesium muss aus der AlMg5-Legierung stammen. Es kann beispielsweise durch die direkte Oxidation des Metalls an der sauerstoffhaltigen Atmosphäre entstehen. Das Magnesium in der Legierung besitzt jedoch bei 900°C bereits einen merklichen Dampfdruck, so dass auch gasförmiges Magnesium in die offenen Poren des Feuerfestmaterials eindiffundiert und erst hier mit Sauerstoff aus den Poren MgO bildet. Dieses reagiert teilweise mit dem Korund und bildet Spinell. Wichtig speziell in Bezug auf die Phosphatbindung ist, das MgO außerdem mit dem Aluminiumphosphat reagiert, wie ist in Abb. 31 anhand eines mit dem EDX-System durchgeführten Element-Mappings zu erkennen ist. Hier fällt auf, dass sich in der Mg-angereicherten Zone des Feuerbetons, die hier etwa 600µm tief eindringt, fast kein Phosphor nachweisen lässt.

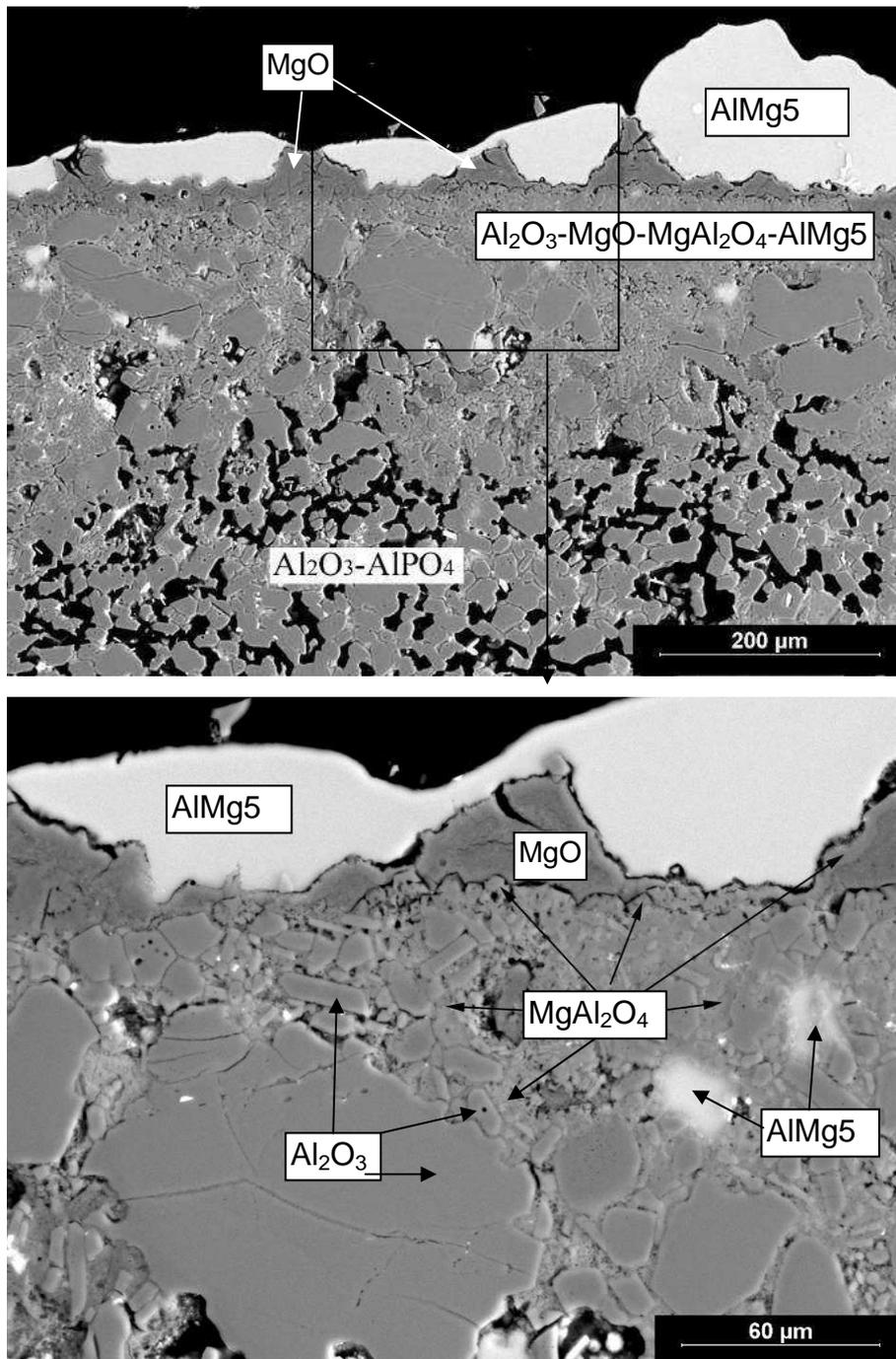


Abb. 30: REM-Abbildung einer Kontaktzone zwischen Erzeugnis A-1200°C/200h und der AlMg5-Legierung. Die auf den Segmenten festgestellten schwarzen Beläge bestehen aus MgO, Spinell und eingelagertem Metall.

Das Magnesium migriert nicht nur in die Matrix, sondern auch in die Poren der Bauxitaggregate (Abb. 31). In der Abbildung ist zudem erkennbar, dass ein Riss fast genau am Übergang der MgO-haltigen Zone zum grobporigen Originalgefüge entstanden ist. Als Ursache für die Rissbildung kann grundsätzlich sowohl die Volumenzunahme von 8% bei der Bildung von Spinell aus MgO und Al₂O₃ in Frage kommen als auch durch Spannungen infolge Temperaturwechsel und unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der MgO-haltigen Schicht und dem Originalmaterial. In Frage kommt auch die mechanische Belastung

beim Entfernen des Segments von der nach der Induktionsofenprüfung noch anhaftenden Metallhülse.

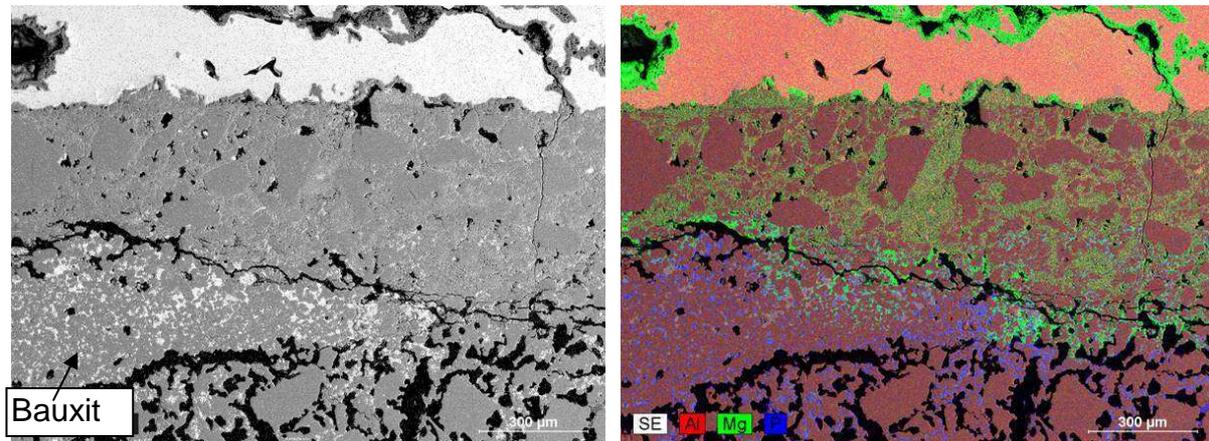


Abb. 31: links: REM-Aufnahme einer Kontaktzone zwischen AlMg5-Legierung und der Probe A-1200/200. rechts: Mit dem EDX-System für Aluminium, Magnesium und Phosphor durchgeführtes Element-Mapping der Domäne.

In jedem Fall zeigt der Riss, dass durch die Mg-Migration in die Probe eine Materialschädigung durch Abplatzen ausgelöst werden kann.

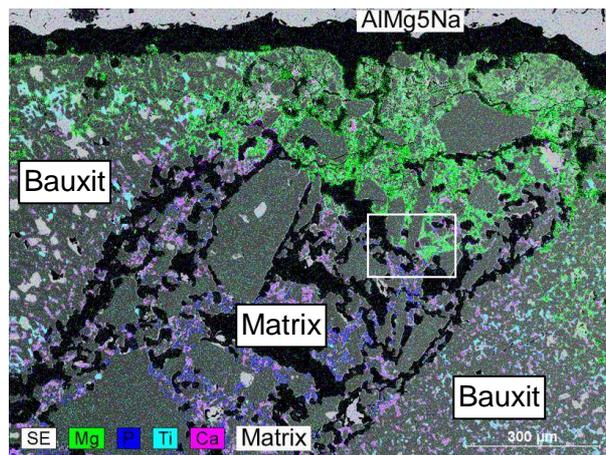


Abb. 32: A-1200/200 (Finger) gegen MgAlNa, BSE, Elementmapping; Deutlich zu erkennen ist die Mg-Migration sowohl in Bauxitaggregate als auch in die phosphatgebundene Matrix. Eingezeichnet ist der in Abb. 33 dargestellte Ausschnitt.

Zur genaueren Untersuchung der Verdrängung von Phosphat wurde eine weitere Domäne untersucht, in der die Verdrängung phänomenologisch gut nachzuvollziehen ist (Abb. 32-33). Dabei handelt es sich um einen in AlMg5Na geprüften Finger des Erzeugnisses A, ebenfalls nach Vorbrand bei 1200°C/200h. In Abb. 33 ist klar erkennbar, dass sich Magnesiumverbindungen zunächst gerade in den Zwickelpositionen einlagern, in denen sich im Mg-freien Gefüge das Aluminiumphosphat befindet. Demnach findet eine Reaktion statt zwischen dem Aluminiumphosphat und dem eindiffundierenden Magnesiumdampf.

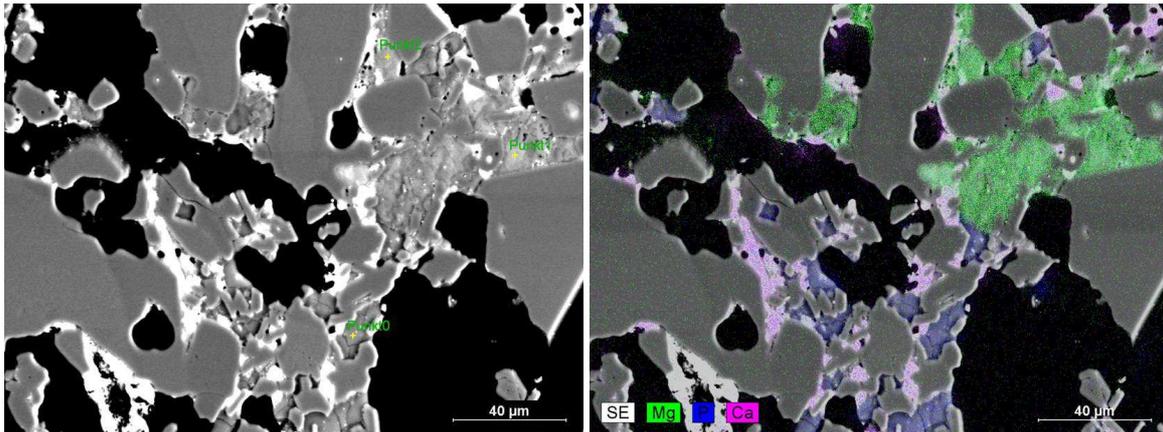


Abb. 33: A-1200/200 (Finger) in AlMg5Na; REM-Aufnahme, Elementmapping. Abgebildet ist der scharfe Übergangsbereich zwischen Mg-angereicherter Matrix (grün) und unbeeinflusster, AlPO_4 -gebundener Matrix. Die eingezeichneten EDX-Analysen ergeben: Punkt 0: AlPO_4 ; Punkt 1&Punkt 2 sind undefiniert, Hauptkomponenten sind MgO und Al_2O_3 , Nebenkomponten sind SiO_2 , CaO und P_2O_5

Berechnungen mit der Software Factsage ergeben, dass bei den Prüfbedingungen von 900°C bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ab $\log_{\text{PO}_2} = -10,5$ bei Anwesenheit einer AlMg-Legierung Aluminiumphosphat thermodynamisch nicht stabil ist, sondern mit dem Magnesium aus der Legierung Magnesiumphosphat bildet (Abb. 34).

Allerdings beschreibt diese Reaktion den REM-Befund in Abb. 33 nicht vollständig, da Phosphat in der Mg-angereicherten Zone nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden kann. Weitere Berechnungen mit Factsage ergeben, dass bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($\log_{\text{PO}_2} < -18$) die Stabilität von Magnesiumphosphat abnimmt (Abb. 35). Gleichzeitig gewinnt die Phase $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$, eine Erdalkali- β -Tonerde, an Stabilität, d.h. das Magnesiumphosphat kann mit Ca-Al-Phasen der Umgebung unter Bildung des Ca-Mg-Al-Oxids reagieren. Das dabei frei werdende Phosphoroxid hat bei dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck bei 900°C bereits einen erheblichen Dampfdruck von 10^{-4} bar (Abb. 36) und kann so das System verlassen, in Übereinstimmung mit dem Befund unter dem Rasterelektronenmikroskop.

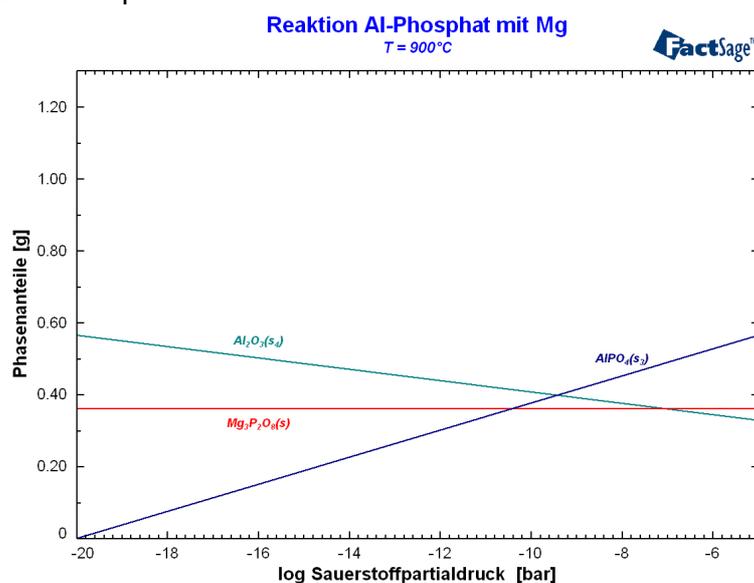


Abb. 34: Berechnung der Phasenanteile von AlPO_4 , $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

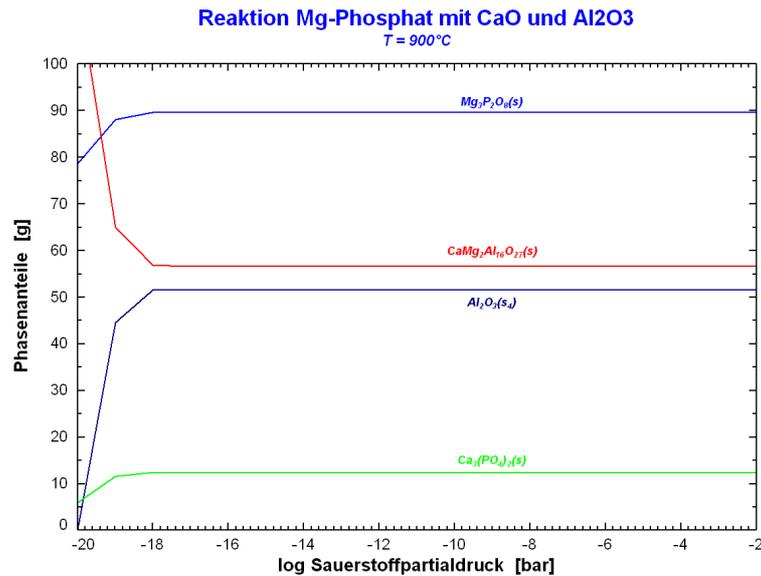


Abb. 35: Berechnung der Phasenanteile von $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{22}$ (ein Erdalkali- β -Korund), AlPO_4 , und Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

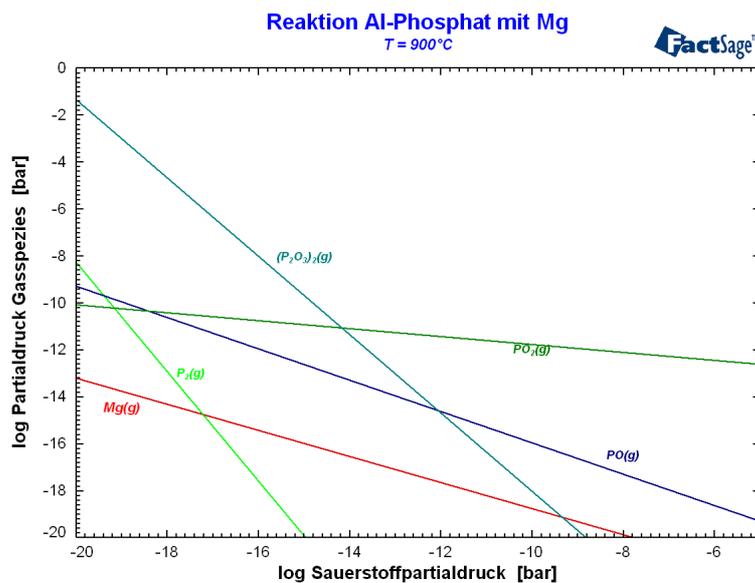


Abb. 36: Abhängigkeit des Partialdrucks verschiedener Phosphoroxide, Phosphor und Magnesium in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Auffällig ist, dass die an Magnesiumverbindungen angereicherte aber an Phosphat verarmte Kontaktzone nicht sehr tief in das Feuerfestmaterial reicht, sondern meist innerhalb 500 μm dicken Schicht endet. Wie schon erwähnt, ist diese veränderte Zone zudem oft sehr dicht im Vergleich zur porösen Phosphatmatrix (Abb. 30, 31). Dies legt den Schluss nahe, dass das Fortschreiten der Mg-Diffusion durch diese Schicht behindert wird, da aus der Legierung abdampfendes Magnesium nicht oder nur sehr langsam durch die verdichtete Schicht hindurch tiefer in das Feuerfestmaterial diffundieren kann. Somit tritt eine Passivierung ein, welche den Fortschritt der oxidischen Mg-Einlagerung und den Abbau von Aluminiumphosphat behindert. Jedoch ist die passivierende Schicht grundsätzlich gefährdet abzuplatzen, denn durch ihre erhöhte Dichte können mechanische Spannungen bei

Temperaturwechselbelastung oder durch eine bei einem Temperaturanstieg fortgesetzte Spinellbildung durch Reaktion des noch freien MgO mit Al_2O_3 , welche mit einer Volumenvergrößerung von 8% verbunden ist, auftreten.

Werden die bei nur 800°C vorgebrannten Proben des Erzeugnisses A gegen AlMg5 geprüft, ist das Ergebnis der REM-Untersuchungen grundsätzlich ähnlich. In Abb. 37 ist eine entsprechende Kontaktzone als Elementverteilungsbild dargestellt. Jedoch ist bei den niedriger gebrannten Proben die Einlagerung von Magnesiumverbindungen weniger intensiv als in den bei 1200°C vorgebrannten Proben. Die magnesiumreiche Zone erreicht nur eine Dicke von etwa 100µm. In Abb. 37 ist zudem gut erkennbar, dass hier die Einlagerung von Magnesiumverbindungen in Bauxitaggregate der Einlagerung in die Phosphatmatrix vorausgeht. Eine schmale, mit Mg angereicherte Zone geht hier von einem Bauxitkorn in die Matrix über. Offenbar führt die nach 800°C feinkristallin vorliegende Phosphatmatrix dazu, dass die Einlagerung von Magnesiumverbindungen zu einer so hohen Verdichtung führt, dass der weitere Fortschritt der Einlagerung effektiver gebremst wird als in der grobporigen Phosphatmatrix, so wie sie nach den 1200°C-Vorbränden vorliegt.

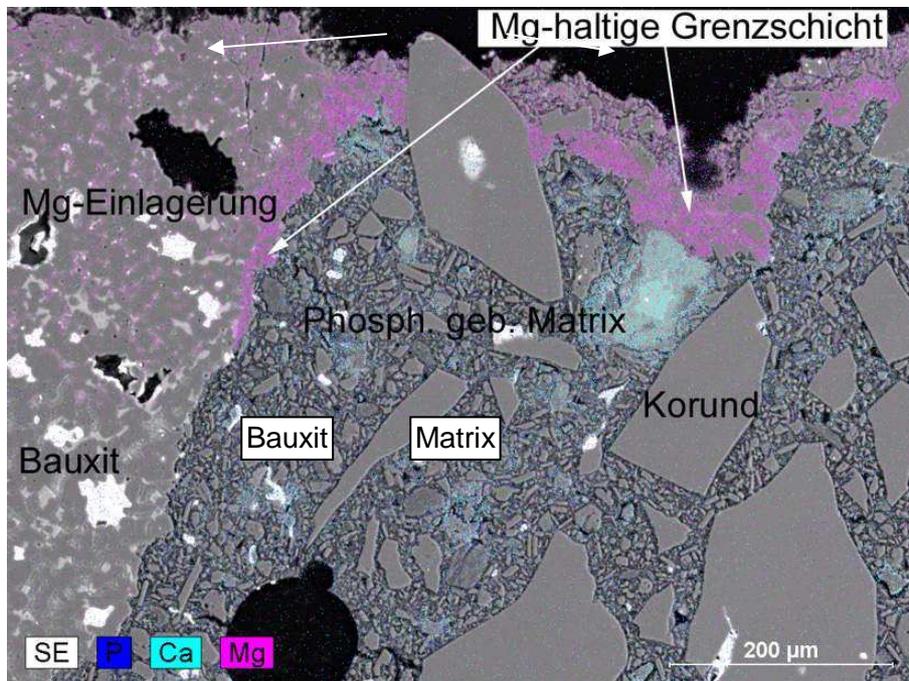


Abb. 37: A-800°C/200h (Finger) gegen AlMg5Na, Elementmappung. Die Einlagerung von oxidischen Magnesiumverbindungen dringt tiefer in Bauxitkörnern ein als in die feinkristalline phosphatgebundene Matrix.

Bei der Untersuchung der Kontaktzonen des Erzeugnisses B mit der AlMg5-Legierung stellt sich heraus, dass hier die gleichen Phänomene auftreten wie bei Material A. Beispielhaft zeigen dies die Abbildungen 38 & 39. Die Einlagerung von MgO geschieht jedoch in B mit etwas verstärkter Intensität, was durch die etwas größeren Poren von B im Vergleich zu A zu erklären ist. Wie in A führt die Migration von Mg zur Zersetzung der Phosphat-Bindephase sowie zu einer Gefügeverdichtung, die den weiteren Einlagerungsprozess schließlich unterbindet. Jedoch, wie in Abb. 39 zu erkennen, neigt die Mg-angereicherte Zone letztlich zum Abplatzen.

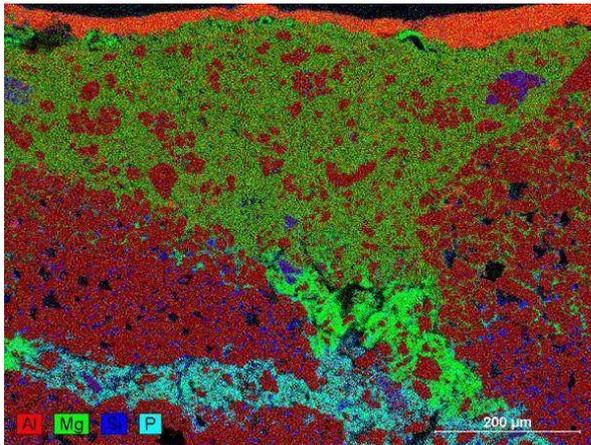


Abb. 38: B-800°C/10h gegen AlMg5

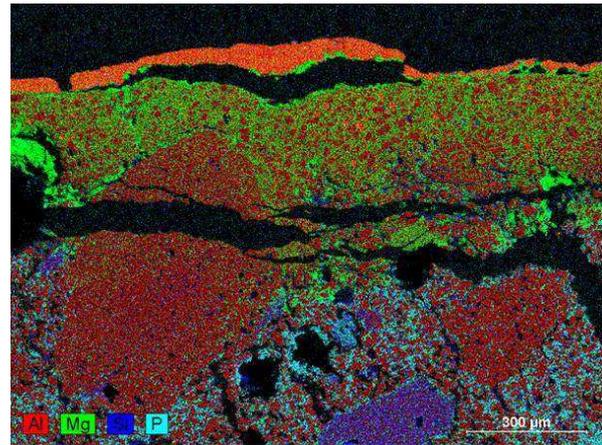


Abb. 39: B-1200°C/200h gegen AlMg5

Das Referenzerzeugnis C zeigt nur nach Vorbrand bei 800°C kaum Reaktionen mit der AlMg5-Legierung (Abb. 40), wie schon bei der makroskopisch-visuellen Betrachtung des Probekörpers durch das Fehlen von Anhaftungen und Ausbrüchen festgestellt werden konnte. Auf der Oberfläche der bei 1200°C vorgebrannten Probe wurden jedoch makroskopisch und im Anschliff Anhaftungen festgestellt.

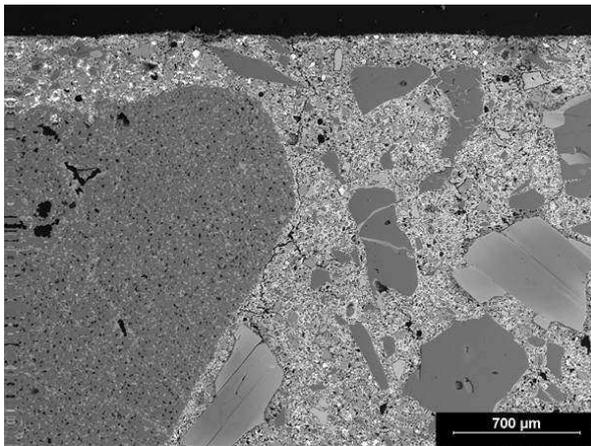


Abb. 40: C-800°C/10h gegen AlMg5

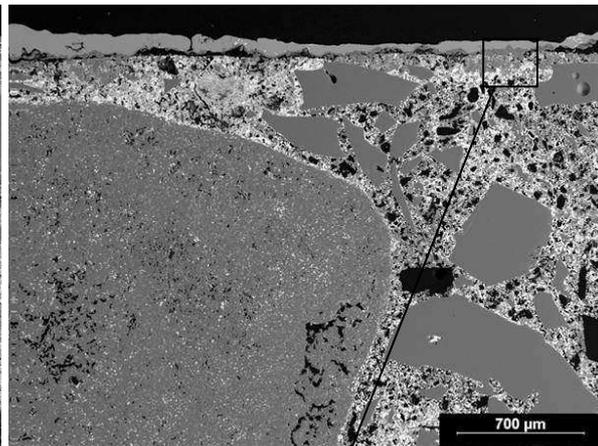


Abb. 41: C-1050°C/200h gegen AlMg5

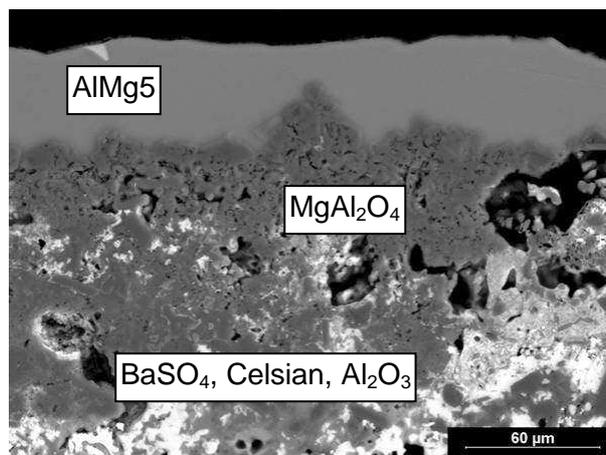


Abb. 42: C-1050°C/200h gegen AlMg5; Detailaufnahme des Kontaktes zwischen der Legierung und dem Feuerfesterzeugnis. Spinell wächst in die Metallschmelze, haftet aber auch am Feuerfestmaterial und wirkt so als Haftvermittler.

Wie in den Abb. 41 & 42 erkennbar ist, entwickelt sich eine keramische Bindung zwischen der Oxidhaut auf der Legierung (Spinell, MgAl_2O_4) und dem Feuerbeton, wodurch es zu den intensiven Anhaftungen von Metall und Krätze kommt. Die Entstehung solcher „Brücken“ zwischen Metall und Feuerfesterzeugnis findet an der bei 800°C gebrannten Probe nicht statt. Wahrscheinliche Ursache hierfür sind die in C enthaltenen Antihafmittel Bariumsulfat und Kalziumfluorid.

Die Wechselwirkungen zwischen AlMg5 und dem Hibonit-basierten Modellwerkstoff D sind in den Abb. 43-44 dargestellt. Wie bei der makroskopischen Beschreibung der Prüfkörper beschrieben, befinden sich auf diesen stellenweise Anhaftungen. Bei der Betrachtung dieser Anhaftungen im Dünnschliff unter dem REM ist erkennbar, dass ausgehend vom Feuerfestmaterial Spinellkristalle in die Legierung wachsen. So kommen Brücken zwischen Feuerfest und Metall zustande, ähnlich wie bei Erzeugnis C beobachtet. Die relativ geringe mechanische Festigkeit des Modellversatzes kommt in Abb. 43 zum Ausdruck, in der deutliche Risse auftreten, die jedoch präparationsbedingt sind. Nicht präparationsbedingt ist der zwischen anhaftender Metallschicht und Feuerfest vorhandene Riss in Abb. 43. Risse dieser Art führen zu den makroskopischen Ausbrüchen, wenn beim Ausbau der Prüfsegmente das anhaftende Metall von dem relativ geringfesten Feuerfestmaterial getrennt werden.

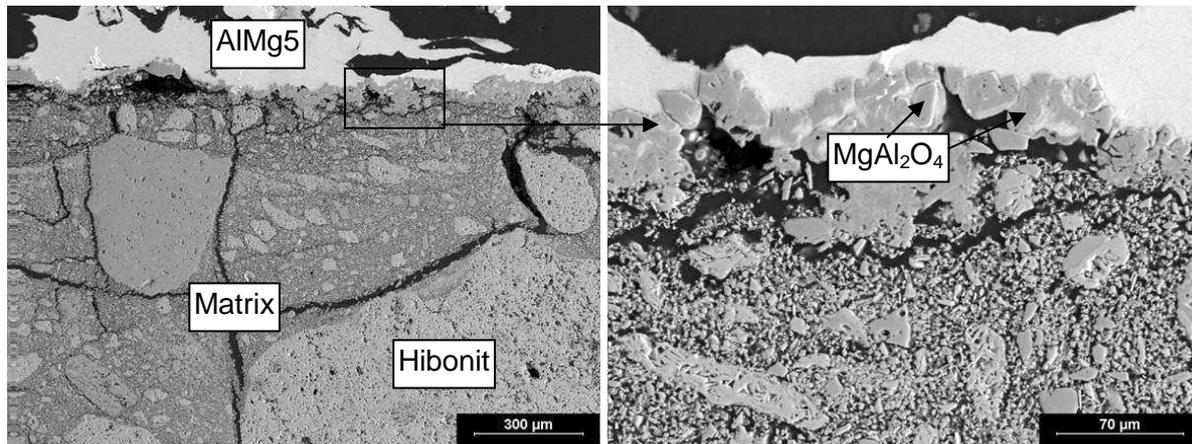


Abb. 43: D- $800^\circ\text{C}/200\text{h}$ gegen AlMg5. links: Übersicht; recht s: Detailaufnahme

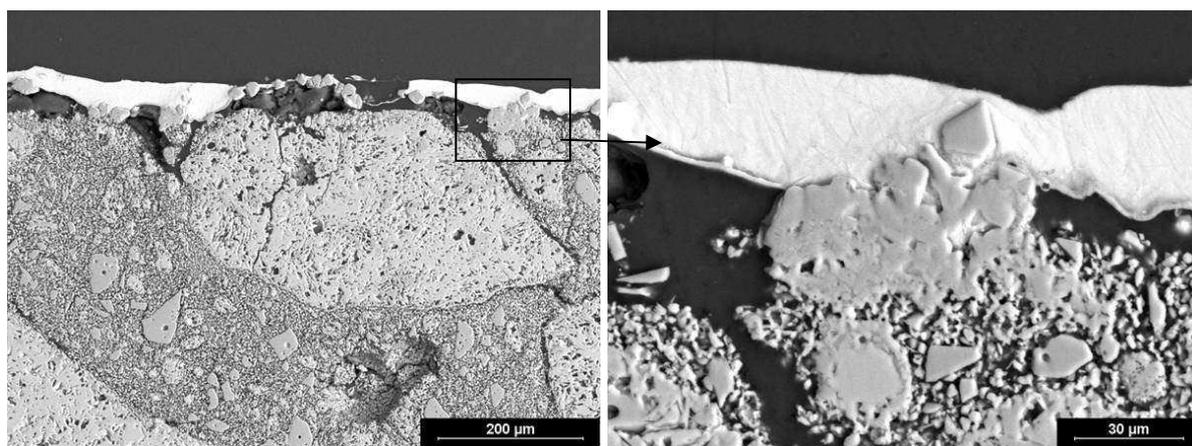


Abb. 44: D- $1200^\circ\text{C}/10\text{h}$ gegen AlMg5. links: Übersicht; recht s: Detailaufnahme

Verglichen mit AlMg5 sind die Wechselwirkungen des reinen Aluminiums mit den phosphatgebundenen Erzeugnissen weit weniger intensiv, wie sich bei der Untersuchung der Kontaktzonen erweist. Beispielhaft ist in Abb. 45 der Kontakt zwischen Erzeugnis A nach

Vorbrand bei 800°C/10h im Kontakt mit Aluminium dar gestellt. Ein chemischer Angriff des Aluminiums ist nicht feststellbar. Aluminiumphosphat liegt unmittelbar am Kontakt vor und wurde nicht zersetzt.

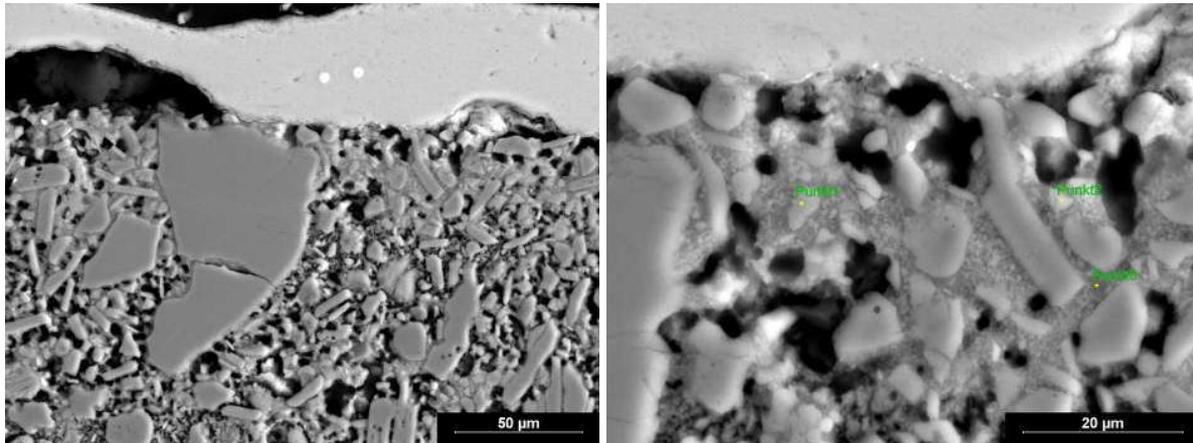


Abb. 45: A-800°C/10h gegen Al. Punkt 0: AlPO_4 , Punkt 1: Al_2O_3 , Punkt 2: $\text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Im Oberflächenbereich befindet sich ein erhöhter Anteil an Aluminiumphosphat, der offenbar herstellungsbedingt ist (Gießhaut).

Auch in der Kontaktzone der bei 1200°C/200h vorgebrannten Probe ergeben sich keine Hinweise für eine Korrosion der Phosphatbindung (Abb. 46). Das hier in groben Zwickelfüllungen auftretende Aluminiumphosphat existiert bis an die unmittelbare Probenoberfläche.

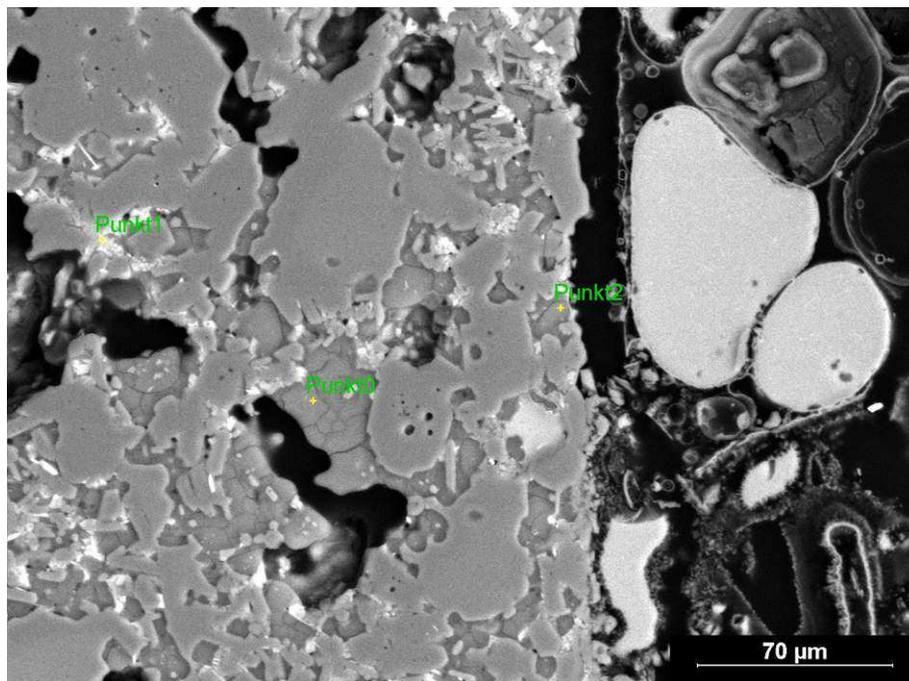


Abb. 46: Kontaktzone des Segments A-1200°C/200h gegen reines Aluminium. Bei den markierten Punkten 0&2 handelt es sich um AlPO_4 , bei Punkt 1 um Kalzium-Aluminiumphosphat

Bei der Untersuchung der Kontaktzonen der Probekörper gegen die AlSi9Cu2 -Legierung fällt allgemein auf, dass es zu ähnlichen, jedoch stark abgeschwächten Phänomenen kommt wie bei den Prüfungen gegen die AlMg5 -Legierung (Beispiel Abb. 47). Es bildet sich eine weniger als 100µm dicke, durch eingelagerte oxidische Magnesiumverbindungen verdichtete

Zone, die zum Abplatzen neigt. Die Erklärung liefert die Analyse der AlSi9Cu2-Legierung (Tabelle 10), in der ein Magnesiumgehalt von etwa 0,5 Gew.-% festgestellt wird. Spezifische Reaktionen durch das in der Legierung enthaltene Silizium und Kupfer wurden nicht festgestellt.

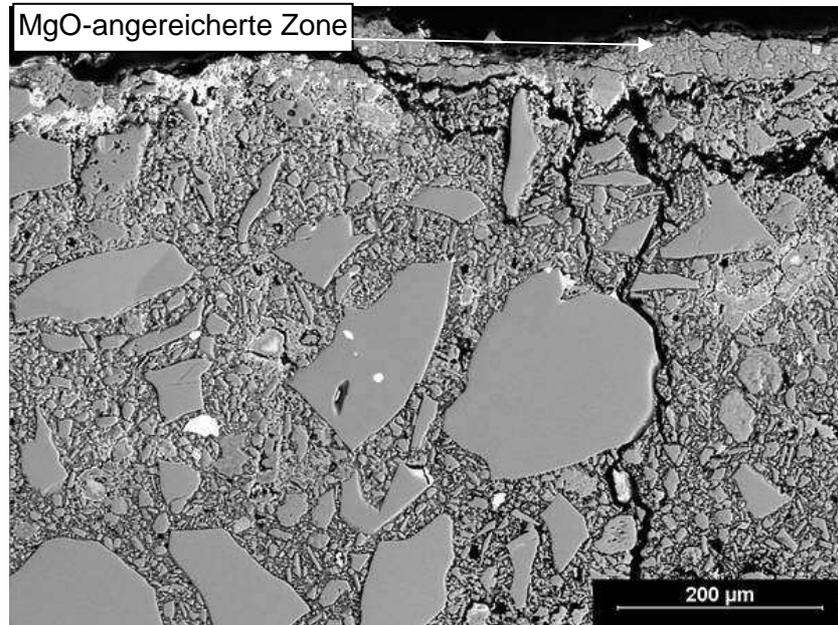


Abb. 47: Kontaktzone des Segments A-800°C/10h gegen AlSi9Cu2.

5.7.4 Untersuchung der Infiltration des flüssigen Metalls

Insgesamt wurden bei den durchgeführten Induktionsofenprüfungen der Segmente unter den atmosphärischen Versuchsbedingungen unter Luft oder Verbrennungsatmosphäre Risse nur sehr lokale Metallinfiltrationen festgestellt. Im Unterschied dazu treten Metallinfiltrationen in den Fingerproben der dynamischen Induktionsofen-Fingertests Metallinfiltration sowohl bei Material A als auch bei D auf, welche schon bei der makroskopischen Beschreibung der Prüfkörper beschrieben und quantifiziert wurden.

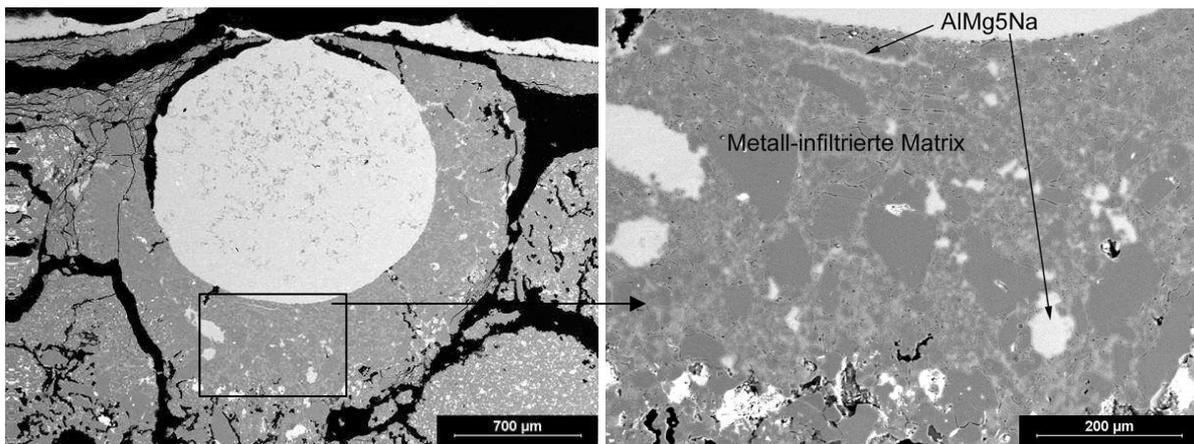


Abb. 48: Metallinfiltration in A-1200/200 (Finger) durch AlMg5Na; links: die Legierung infiltriert eine oberflächliche Pore, während breite Risse nicht infiltriert werden. Rechts: In der Detailaufnahme ist erkennbar, dass selbst feinste Risse und Poren infiltriert werden. Im metallinfiltrierten Bereich existiert ein fast porenfreies Metall-Keramik-Verbundgefüge.

In den untersuchten Dünnschliffen der Fingerproben der Erzeugnisse A und D wird festgestellt, dass bevorzugt die mikroporösen Domänen infiltriert werden, größere Risse und Poren jedoch nur selten. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 48 dargestellt. Der grundsätzlich gleiche Befund ist auch in Abb. 49 erkennbar. Die Metallinfiltration beginnt dort, wo eine keramische Bindung zwischen der Oxidschicht auf der Legierung und dem Feuerfestmaterial besteht.

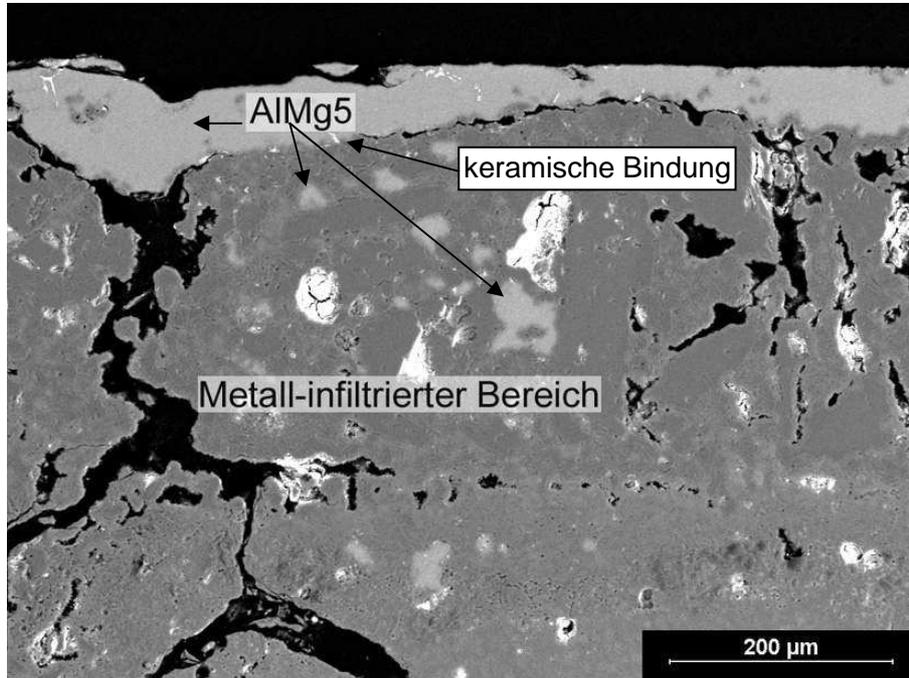


Abb. 49: Metallinfiltration in A-1200/200 durch AlMg5; Metallinfiltration in mikroporöse Bereiche.

Wenn die Oxidschicht auf dem Metall bei der Bildung einer keramischen Bindung mit dem Feuerfestmaterial reagiert, dann kann Metall offenbar deshalb infiltrieren, weil die Oxidhaut durch die Reaktion nun ein chemisch und mineralogisch äquivalenter Bestandteil zu dem Feuerfestmaterial geworden ist. Das bedeutet jedoch, dass das Metall, welches seine vorherige Oxidhaut natürlich benetzte, nun das Feuerfestmaterial benetzt und bei Vorhandensein von sauerstofffreien Poren und Rissen in diese infiltriert. In einem mikroporösen Gefüge ist die Sauerstoffzufuhr durch Diffusion kinetisch behindert und es bildet sich so lange keine neue, infiltrationshemmende Oxidhaut auf dem Flüssigmetall, bis eine große Pore oder ein Riss mit ausreichend Sauerstoff erreicht wird. Dann bildet sich durch Kontakt zu Sauerstoff eine neue Oxidhaut auf dem Metall und verhindert eine weitere Infiltration. Dieser Mechanismus ist in den Abbildungen 48 und 49 klar erkennbar. Dass oxidische Bestandteile wie Spinell und Korund in der vorliegenden mikrokristallinen Form unter den herrschenden Bedingungen von AlMg5 benetzt werden, was eine Voraussetzung für die Metallinfiltration ist, ist schon in den Abbildungen 41 – 43 erkennbar.

Die geringe Verfügbarkeit von Sauerstoff in den Fingerproben, welche die meiste Zeit eingetaucht sind und beim Herausziehen mit Metall und Krätze behaftet sind, erklärt, dass sie intensiver von Metall infiltriert werden als die eingebauten Segmente. Diese haben auf einer Seite keinen Kontakt zum Flüssigmetall, so dass Sauerstoff offenbar von außen durch die offenen Poren des Feuerfestmaterials bis an die Metallseite vordringen kann.

Die in Abb. 50a-d dargestellte Infiltration von AlMg5 in das Gefüge des Modellversatzes D beruht offenbar ebenfalls auf dem oben beschriebenen Mechanismus. Metall kann in das

mikroporöse Gefüge dieses Werkstoffs infiltrieren. Die Hibonit-Großkörner werden jedoch durch das Metall kaum infiltriert, wie in Abb. 50a erkennbar ist. Bei der bräunlichen Infiltration, die deutlich tiefer eindringt als die Metallinfiltration, handelt es sich um MgO. Es dringt in das Material ein, so wie es für die geprüften Segmente des Materials A ausführlich beschrieben wurde und kann grundsätzlich auch hier die Phosphatbindung angreifen. Die Hibonitkörner der Grobfraction werden deutlich langsamer von MgO durchdrungen als die Matrixbereiche (Abb. 50a).

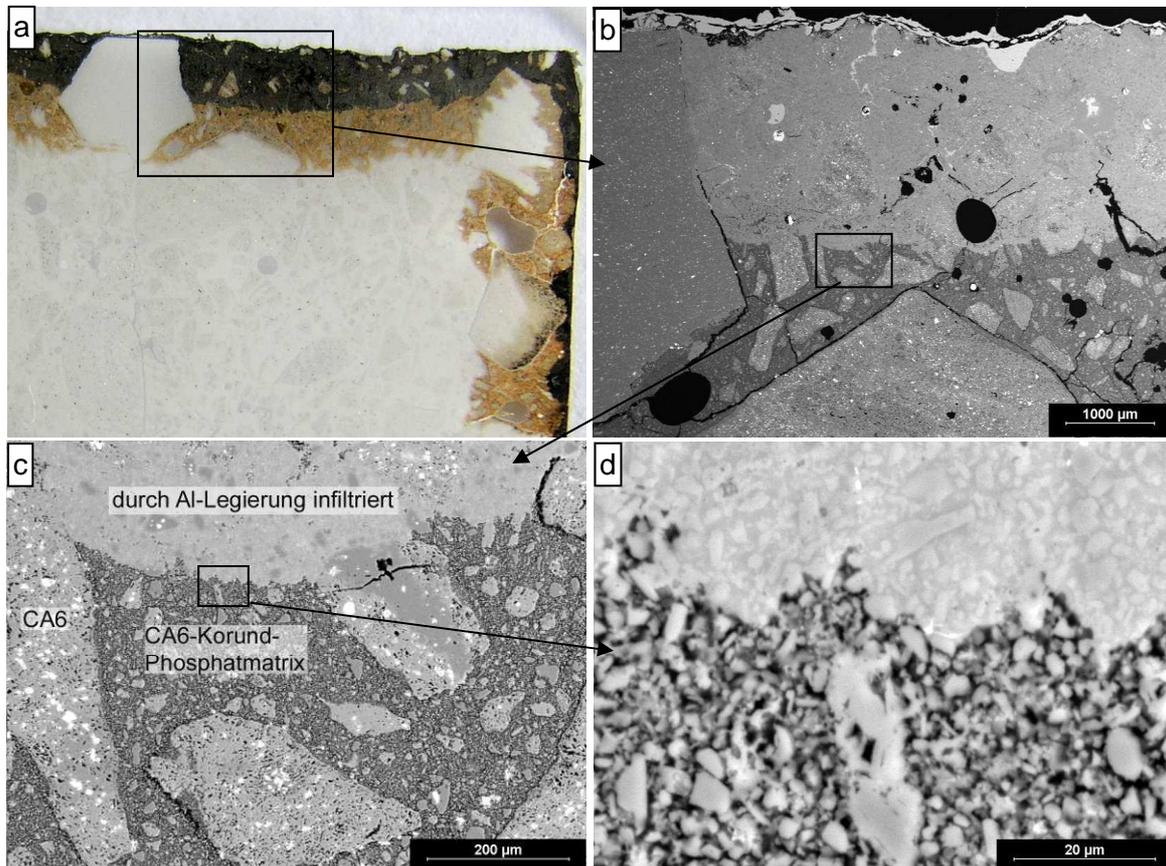


Abb. 50a-d: Infiltration von AlMg5 (schwarz in 50a) sowie MgO (braun in 50a) in Erzeugnis D

5.8 Bestimmung der Legierungszusammensetzungen vor und nach den Induktionsofenprüfungen

Die Zusammensetzung der Metalllegierungen vor und nach den Induktionsofenprüfungen wurde mittels Funkenspektrometrie ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt. Es wird festgestellt, dass die Metallzusammensetzungen nach den Induktionsofenversuchen keine wesentlichen Veränderungen im Vergleich zum Ausgangsmetall zeigen. Die in dem Induktionsofentiegel vorhandene Menge von 6kg geschmolzener Aluminiumlegierung bildet daher ein ausreichend großes Reservoir für konstante Versuchsbedingungen.

Tabelle 9: Zusammensetzung der Aluminiumlegierungen vor und nach den Induktionsofenversuchen.

	Al100 gegen A, C gegen B			AlMg5 gegen A, C gegen B			AlSi9Cu2 gegen A / C gegen B		
Al	99,80	99,80	99,80	93,60	93,70	93,60	86,60	86,80	86,80
Si	0,044	0,044	0,045	0,14	0,15	0,15	9,46	8,91	8,98
Fe	0,106	0,106	0,109	0,34	0,38	0,38	0,46	0,57	0,53
Cu	0,001	0,005	0,001	0,037	0,039	0,039	1,92	2,24	2,20
Zn	0,013	0,013	0,013	0,013	0,014	0,014	0,67	0,66	0,66
Mn	0,002	0,002	0,002	0,83	0,90	0,87	0,34	0,30	0,28
Mg	0,001	0,000	0,001	4,90	4,74	4,83	0,46	0,26	0,29
Ca	0,005	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000
Na	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Summe	99,98	99,97	99,97	99,86	99,92	99,88	99,91	99,74	99,74

6 Zusammenfassende Diskussion

Bezüglich der Abschätzung der zu erwartenden Einseigenschaften der untersuchten Erzeugnisse A-D lassen sich anhand der durchgeführten Untersuchungen wichtige Aussagen treffen. Das Gefüge der Matrix in den Erzeugnissen A und B weist nach Vorbrand bei 800°C (entsprechend dem Badbereich) mikroporöse Eigenschaften auf, die durch das hier vorliegende feinkristalline Gefüge der Phosphatphasen bedingt ist. Sowohl die über die ermittelten mittleren Porendurchmesser von <1µm als auch die REM-Gefügeuntersuchungen führen zu diesem Ergebnis. Durch die zwickelfüllende, mikroporöse Phosphatmineralisation wird die Entstehung eines zusammenhängenden Netzwerks grober Poren verhindert. Ein solches Gefüge ist eine Voraussetzung zur Verhinderung der Infiltration von Aluminiumschmelzen wenn man berücksichtigt, dass das flüssige Metall Poren von <0,5-1µm erfahrungsgemäß nicht infiltrierte [35].

Trotz dieser positiven Grundvoraussetzung verhalten sich die bei 800°C vorgebrannten Erzeugnisse A und B bei der Induktionprüfung gegen unterschiedliche Aluminium-Legierungszusammensetzungen nicht so Aluminiumabweisend wie das Referenzerzeugnis C, welches nach Vorbrand bei 800°C in den Induktionsofenprüfungen deutlich weniger beschädigt oder mit Krätze behaftet wird. Die intensivste Schädigung geht dabei von der AlMg5-Legierung aus. Die Schädigungen bei A und B bestehen nicht in einer intensiven Metallinfiltration, sondern sie kommen durch intensives Anhaften von Metallresten und Krätze auf den Kontaktflächen zum Flüssigmetall zustande. Durch das intensive Anhaften an A und B kommt es beim Trennen der erkalteten Segmente vom anhaftenden Metall auch zu Ausbrüchen an den Kontaktflächen. Offenbar ist das gute Verhalten des relativ SiO₂-reichen und etwas göberporigen Referenzerzeugnisses durch die Wirksamkeit seiner Anti-Benetzungszusätze bedingt. Fest anhaftende Krätze ist im praktischen Einsatz problematisch, da bei ihrer mechanischen Entfernung mit schwerem Werkzeug gearbeitet werden muss, wobei es dabei zu Schäden an der feuerfesten Auskleidung der Ofenaggregate kommen kann.

Die bei 1200°C bzw. 1050°C vorgebrannten Segmente der Erzeugnisse A, B und C werden in den Prüfungen im Induktionsofen deutlich stärker durch intensive Anhaftungen und dadurch verursachte Ausbrüche beschädigt als nach Vorbrand bei 800°C. Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus den ermittelten Mikroporen-Verteilungskurven die zeigen, dass die phosphatgebundenen Erzeugnisse A und B während des Vorbrandes bei 1200°C eine Vergrößerung der Poren um 1-2 Größenordnungen erfahren. Dadurch erhöht sich das Haft- und Infiltrationsvermögen der Aluminiumlegierungen. Die Untersuchungen der Gefüge nach

dem Vorbrand bei 1200°C bestätigen, dass die Matrix im Gegensatz zur Vorbrandtemperatur von 800°C sehr grob rekristallisiert vorliegt. Die kristallinen Bestandteile erfahren eine Sammelkristallisation, wodurch bei gleichzeitig nur geringer äußerlicher Schwindung des Probekörpers zwangsläufig auch die Poren wachsen.

Wie die mikroanalytischen Untersuchungen der Kontaktzonen zwischen Feuerfest und Aluminiumlegierung zeigen, ist der besonders aggressive Einfluss der AlMg5-Legierung darauf zurückzuführen, dass aus der Legierung abdampfendes Magnesium in die Probe diffundiert, dort oxidiert und sich in Form von MgO abscheidet oder mit Bestandteilen des Feuerfesterzeugnisses reagiert. So entsteht beispielsweise Spinell durch die Reaktion von MgO mit Korund. Jedoch wurde als charakteristisches Ergebnis der Wechselwirkung der Erzeugnisse A und B mit AlMg5 festgestellt, dass Aluminiumphosphat in dem Bereich zersetzt wird, in dem es zur Einlagerung von MgO kommt. Bei den bei 800°C vorgebrannten Proben mit ihren vergleichsweise dichten Gefüge dringt die Zone der MgO-Einlagerung bei gleichzeitiger AlPO_4 -Zersetzung nicht tief in die Matrix ein (ca. 100µm), in die bei 1200°C gebrannten Proben jedoch deutlich tiefer (200-700µm). Der Abbau von Aluminiumphosphat im Kontakt zu MgO konnte in Dünnschliffen der Proben A und B unter dem Rasterelektronenmikroskop festgestellt und dokumentiert werden. Berechnungen mit der Software Factsage ergeben ein thermodynamisch sinnvolles Reaktionsmodell, welches den Abbau von AlPO_4 durch Magnesium und schließlich das Abdampfen von P_2O_3 unter stark reduzierenden Bedingungen beschreibt. Die entstehenden, an Phosphat stark verarmten oder sogar phosphatfreien Gefügebereiche sind durch das eingelagerte MgO jedoch sehr dicht. Dadurch wird offenbar das weitere Eindringen von Magnesium in noch tiefere Zonen des Feuerbetons verhindert, woraus sich ein Passivierungsmechanismus ableitet. Jedoch können die Mg-angereicherten Zonen in der betrieblichen Praxis grundsätzlich zum Abplatzen neigen, etwa durch auftretende Spannungen bei Temperaturwechsel oder vermehrter Spinellbildung bei einer Temperaturerhöhung, wenn es dazu in der Praxis kommt. Die in den Schliffen der geprüften Segmente beobachteten Risse und die Ausbrüche an den Segmenten werden durch das intensive Anhaften der MgO-reichen Schicht an das Metall verursacht. Hinweise darauf, dass Aluminium mit der Phosphatbindung reagiert, was thermodynamisch ebenfalls möglich ist, konnten nicht festgestellt werden.

Bei den Induktionsofenprüfungen von Segmenten des bei 1050°C vorgebrannten Material C lässt sich ebenfalls eine erhöhte Anhaftung von Aluminium und Krätze feststellen. Die Untersuchungen am REM ergeben, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass das in dem Erzeugnis enthaltene Bariumsulfat mit der alumosilikatischen Matrix reagiert und den Ba-Feldspat Celsian bildet. Dieser besitzt offenbar nicht die benetzungsvermindernde Wirkung des BaSO_4 . Die Beobachtung, dass die anfänglich guten Benetzungseigenschaften bariumsulfathaltiger Feuerbetone mit der Zeit und vor allem nach überhöhter Temperatur nachlassen, ist aus der Praxis bekannt.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die phosphatgebundenen Feuerbetone A und B nur dann für den Einsatz in Aluminium-Schmelzöfen geeignet sein können, wenn ihre phosphatgebundene Matrix bei Temperaturen um 1200°C nicht so intensiv rekristallisiert wie hier beobachtet. Wenn das mikroporöse Gefüge, wie es in A und B nach Vorbrand bei 800°C existiert, auch nach einem Vorbrand bei mindestens 1200°C erhalten bliebe, könnten sie eine Alternative zu den bariumsulfathaltigen zementarmen Feuerbetonen darstellen, die ihre aluminiumabweisenden Eigenschaften schon ab deutlich niedrigeren Temperaturen verlieren, wie die bei 1050°C festgestellte Celsianbildung zeigt.

Als Konsequenz in Bezug auf das Sinterverhalten der Erzeugnisse A und B wurde das phosphatgebundene ungeformte Erzeugnis D in das Versuchsprogramm aufgenommen, welches als Modellmaterial zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der phosphatgebundenen mikroporösen Bindematrix und seiner Aluminiumbeständigkeit dient. Material D enthält als Rohstoffbasis keinen Bauxit, sondern Kalziumhexaluminat (CA6) und Tabulartonerde. CA6 wurde aufgrund seiner mikroporösen Struktur eingesetzt, welche die Aluminiuminfiltration effektiver behindert als Bauxit. Zudem gibt es Hinweise, dass CA6 von Aluminiumschmelzen weniger intensiv benetzt wird als Aluminiumoxid. Ein weiterer Schutz vor der Korrosion durch Aluminium ist die chemische Reinheit dieses Produktes, welches fast kein SiO_2 , Fe_2O_3 oder TiO_2 enthält, wie sie typischerweise in Bauxit enthalten sind und von Aluminium reduziert werden können.

Die Probenvorbehandlung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den bauxitbasierten Erzeugnissen. Wie sowohl die Mikroporen-Verteilungskurven als auch die Feststellungen am REM zeigen, dass D eine verglichen mit A, B und C deutlich höhere Beständigkeit der Matrix auch im Temperaturbereich bis 1200°C besitzt. Die Untersuchungen nach der normalen Induktionsofenprüfung und nach der Durchführung des erweiterten Induktionsofen-Fingertests zeigen zudem eine höhere Beständigkeit gegenüber den Aluminiumlegierungen als die Erzeugnisse A und B sowohl nach Vorbrand bei 800°C als auch nach 1200°C . Die in den Fingertests beobachtete Infiltration durch die AlMg5-Legierung und die hier ebenfalls festgestellte MgO-Einlagerung ist zudem nicht mit einer tiefgründigen Zerstörung der Bindematrix verbunden, so wie es in Material A festgestellt wurde.

Obwohl die Aluminiumresistenz des Modellmaterials D gegenüber den beiden anderen untersuchten phosphatgebundenen Massen deutlich verbessert ist, eignet sich das Material in seinem derzeitigen Entwicklungsstand noch nicht für den industriellen Einsatz, da hierfür seine Festigkeit erhöht werden muss.

Bezüglich der Infiltration von flüssigen Aluminiumlegierungen haben insbesondere die Prüfungen mit dem erweiterten Induktionsofen-Fingertest mit der AlMg5-Legierung interessante Infiltrationsmechanismen ergeben. Die Untersuchung der Metallinfiltration hat gezeigt, dass sie unter praktisch sauerstofffreien Bedingungen auch in mikroporöse Gefüge erfolgen kann. Sauerstoffarme Bedingungen herrschen in der betrieblichen Praxis an der feuerfesten Auskleidung unterhalb des Badspiegels. Im stets eingetauchten Badbereich wird nicht das Temperaturniveau erreicht, in dem es in den Erzeugnissen A und B zur Rekristallisation der Matrix kommt. Im Falle ihres Einsatzes könnten sie daher hier die Metallinfiltration behindern. Problematisch wird es in dem Teil des Badbereichs eines Aluminium-Schmelzofens, der bei niedrigem Füllstand einer zeitweise heißen Atmosphäre ausgesetzt werden kann „Bellyband“-Bereich. Hier besteht die Möglichkeit, dass die Matrix in den Erzeugnissen A und B rekristallisiert wodurch sich ihre Aluminiumresistenz reduzieren würde, so wie es in den Induktionsofen-Fingertest-Prüfungen festgestellt wurde. Allerdings haben Temperaturen oberhalb 1000°C auch einen negativen Einfluss auf herkömmliche, zementarme Erzeugnisse mit infiltrationshemmenden Zusätzen, da diese Substanzen hier ihre Wirksamkeit verlieren.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Abe H.: Mechanism of formation of mixed oxide / metal phase ("Obake") in the Al-Si-O system. Taikabutsu Overseas, Vol. 21 No. 3, (2001) S. 141-147
- [2] Afshar S., Allaire C.: Die Verbesserung zementarmer Feuerbetone für die Ofenauskleidung durch nichtbenetzbare Zusatzstoffe. JOM - The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 53, No. 8, (2001), S. 24-27
- [3] Afshar S., Allaire C.: Untersuchung der Korrosion von feuerfestem Material durch geschmolzenes Aluminium. JOM - The J. of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol 52, Nr. 5, (2000) S. 43-46
- [4] Baab K. A. und Blackwood J.M.: Volume Stability of Phosphat-Bonded High-Alumina Brick. Ceramic Bulletin, Vol. 50, No. 7 (1971), S. 607-610
- [5] Bartha P., Lehmann H., Koltermann M.: Untersuchung zur Bindung keramischer Werkstoffe mit H_3PO_4 . Ber. Dt. Keram. Ges. Vol. 48, No. 3 (1971), S. 111-115
- [6] Bhattacharya S., Mishra A.K.: Application of Ceramite in aluminium industries. Indian Refractory Makers Association, Vol. 36, No. 4, (2003), 68-73
- [7] Bechtel H. und Ploss G.: Über das Abbinden von keramischen Rohstoffen mit Monoaluminiumphosphat-Lösung (Feuer-festbinder 32) – Teil 1. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V., Vol. 37 No. 8 (1960), S. 362-367
- [8] Bechtel H. und Ploss G.: Über die Abbindung von keramischen Rohstoffen mit Monoaluminiumphosphatlösung. Ber. Dt. Keram. Ges. e.V. Vol. 40, No. 7 (1963), S. 399-408
- [9] Chvatal T.: Wanderung der flüssigen Bindemittel bei keramischen Massen. Sprechsaal, Vol. 102, (1968), S. 874-878
- [10] Chvatal T.: Stand der feuerfesten Phosphatbindung heute. Sprechsaal 108. Jahrgang (1975), S. 576-589
- [11] Davis A.R., Meunier P., Lecointe S., Marjerrison, J.W.: Modern monolithic refractory practice for aluminium furnaces. Stahl u. Eisen Special, 41. Int. Feuerf. Koll. Aachen, (1998), S. 91-93
- [12] Dietzel A. und Hinz A.: Schmelzversuche an Aluminiumorthophosphat. Ber. Dt. Keram. Ges. Vol. 39, No. 12 (1962), S. 569-572
- [13] Dunsing T. W.: Tips on good refractory practice for aluminum-melting furnaces. Industrial Heating, Vol. 69, Nr. 4, (2002), S. 27-29
- [14] Gabis V., Exner I.: Improvement of high alumina castable resistance to corrosion by aluminium alloys. Unitecr '99 Congress Proceedings, (1999), S. 380-383
- [15] Gitzen W.H., Hart L.D., MacZura G.: Phosphate-Bonded Alumina Castables: Some Properties and Application. Ceramic Bulletin, Vol. 35, No.6 (1956), S. 217-223
- [16] Golyenko-Volfson S. L. et al.: Chemical Principles of the Technology and use of Phosphate Binders and Coatings. Chemistry Publishing House, Leningrad, U.S.S.R., (1968)
- [17] Granitzki K.-E., Wilden R.: Der Einfluss der Fahrweise auf die Haltbarkeit von grossen und leistungsstarken Induktions-tiegel-Schmelzöfen bei der Herstellung von Aluminiumlegierungen. Stahl u. Eisen Special, 41. Int. Feuerf. Koll. Aachen, (1998), S. 61-67
- [18] Greaves-Walker A. F., Amero J. J.: Development of an unfired Pyrophyllite Refractory. N. Carolina State Coll. Eng. Expt. Sta. Bull., No. 22, (1941), S. 108 / Ceram. Abstracts, No. 21, (1942), S. 145

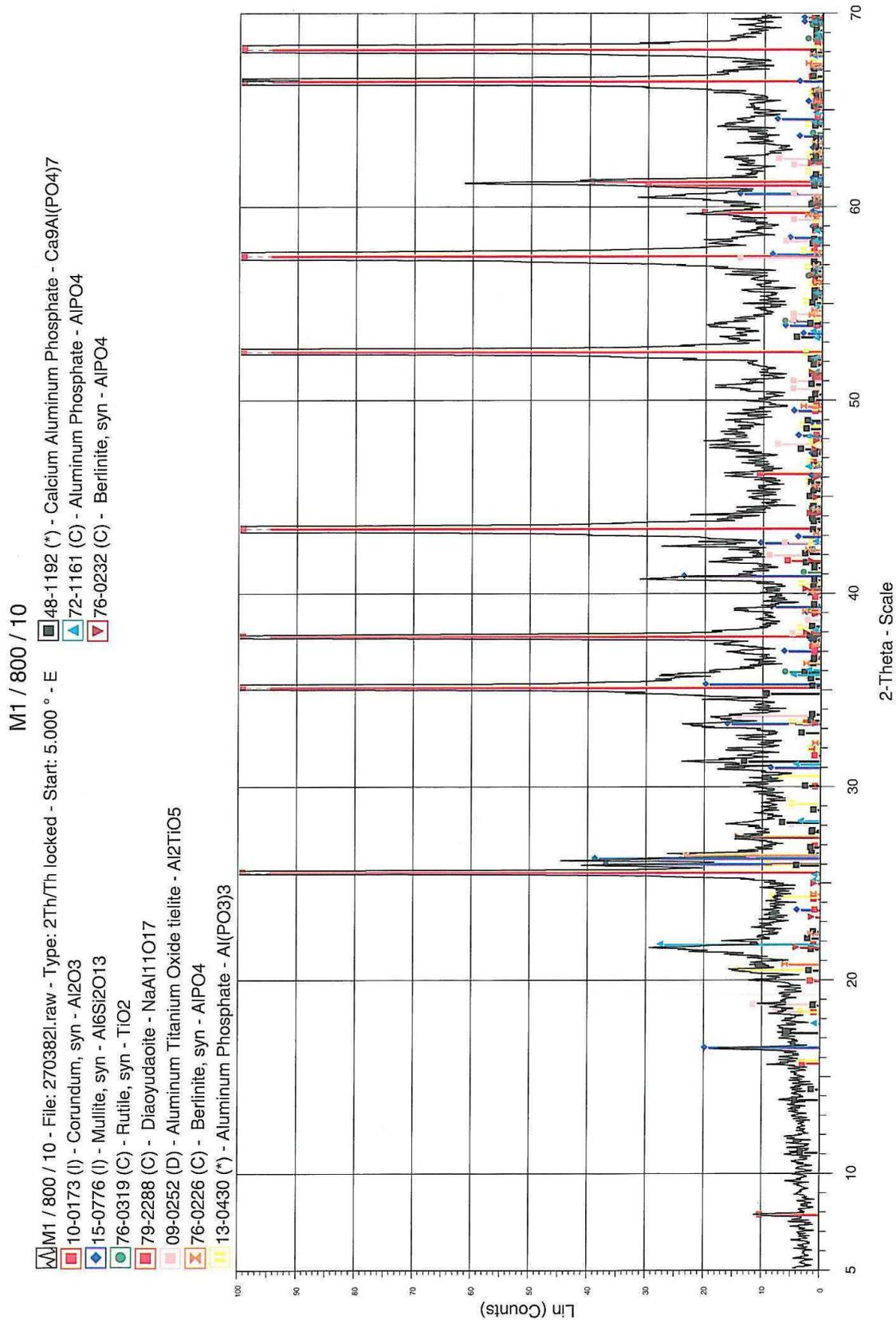
- [19] Halpin J.A.: Hochofenauskleidungen mit gebrannten, 85% Al₂O₃ enthaltenden Steinen in Phosphatbindung. Ber. Dt. Keram. Ges. Vol. 49, No. 7, (1972), S. 219-220
- [20] Hidetoshi S., Shigeaki W., Susumi K.: Development of a High Al/PO₄ Mole Ratio Migrating Aluminium Phosphate Binder for Monolithic Refractories. Taikabutsu, Vol. 33, No. 276, (1981), S. 20-29
- [21] Hill D., Bidwell J.: Refractory material reduces furnace downtime for aluminum die casting and extrusion facilities. Industrial Heating, Vol. 67, No. 8, (2000), S. 68-70
- [22] Hogenboom M., Boomsma D., Franken M.: Optimisation of the refractory linings of aluminium melting furnaces. Stahl u. Eisen Spezial, 45th International Colloquium on Refractories, (2002) S. 113-116
- [23] Kingery W. D.: Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: I, Literature Review. Journal of the American Ceramic Society, Vol.33, No.8, (1950), S. 239-241
- [24] Köhne V. und Peek W.: Monoaluminiumphosphat als Bindemittel in der Praxis, Teil 1-3. Sprechsaal, Vol. 100, No. 21, (1967), S. 830-832; Sprechsaal Vol. 101, No. 12, (1968), S. 507-511
- [25] Kupzog E., Koltermann M., Bartha P.: Untersuchungen zur Bindung feuerfester Werkstoffe mit Monoaluminiumphosphat-Lösung. Ber. Dt. Keram. Ges., Vol. 44, No. 9 (1967), S. 445-452
- [26] Laha S.N.: Experience in installation of refractory monolithics & bricks in aluminium melting-cum-holding furnace and ladle. Indian Refractory Makers Association, Vol. 36, No. 3, (2003), S. 49-52
- [27] McConnell R.W., et al.: Synthetic alumina raw material concepts for SiO₂ free, high strength castables in the temperature range to 1200°C. Refractories Applications, Vol. 8, No. 3, (2003), S. 26-31
- [28] Miyawaki M., Hongo Y.: Effect of materials and pore diameter control on the Al-penetration resistance of castables. Taikabutsu Overseas, Vol. 20, No. 2, (2000), S. 115-120
- [29] Ntakaburimvo N., Allaire, C.: Experimental investigation on the wear resistance of refractories Effect of the nature of the exposed surface. 131st TMS Annual Meeting 17-21 Feb 2002, in: Light Metals: Proceedings of Session, TMS Annual Meeting, (2002), S. 751-757
- [30] O`Hara M. J., Duga J. J., Sheets Jr. H. D.: Studies in Phosphate Bonding. Ceramic Bulletin Vol. 51, No. 7, (1972), S. 590-595
- [31] Patentschrift DRP 501 189 v. 21.1.1927: Verfahren zum Einbinden hoch feuerfester Stoffe. Stettiner Chamotte-Fabrik AG.
- [32] Pelletier R., Allaire C., Siljan O.-J., Tabereaux A.: Eine vereinheitlichte Näherungsmethode zur Vorherbestimmung der Korrosion von Feuerfestauskleidungen. JOM - The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 53, No. 8, (2001) S. 18-22
- [33] Petzold A., Ulbricht J.: Feuerbeton und betonartige feuerfeste Massen und Materialien. Dt. Verl. Für Grundstoffindustrie, ISBN 3-342-00559-9, 1994
- [34] Richter T., Vezza T., Allaire C., Asfhar S.: Castable with improved corrosion resistance against aluminium. Stahl u.Eisen Special, 41. Int.Feuerf.Koll. Aachen (1998), S. 86-90

-
- [35] Siljan O.-J., Rian G., Pettersen D.T., Solheim A., Schonong Ch.: Refractories for molten aluminum contact part I: thermodynamics and kinetics. *Refractories Applications*, Vol. 7, No. 6, (2002), S. 17-25
- [36] Siljan O.-J., Schonong C.: Refractories for molten aluminum contact part II: influence of pore size on aluminum penetration. *Refractories Applications*, Vol. 8, No. 1, (2003), S. 21-29, 32
- [37] Siljan O.-J., Grande T., Schonong C.: Refractories for aluminium electrolysis cells. Part I: Deterioration mechanisms based on phase equilibria. *Aluminium*, Vol. 77, No. 4, (2001), S. 294-300
- [38] Sheets H.D., Bullof J.J., Duckworth W.H.: Phosphate Bonding of Refractory Compositions. *Refract. J.* Vol. 34, No. 9, (1958), S. 402-406
- [39] Sousa-Resende W. de, Zirpoli C., Lopes-Da Silva G., Araripe-Sucupira S.: New refractories for aluminum melting furnaces. *Refractory Applications*, Vol. 7, Nr. 1, (2002), S. 20-25
- [40] Strasser H., Schnabel M., Zitzen P.: Monolithische Zustellung von Aggregaten in der Aluminiumindustrie. *Stahl u.Eisen Special*, 41. Int.Feuerf.Koll.Aachen, (1998), S. 74-79
- [41] Suarez M., Mazzoni A. D., Aglietti E. F.: Alumina-Zircon Refractories Bonded with Phosphoric Acid. *Ref. Appl.* Vol. 8, No. 2, (2003), S. 19-22
- [42] Tassot P., Fleßner G.: Monolithics for the aluminium industry. *Stahl und Eisen Spezial - Proceedings of 47th International Colloquium on Refractories*, (2004), S. 110-115
- [43] Tassot P., Fleßner G., Berg M., Siljan O.-J., Bugge C.: Refractory concepts and solutions for the aluminium industry. *Stahl u. Eisen Spezial*, 45th International Colloquium on Refractories, (2002) S. 105-112
- [44] Tonnesen T., Telle R.: Aluminium recycling processes and corrosion behaviour of suitable castable linings. *Proceedings XV. Conference on Refractory Castables*, 24.-25.5.2005, Prag, (2005), S. 110-114
- [45] Wöhrmeyer C., Kreuels N., Parr C., Vialle M.: Calciumaluminate: Zemente und neue Zuschlagstoffe für den Einsatz in der Aluminiumindustrie. *Stahl u.Eisen Special*, 41. Int.Feuerf.Koll.Aachen, (1998), S. 80-86
- [46] Wolf I.: Bindemittel auf Phosphatbasis mit verbesserten Heißeigenschaften. *Sprechsaal*, Vol. 114, No. 12 (1981) S. 920-921
- [47] Yousef A. A., Nozahi S.M., Ali N.: Einige Betrachtungen über die Kalzination und Ablöschung von Phosphaten aus Sebaiya East. *Aufbereitungstechnik* No. 2, (1986), S. 94-99
- [48] Yutina A. S., Zhukova Z. D., Lysak S. V.: Reaktion of Phosphoric Acid with some Forms of Alumina. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 2, (1966), S. 1748-1754
- [49] Cassidy J.E.: Phosphate Bonding Then and Now. *Ceramic Bulletin* 56 (7), 1977

Schlussbericht AiF 15328 Anhang

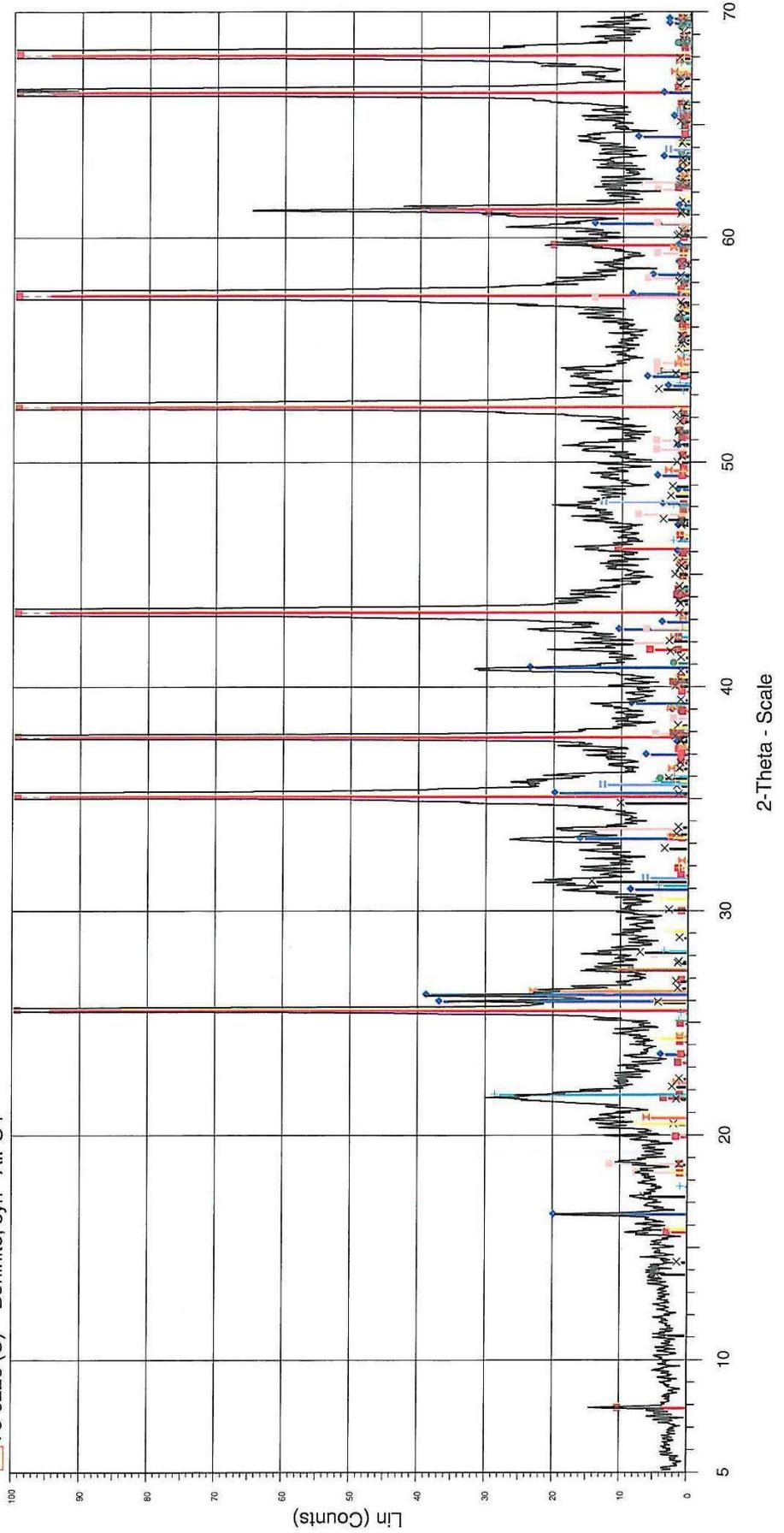
Spektren der Röntgenbeugungsanalyse (RBA)

Die abgebildeten Röntgenspektren bilden die Grundlage zur Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzungen der Materialien A-D. Die Probenbezeichnungen M1, M2, M3 und M5 stehen synonym für die Bezeichnungen A, B, C und D.



M1 / 800 / 200

- M1 / 800 / 200 - File: 270382m.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 °
- 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al₂O₃
- 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃
- 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO₂
- 25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC
- 79-2288 (C) - Diaoyudaosite - NaAl₁₁O₁₇
- 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al₂TiO₅
- 76-0226 (C) - Berlinite, syn - AlPO₄
- 76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO₄
- 48-1192 (*) - Calcium Aluminum Phosphate - Ca₉Al₇(PO₄)₇
- 72-1161 (C) - Aluminum Phosphate - AlPO₄
- 13-0430 (*) - Aluminum Phosphate - Al(PO₃)₃



M1 / 1200 / 10

M1 / 1200 / 10 - File: 270382g.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - 72-1161 (C) - Aluminum Phosphate - AlPO4

10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13

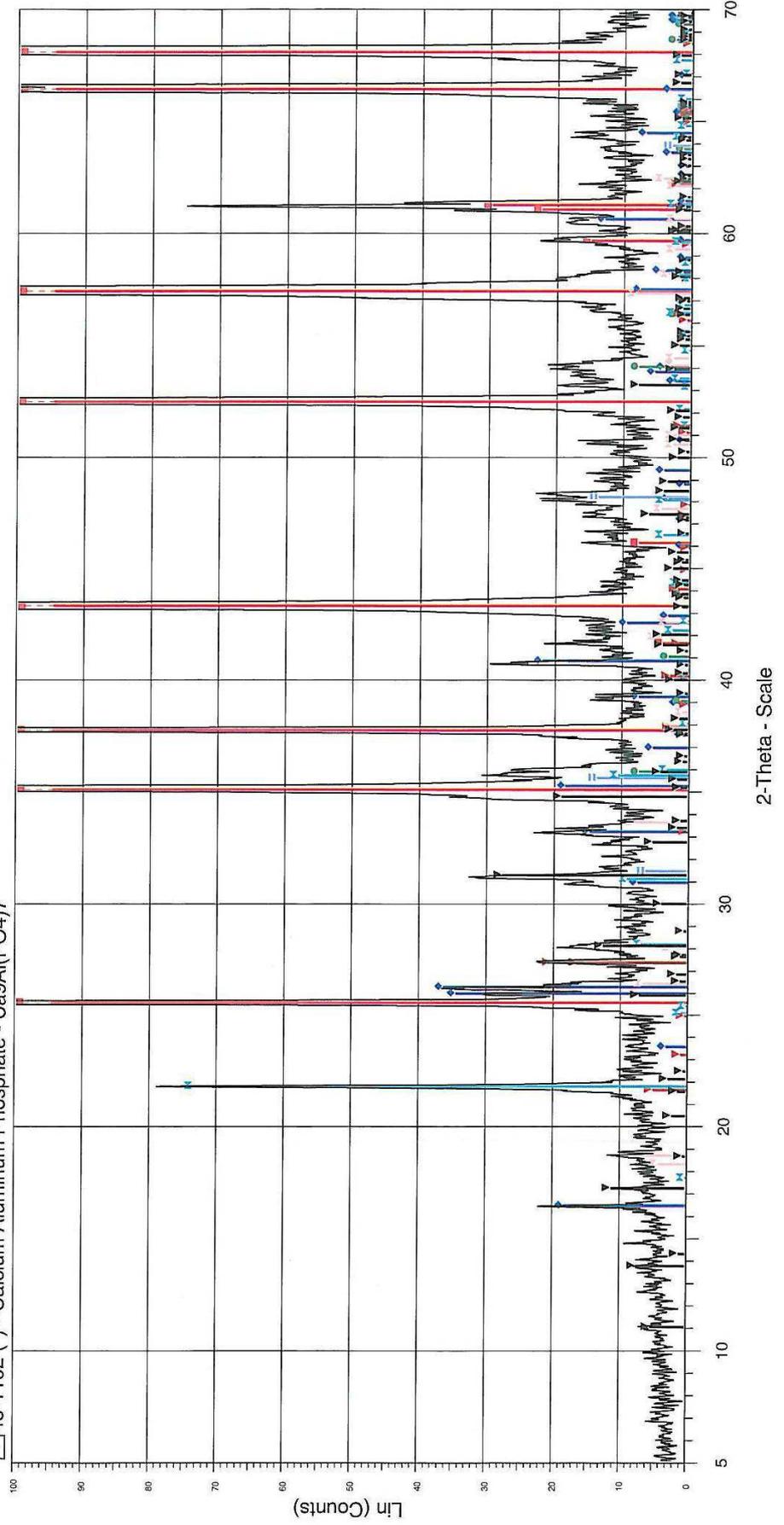
76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2

76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4

09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al2TiO5

25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC

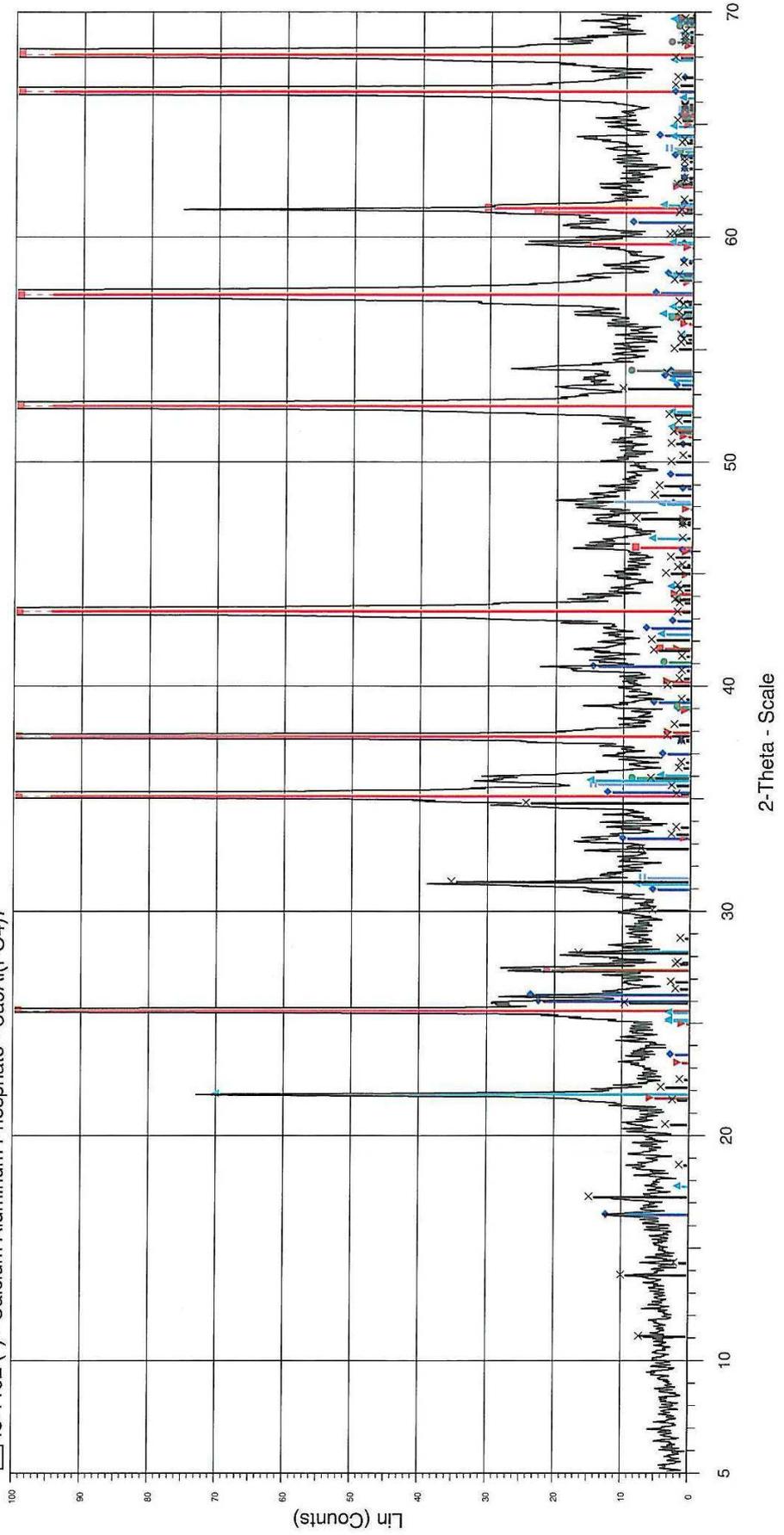
48-1192 (*) - Calcium Aluminum Phosphate - Ca9Al(PO4)7



M1 / 1200 / 200

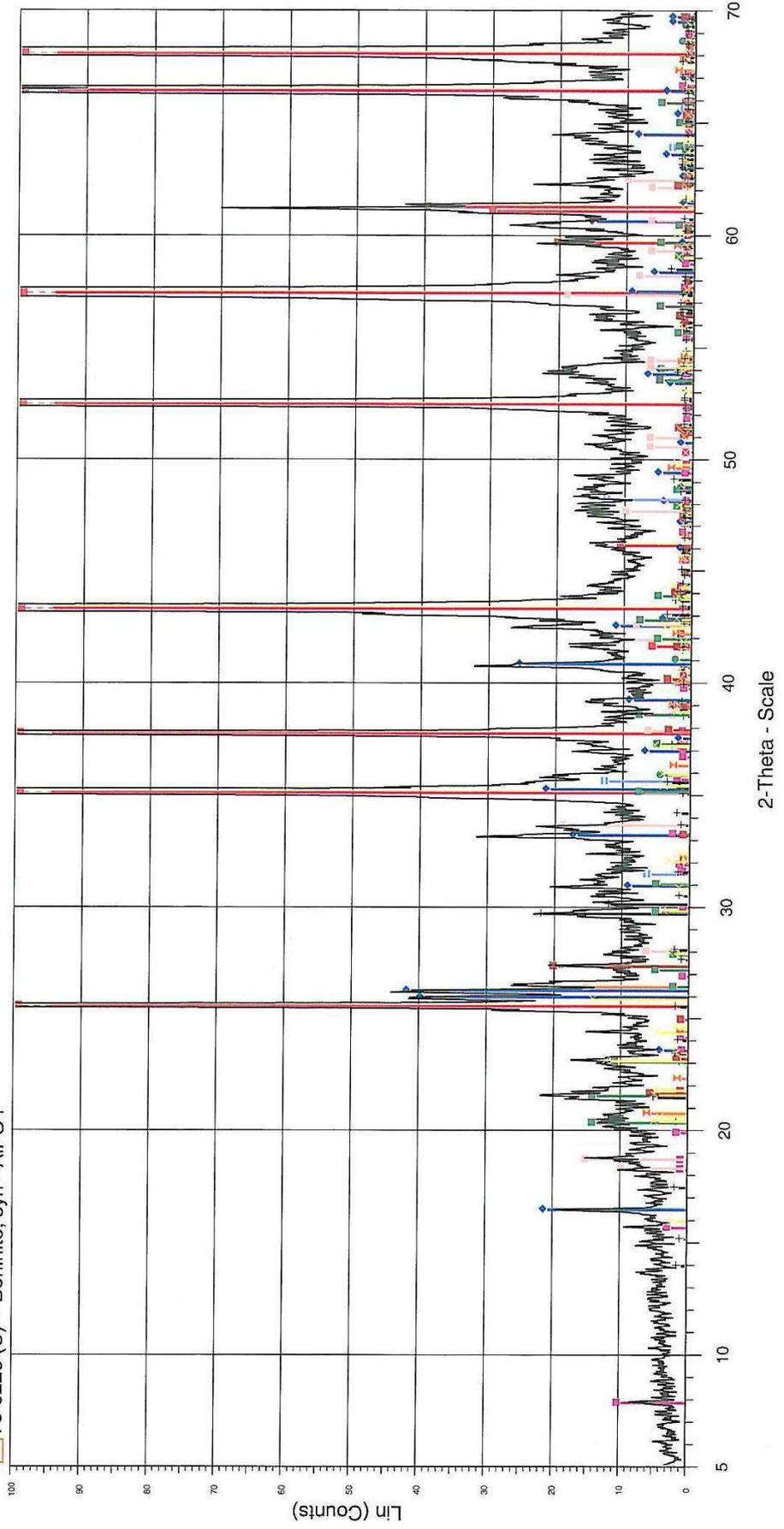
M1 / 1200 / 200 - File: 270382h.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 °

- 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al₂O₃
- 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃
- 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO₂
- 11-0500 (*) - Aluminum Phosphate - AlPO₄
- 76-0232 (C) - Berthelinite, syn - AlPO₄
- 25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC
- 48-1192 (*) - Calcium Aluminum Phosphate - Ca₉Al(PO₄)₇



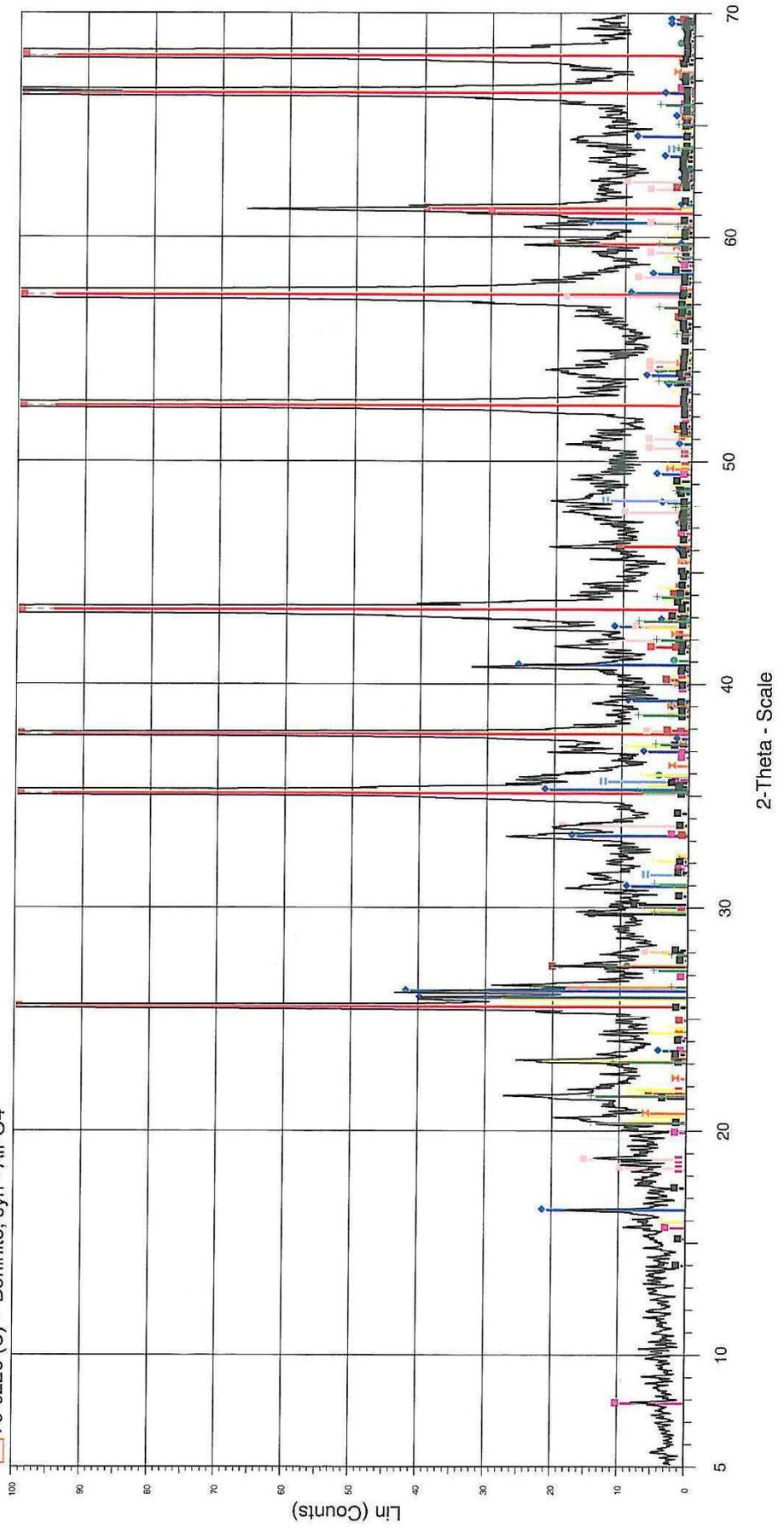
M2 / 800 / 10

- √ M2 / 800 / 10 - File: 270382n.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
- 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3
- ◆ 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13
- 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2
- 25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC
- 79-2288 (C) - Diaoyudaocite - NaAl11O17
- 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al2TiO5
- 76-0226 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
- 76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
- 33-0876 (*) - Farringtonite, syn - Mg3(PO4)2
- 75-1055 (C) - Magnesium Phosphate - Mg2P2O7
- 20-0045 (N) - Aluminum Phosphate - AlPO4



M2 / 800 / 200

- M2 / 800 / 200 - File: 270382o.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
 - 76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
 - 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3
 - 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13
 - 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2
 - 25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC
 - 79-2288 (C) - Diaoyudaocite - NaAl11O17
 - 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al2TiO5
 - 76-0226 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
- 76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
- 33-0876 (*) - Farringtonite, syn - Mg3(PO4)2
- 75-1055 (C) - Magnesium Phosphate - Mg2P2O7
- +20-0045 (N) - Aluminum Phosphate - AlPO4



M2 / 1200 / 10

M2 / 1200 / 10 - File: 270382a.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - 33-0876 (*) - Farringtonite, syn - Mg3(PO4)2

10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13

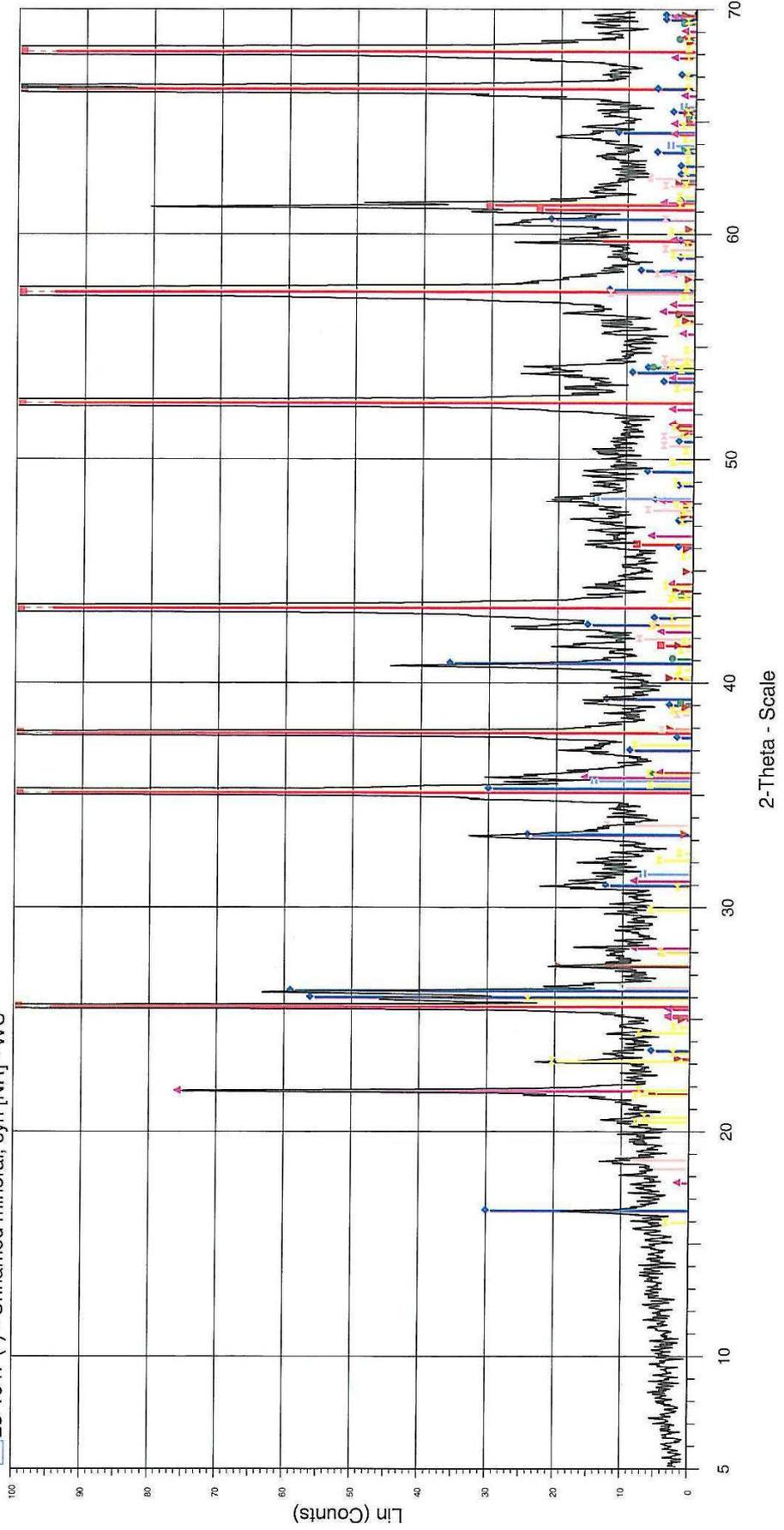
76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2

11-0500 (*) - Aluminum Phosphate - AlPO4

76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4

09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al2TiO5

25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC



M2/ 1200 / 200

M2/ 1200 / 200 - File: 270382i.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - ■ 33-0876 (*) - Farringtonite, syn - Mg3(PO4)2

■ 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

◆ 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13

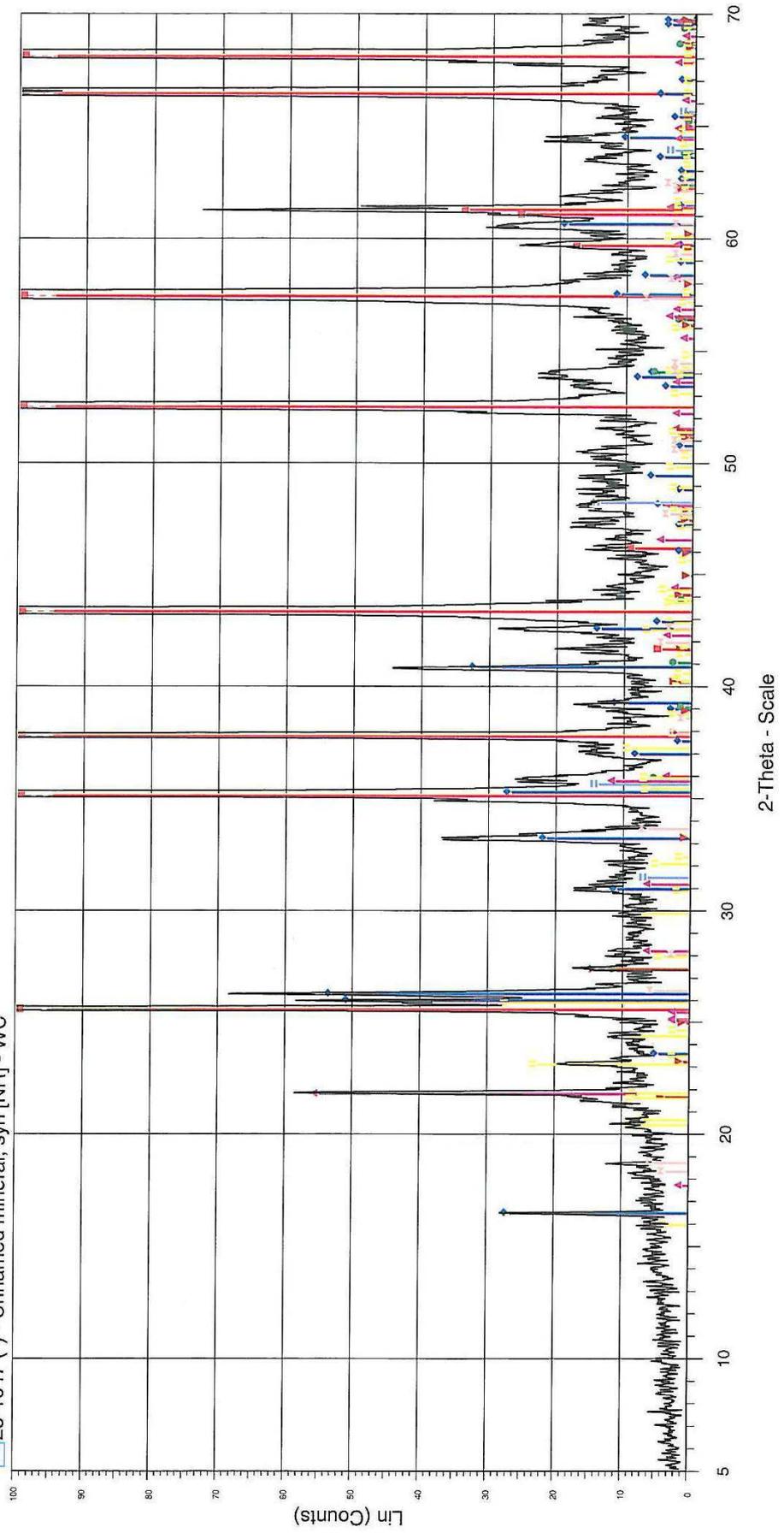
● 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2

▲ 11-0500 (*) - Aluminum Phosphate - AlPO4

▼ 76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4

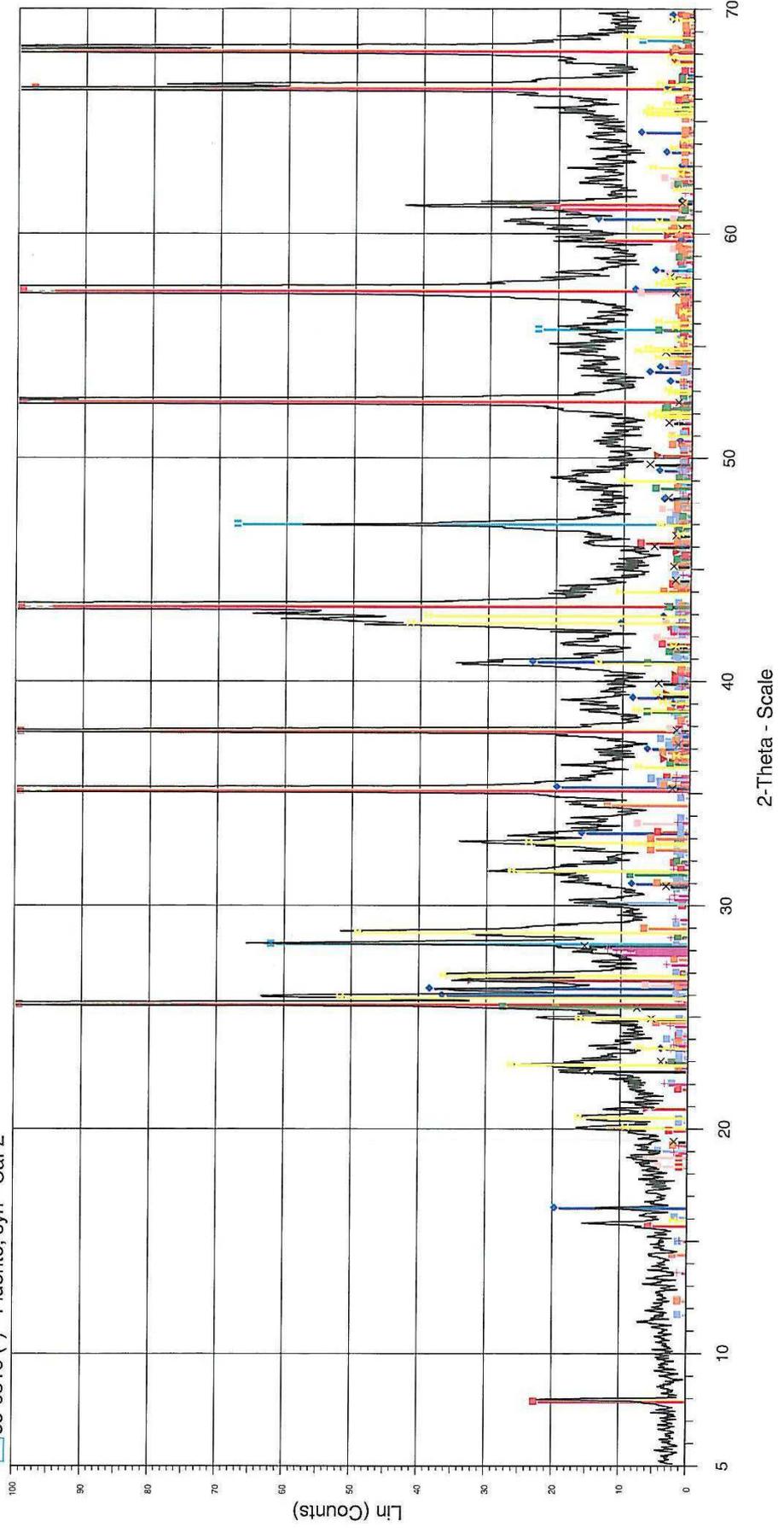
⊠ 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al2TiO5

■ 25-1047 (*) - Unnamed mineral, syn [NR] - WC



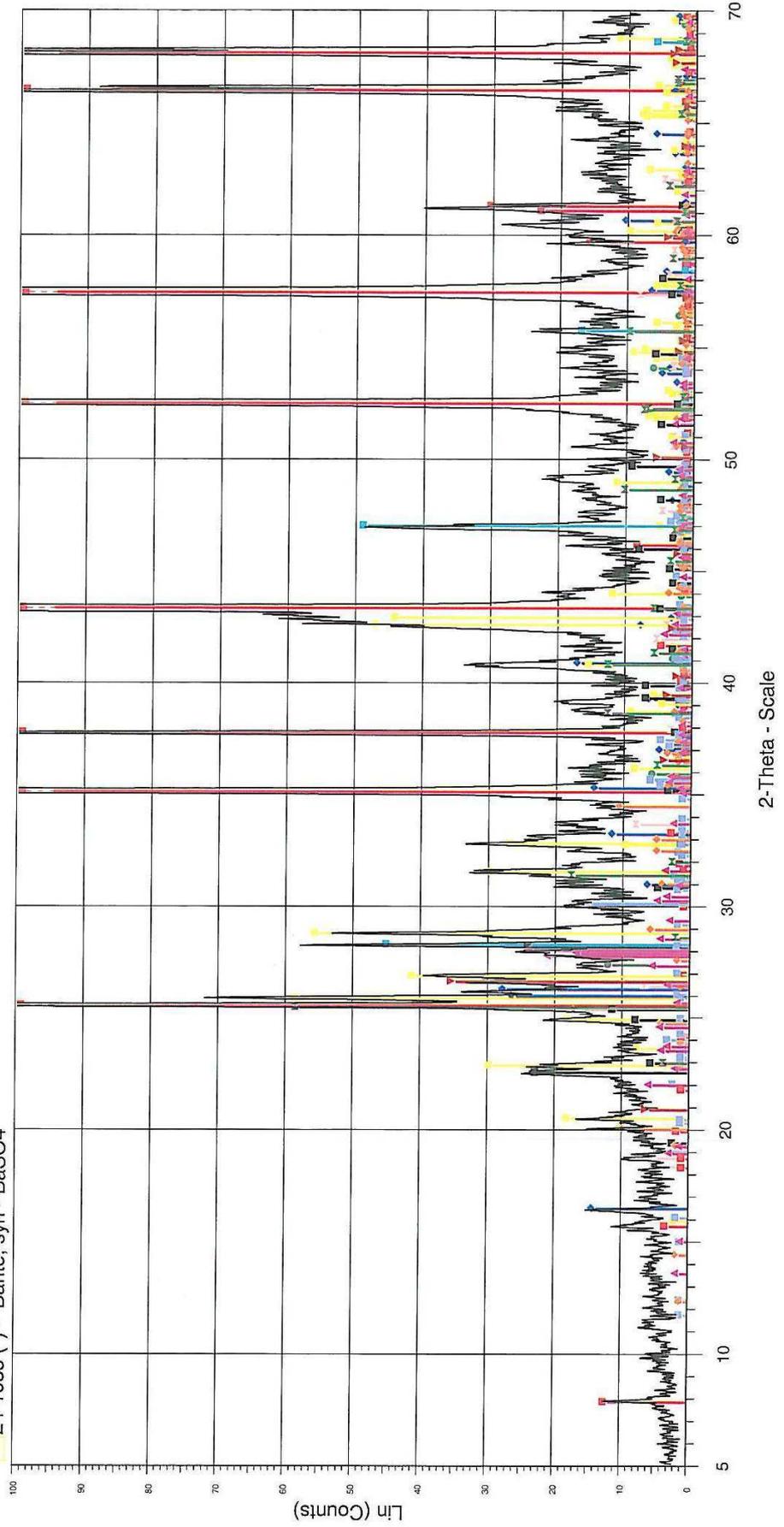
M3 / 800 / 10

- M3 / 800 / 10 - File: 270382p.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
- 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al₂O₃
- ◆ 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃
- ▼ 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
- 79-2288 (C) - Diaoyudaosite - NaAl₁₁O₁₇
- 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide tielite - Al₂TiO₅
- 24-1035 (*) - Barite, syn - BaSO₄
- 35-0816 (*) - Fluorite, syn - CaF₂
- 23-1036 (Q) - Calcium Aluminum Oxide - CaAl₂O₄
- 23-1037 (*) - Grossite, syn - CaAl₄O₇
- 20-0196 (Q) - alpha-Calcium Aluminum Fluoride - CaAlF₅
- 41-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈
- 37-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄



M3 / 800 / 200

- M3 / 800 / 200 - File: 270382b.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -
- 10-0173 (l) - Corundum, syn - Al₂O₃
- 15-0776 (l) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃
- 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO₂
- 09-0252 (D) - Aluminum Titanium Oxide itelite - Al₂TiO₅
- 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
- 79-2288 (C) - Diaoyudaosite - NaAl₁₁O₁₇
- 24-1035 (*) - Barite, syn - BaSO₄
- 35-0816 (*) - Fluorite, syn - CaF₂
- 20-0196 (Q) - à-Calcium Aluminum Fluoride - CaAlF₅
- 23-1036 (Q) - Calcium Aluminum Oxide - CaAl₂O₄
- 23-1037 (*) - Grossite, syn - CaAl₄O₇
- 41-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈
- 37-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄



M3 / 1050 / 10

λ Cu Kα M3 / 1050 / 10 - File: 270382c.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -  37-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO4

 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

 15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13

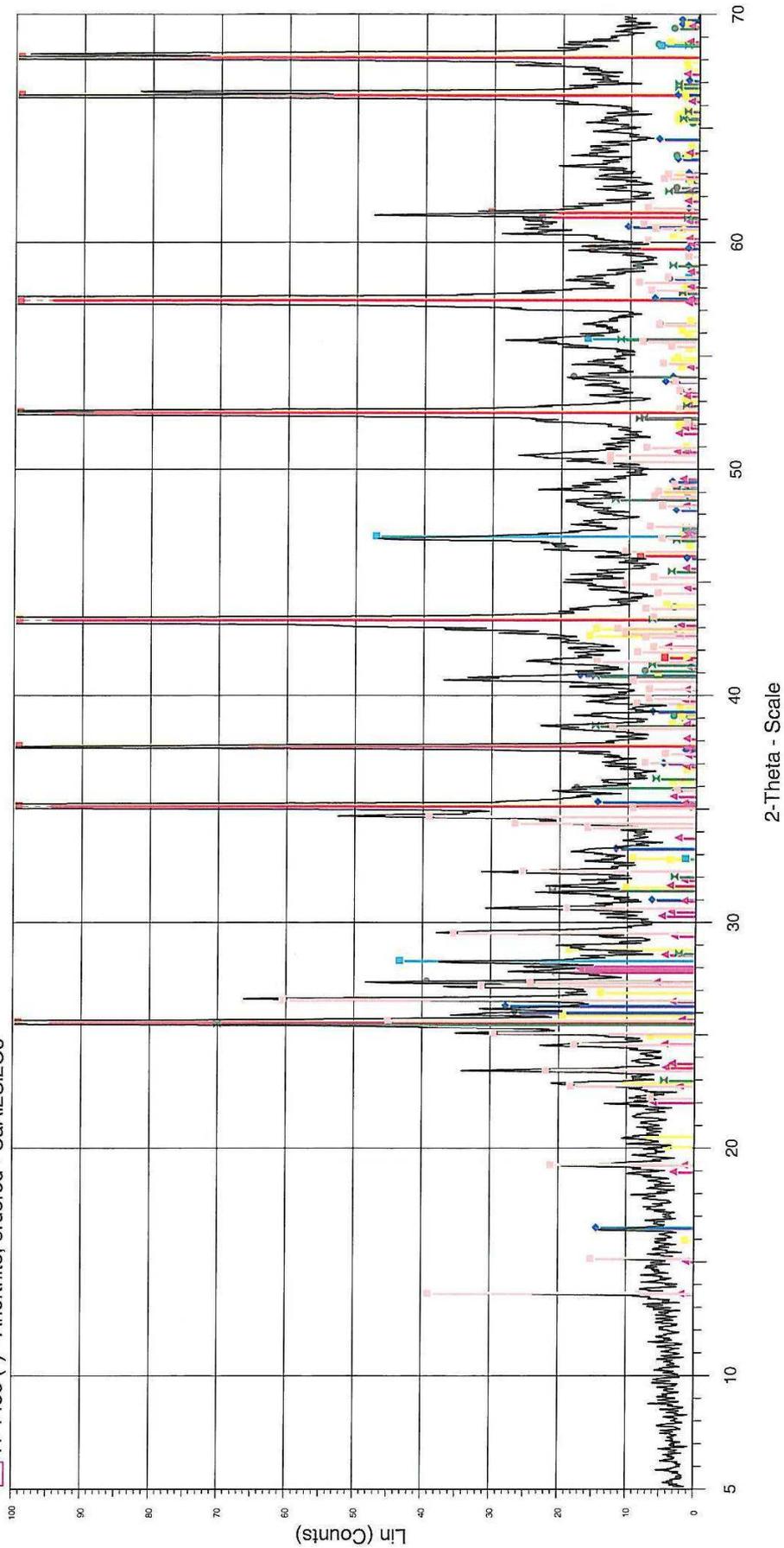
 76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2

 24-1035 (*) - Barite, syn - BaSO4

 35-0816 (*) - Fluorite, syn - CaF2

 38-1450 (*) - Celsian, syn - BaAl2Si2O8

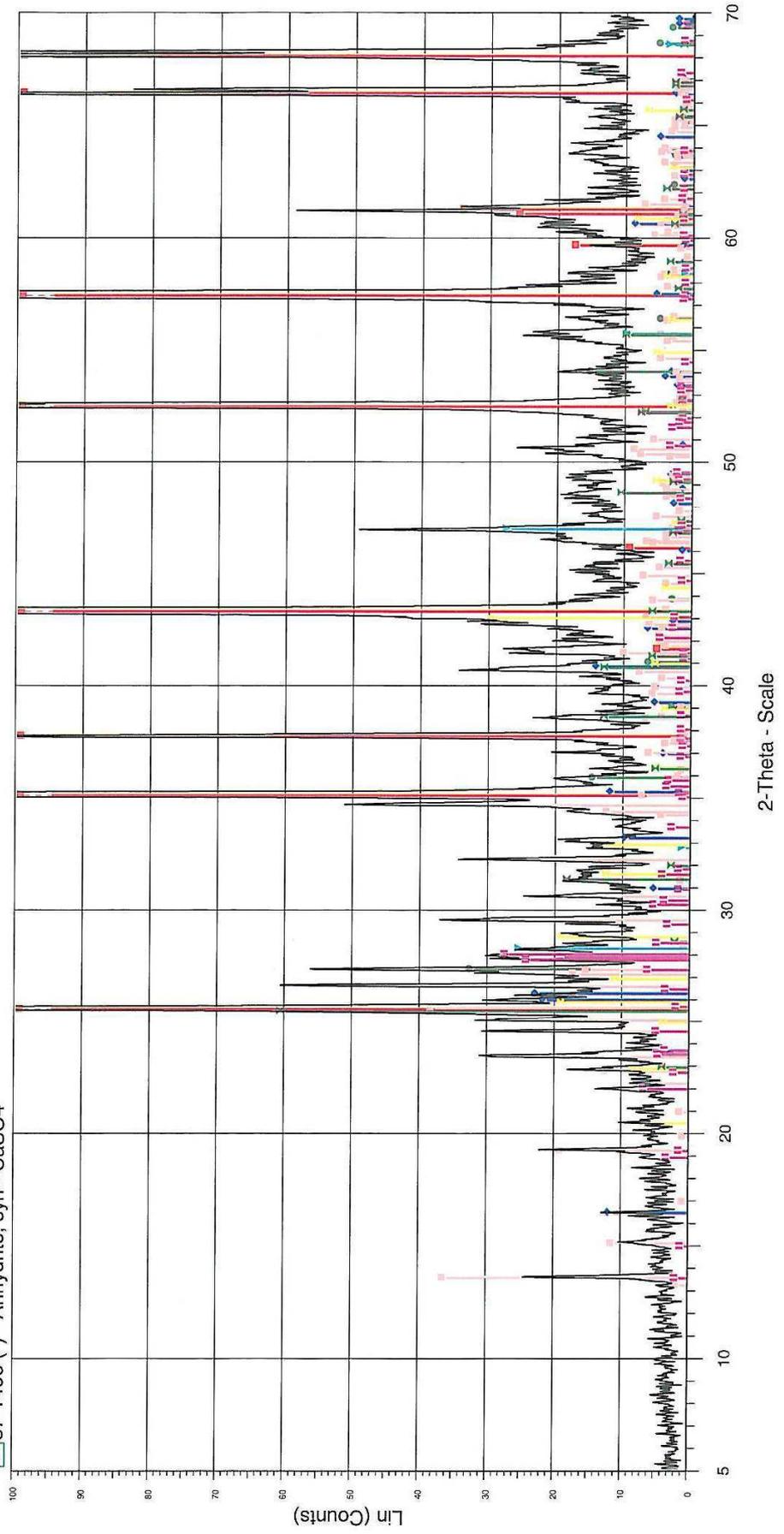
 41-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8



M3 / 1050 / 200

M3 / 1050 / 200 - File: 270382j.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° -  41-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8

-  10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3
-  15-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13
-  76-0319 (C) - Rutile, syn - TiO2
-  74-0377 (C) - Celsian - BaAl2Si2O8
-  35-0816 (*) - Fluorite, syn - CaF2
-  01-1229 (D) - Barite - BaSO4
-  37-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO4



270419 M5 / 800 / 10

270419 M5 / 800 / 10 - File: 270419b.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 °

76-0665 (C) - Hibonite - CaO (A1203)6

10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

21-1096 (I) - δ -Dialoyudolite, syn - NaAl11O17

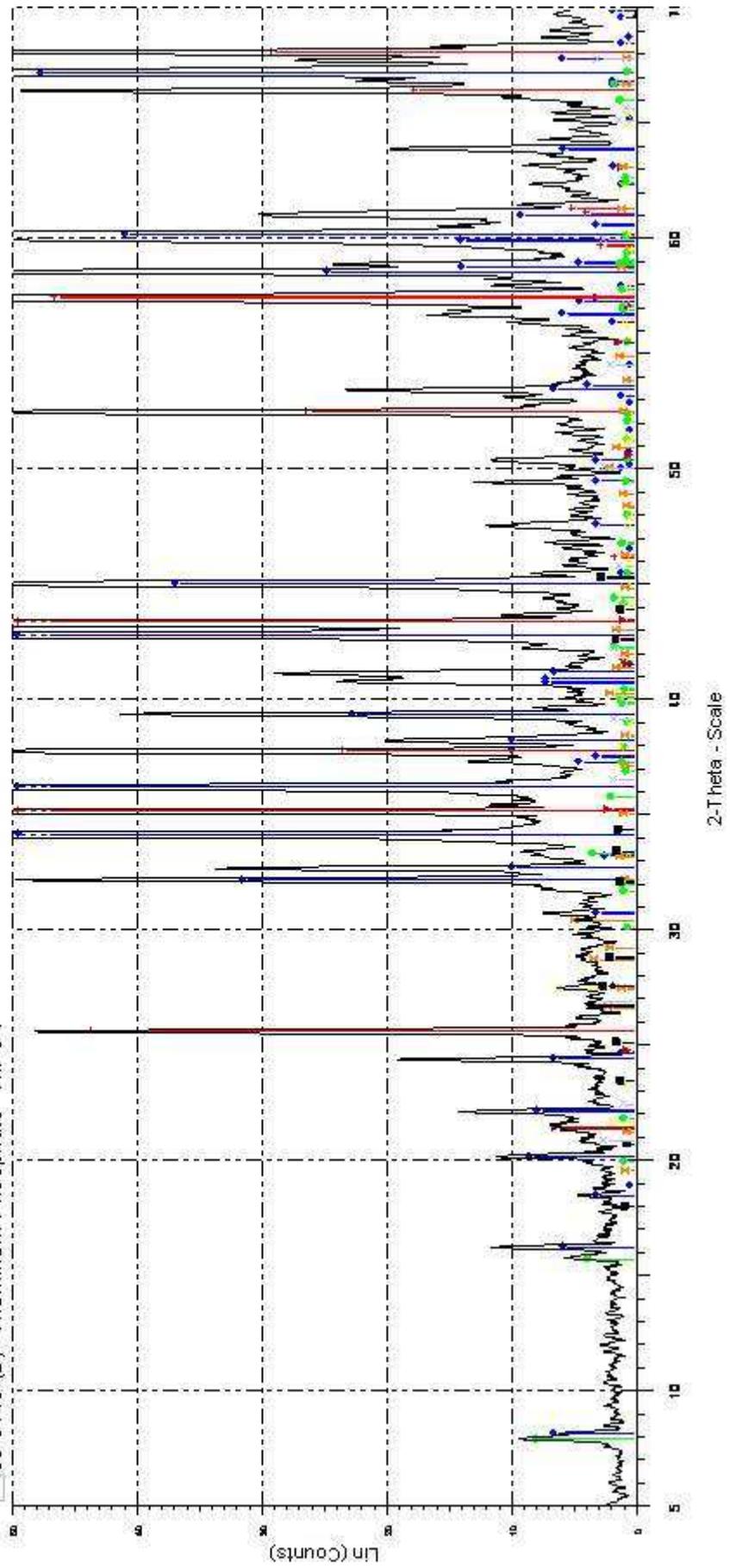
76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4

31-0028 (*) - Aluminum Phosphate - AlPO4

17-0499 (N) - gamma-Calcium Phosphate - Ca2P2O7

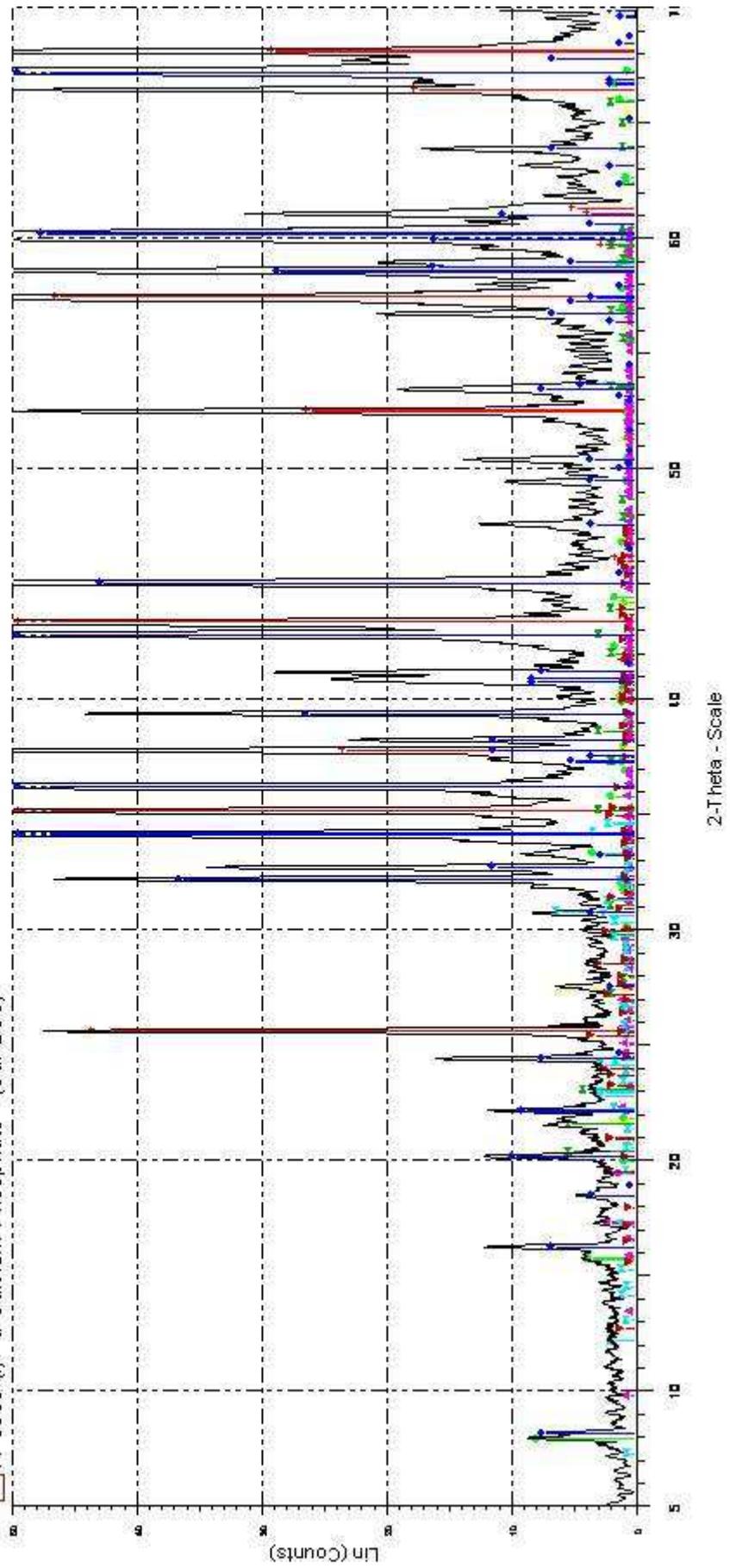
03-0429 (D) - β -Calcium Phosphate - Ca2P2O7

03-0446 (D) - Aluminum Phosphate - AlPO4



270419 M5 / 800 / 200

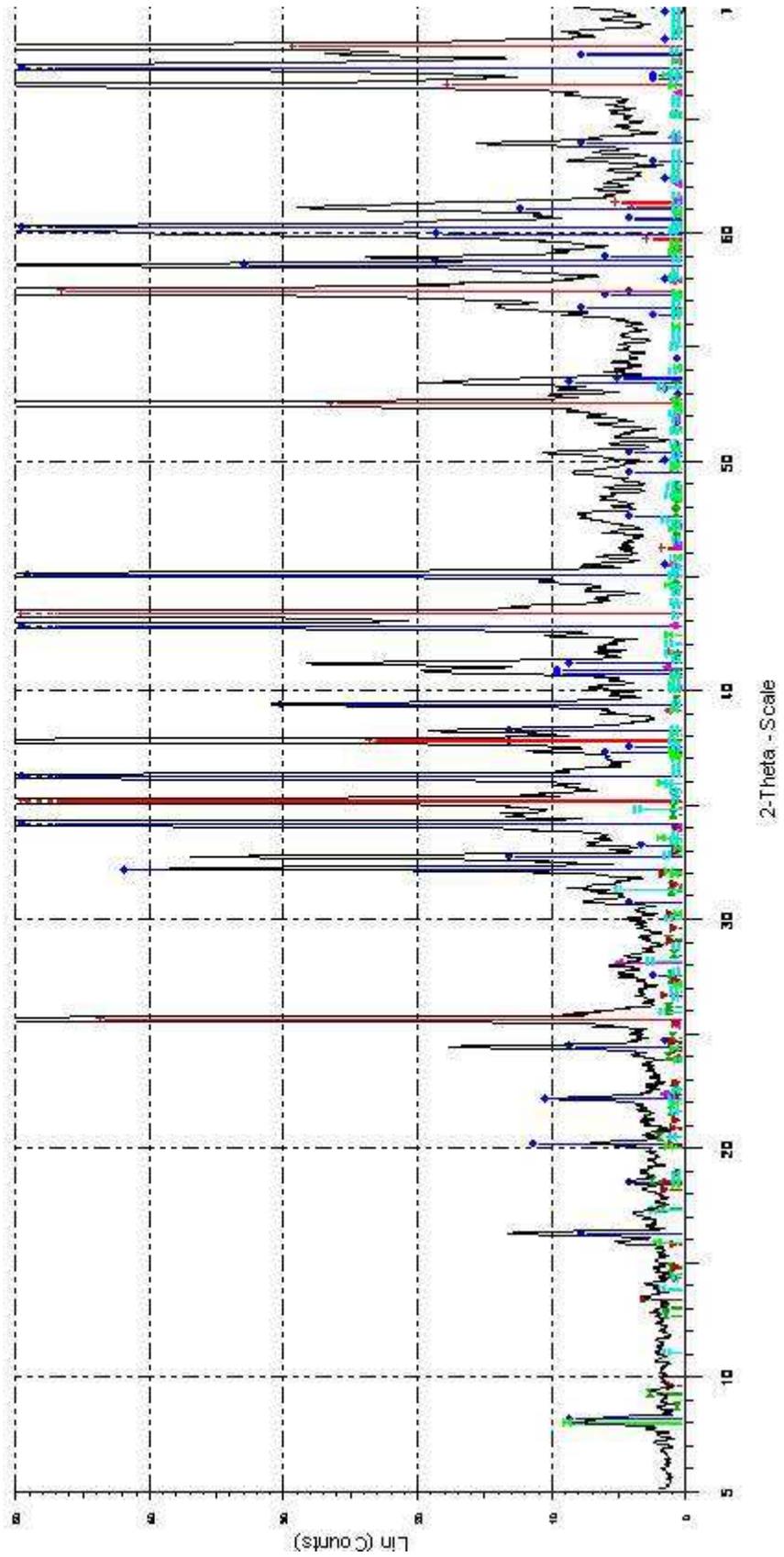
270419 M5 / 800 / 200 - File: 270419c.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 °

76-0665 (C) - Hibonite - CaO (Al₂O₃)₆10-0173 (I) - Corundum, syn - Al₂O₃21-1096 (I) - β -Dialoyudaoite, syn - NaAl₁₁O₁₇76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO₄84-2323 (C) - Calcium Phosphate - Ca₂P₆O₁₇20-0045 (N) - Aluminum Phosphate - AlPO₄09-0348 (*) - β -Calcium Phosphate - Ca₃(PO₄)₂11-0039 (I) - β -Calcium Phosphate - (CaP₂O₆)

270419 M5 / 1200 / 10

270419 M5 / 1200 / 10 - File: 270419.d.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 °

- 76-0665 (C) - Hibonite - CaO(A2O3)6
- 10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3
- 76-0234 (C) - Berlinite, syn - AlPO4
- 47-0598 (Q) - Aluminum Phosphate AlPO4-22 - AlPO4
- 47-0712 (Q) - Aluminum Phosphate AlPO4-33 - AlPO4
- 72-0587 (C) - Sodium Aluminum Oxide - NaAl11O17
- 48-1192 (*) - Calcium Aluminum Phosphate - Ca9Al(PO4)7



270419 M5 / 1200 / 200

270419 M5 / 1200 / 200 - File: 270419e.raw - Type: 2Th π locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 °

76-0665 (C) - Hibonite - CaO(A12O3)6

10-0173 (I) - Corundum, syn - Al2O3

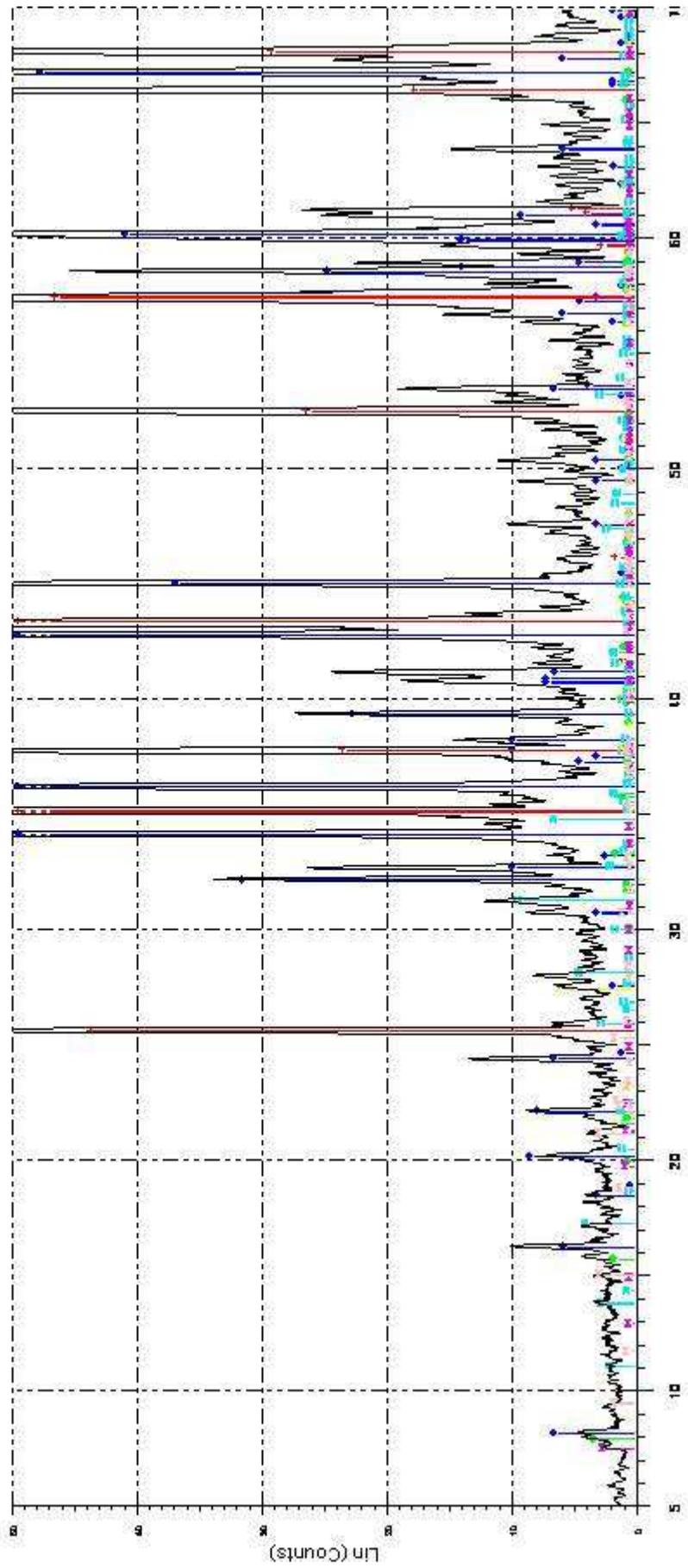
21-1096 (I) - α -Dialoyudaoite, syn - NaAl11O17

48-1192 (*) - Calcium Aluminum Phosphate - Ca9Al(PO4)7

76-0232 (C) - Berlinite, syn - AlPO4

44-0044 (C) - Aluminum Phosphate AlPO4-5 - AlPO4

41-0566 (C) - Aluminum Phosphate AlPO4-25 - Al12P12O48



2-Theta - Scale