

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 01IF22670N

Thema

Einfluss der Permeabilität feuerfester Erzeugnisse auf ihre CO-Beständigkeit

Berichtszeitraum

01.10.2022 – 30.04.2025

Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

Forschungseinrichtung(en)

1. Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (FGF)
2. Hochschule Koblenz, Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik (HSK)

Inhaltsverzeichnis

1.	Forschungsthema	4
2.	Stand der Forschung und Entwicklung	4
3.	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	9
4.	Lösungsweg	13
5.	Methodik und verwendete Materialien	14
5.1.	Entwicklung und Charakterisierung von Modell-Feuerbetonen mit definiert eingestelltem Porengefüge unter Zugabe von Hämatit (HSK)	14
5.2.	Entwicklung, Aufbau und Verifikation eines Prüfstands zur Bestimmung der Permeabilität dichter Probenkörper (FGF)	16
5.2.1.	Entwicklung und Herstellung einer geeigneten Form zur Herstellung von scheibenförmigen Prüfkörpern (FGF)	19
5.3.	Physikalische Untersuchungsmethoden (FGF und HSK)	20
5.3.1.	Ermittlung der Poreneigenschaften von Feuerbetonen (FGF)	20
5.3.2.	Ermittlung der Kohlenstoffabscheidungsmenge in CO-Atmosphäre (FGF)	20
5.4.	Mikrostrukturelle Analytik (HSK)	21
5.4.1.	Probenpräparation (HSK)	21
5.4.2.	FE-REM / EDX (HSK)	22
5.5.	Versuchsdurchführung	23
6.	Ergebnisse	25
6.1.	Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-%	26
6.1.1.	Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen	26
6.1.2.	Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen	29
6.2.	Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-%	30
6.2.1.	Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen	31
6.2.2.	Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen	34
6.3.	Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-%	36
6.3.1.	Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen	36
6.3.2.	Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen	40
7.	Zusammenfassung	42
8.	Literaturverzeichnis	49

1. Forschungsthema

Einfluss der Permeabilität feuerfester Erzeugnisse auf ihre CO-Beständigkeit

2. Stand der Forschung und Entwicklung

CO-Beständigkeit und CO-Bursting

Die Abscheidung von Kohlenstoff im Gefüge feuerfester Erzeugnisse basiert auf dem Boudouard-Gleichgewicht ($2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) /BOU01/, welches zwischen 500 und 600 °C sehr stark auf die Seite des CO_2 verschoben ist /BAU40/. Eigene Arbeiten der Antragsteller in IGF-Vorhaben (14161 N und 15888 N) haben gezeigt, dass in feuerfesten Erzeugnissen in Gegenwart von zu Eisenmetall reduzierfähigen Eisenverbindungen ein VLS-Prozess stattfindet, der ähnlich wie bei der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren zu einer whiskerförmigen Abscheidung von Kohlenstoff führt /KRA08/. Grundbedingung für den VLS-Prozess ist, dass Eisen bei 500 °C in flüssiger Form vorliegt. Dies konnte bestätigt werden. Die Morphologie der Eisenpartikel respektive der Zementitpartikel (Fe_3C) zeugt von einem schmelzflüssigen Zustand. Thermochemische Berechnungen ergaben, dass bereits bei 335 °C flüssiges Eisen in Gegenwart von CO und Kohlenstoff (unter der dann zwingenden Annahme einer Aktivität des Kohlenstoffs von 100) gebildet wird. An der Grenzfläche der Eisentröpfchen wird dann CO aus der Gasatmosphäre in C und CO_2 gespalten und Kohlenstoff bis zur Übersättigung in den Eisentröpfchen gelöst (Zementit Fe_3C). Bei Übersättigung wird Kohlenstoff an der Oberfläche der Tröpfchen in der sp^2 -Hybridisierung in Form von Nanoröhren, Whiskern oder ähnlichen Strukturen ausgeschieden /ERM01, SCH03, KRA08/, bildet Kohlenstoffnester und erzeugt einen Kristallisationsdruck von 63 kbar /KRA08/. Durch diesen inneren Druck wird das Gefüge der feuerfesten Erzeugnisse zerstört („CO-Bursting“).

Den allgemeinen Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffabscheidung fassen Bonnet et al. qualitativ mit „Zementit (Fe_3C) $\rightarrow$ Graphit (C) + übersättigte Lösung ($\text{Fe}+\text{C}_{(\text{lsq.})}$)“ zusammen /BON03/. CO-Bursting tritt also immer dann auf, wenn Eisenverbindungen in feuerfesten Erzeugnissen in durch CO zu elementarem Eisen reduzierbarer Form, beispielsweise als Eisenoxide, vorliegen /KRA08, BON03/. Andere Eisenverbindungen führen nur zu einer Kohlenstoffabscheidung und dem damit verbundenen CO-Bursting, wenn sie sich unter 700 °C zersetzen (beispielsweise Biotit, der als Verunreinigung in feuerfesten Rohstoffen vorkommt /KRA12, KRA13/).

Dabei ist die Abscheidungsrate, also die Geschwindigkeit der Abscheidung von Kohlenstoff, zu Beginn der Exposition an CO besonders hoch und sinkt dann ab, geht aber auch nach sehr langer Exposition nicht auf null zurück /SCH03/. Für die Abscheidungsrate von Kohlenstoff in feuerfesten Erzeugnissen werden als Einflussfaktoren die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des CO-Gases und die Zusammensetzung des Reaktionsgases sowie die Oxidationsstufe, die Konzentration und die Partikelgröße der reduzierbaren Eisenverbindungen genannt. Zur Beeinflussung der Rate der Kohlenstoffabscheidung durch die Porenstruktur, also der Gesamtheit aus offener Porosität, Porengrößenverteilung und Permeabilität, liegen keine veröffentlichten Daten vor, möglicherweise bedingt durch die fehlende Messtechnik zur Bestimmung der Permeabilität dichter Feuerbetone (siehe “Prüfverfahren für die Permeabilität nach Norm“ weiter unten). Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffabscheidung, für die CO-Gas durch die Porenstruktur eines feuerfesten Erzeugnisses zu reduzierbaren Eisenverbindungen transportiert werden muss, legt einen Einfluss jedoch nahe. Faktoren die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des CO-Gases und die Zusammensetzung des Reaktionsgases sowie die Oxidationsstufe, die Konzentration und die Partikelgröße der reduzierbaren Eisenverbindungen genannt. Zur Beeinflussung der Rate der Kohlenstoffabscheidung durch die Porenstruktur, also der Gesamtheit aus offener Porosität, Porengrößenverteilung und Permeabilität, liegen keine veröffentlichten Daten vor, möglicherweise bedingt durch die fehlende Messtechnik zur Bestimmung der Permeabilität dichter Feuerbetone (siehe “Prüfverfahren für die Permeabilität nach Norm“ weiter unten). Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffabscheidung, für die CO-Gas durch die Porenstruktur eines feuerfesten Erzeugnisses zu reduzierbaren Eisenverbindungen transportiert werden muss, legt einen Einfluss jedoch nahe.

Prüfung der CO-Beständigkeit nach Norm

Die Bestimmung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe erfolgt bislang entsprechend den Normen ASTM C288-87 bzw. DIN EN ISO 12676. Hierbei werden Probenkörper mit den Abmessungen 228 mm x 64 (76) mm zunächst thermisch unter oxidierenden Bedingungen für 5 h bei 540 °C vorbehandelt und dann für 200 h in einer Reaktionskammer bei 495-505 °C und einer CO-Konzentration von mindestens 95 % in einer gespülten Atmosphäre ausgelagert.



Abbildung 2-1: Typisches Bild von feuerfesten Prüfkörpern mit schlechter CO-Beständigkeit. Die Probenkörper wurden bei 500 °C für 200 Stunden in reiner CO-Atmosphäre ausgelagert. Obwohl es sich um identische Materialien handelt, ist das Ergebnis des Tests gemäß DIN EN ISO 12676 uneinheitlich. Neben stark zerstörten Probenkörpern sind auch intakte Probenkörper zu erkennen.

Die Beurteilung der Beständigkeit gegenüber CO-Gas nach Auslagerung der Probenkörper ist von qualitativer Natur. Die Klassifizierung der Proben in vier Gruppen (A, B, C und D) geschieht nach visuellen Aspekten und richtet sich nach oberflächlichen Zerstörungen oder Abplatzern mit definiertem Durchmesser. Diese Einteilung auf visuellen Beschreibungen stützt sich nicht auf reproduzierbare numerische Daten. Differierende Strömungsbedingungen innerhalb des Reaktorraums sorgen zudem für unterschiedliche Anströmgeschwindigkeiten der Probenkörper. In einem eigenen IGF-Vorhaben 21408 N konnte der signifikante Einfluss der Spülrate des CO-Gases und damit der Anströmgeschwindigkeit der Probenkörper während der Prüfung auf die Kohlenstoffabscheidung festgestellt werden. Daher ist die Klassifizierung der Proben also auch abhängig von der Lage der Probenkörper innerhalb der Reaktionskammer und somit nicht reproduzierbar und aussagekräftig.

Prüfung der CO-Beständigkeit mit einem neuen CO-TG-Prüfstand der FGF (FE 1)

Aus den genannten Gründen wurde in dem IGF-Vorhaben 21408 N ein neues Analyseverfahren in Form eines CO-TG-Prüfstand entwickelt. Mit diesem Verfahren war es erstmals möglich, die Kohlenstoffabscheidungsrate mit sehr hoher Präzision reproduzierbar und quantitativ mittels Thermogravimetrie während der Prüfung zu ermitteln.

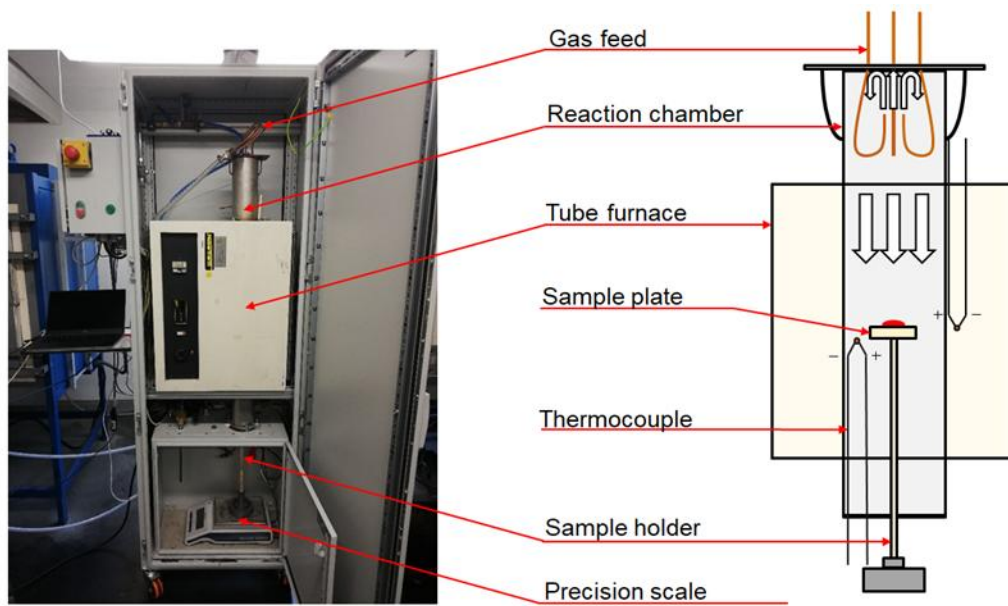


Abbildung 2-2: CO-TG-Ofen, entwickelt im IGF-Vorhaben 21408 N.

Durch die Verwendung dieses Analyseverfahrens war es ebenso erstmals möglich, den Einfluss der Spülrate des CO-Gases während der Prüfung, also der Anströmgeschwindigkeit der Probenkörper, zu belegen. Hierbei zeigte eine Spülrate von 20 l/h die höchste Abscheidungsrate, während höhere Spülraten (30 l/h, 40 l/h) nicht zu höheren Abscheidungsraten führten. Hieraus ist abzuleiten, dass die Strömungsrate in den Probenkörpern unterhalb der Probenoberfläche abnimmt und die weitere Kohlenstoffabscheidung von der Wegsamkeit der Porenstruktur und damit der Permeabilität des Werkstoffs abhängt.

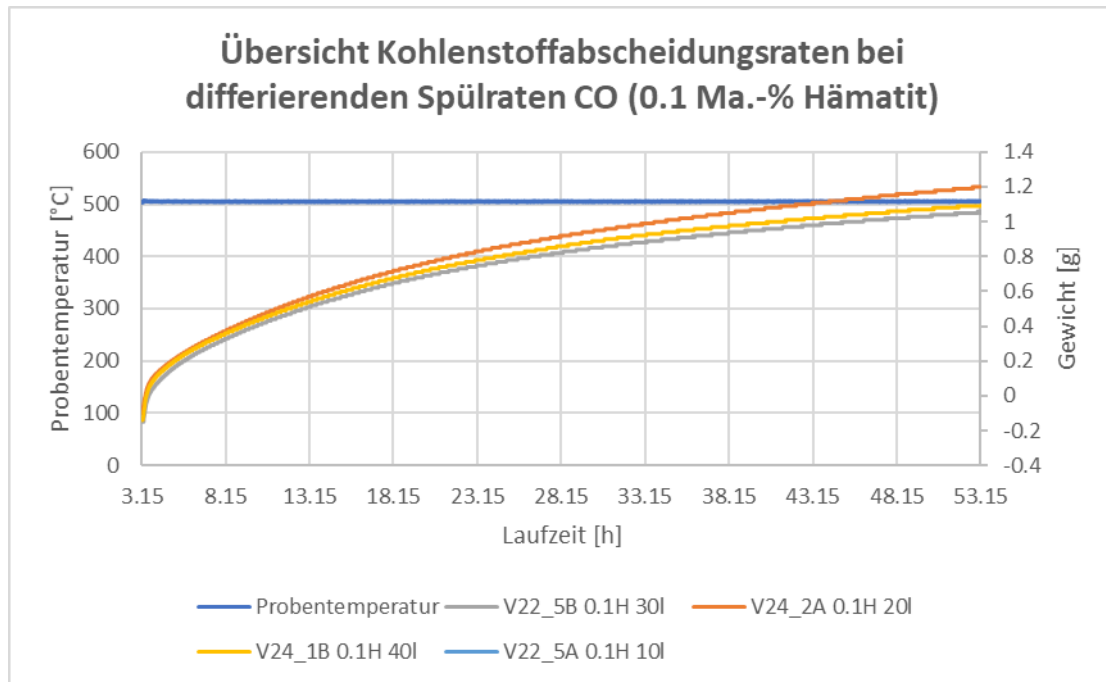


Abbildung 2-3: Übersicht der zeitabhängigen Kohlenstoffabscheidung in zylindrischen Feuerbeton-Probekörpern unter Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre mit einem Gehalt an Hämatit-Verunreinigung von 0,1 Ma.-%. Die Auslagerung erfolgte für 50 h bei 500 °C und unter konstanter Zufuhr von CO. Untersucht wurde die Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Spülrates des CO-Gases in Höhe von 20 l/h, 30 l/h und 40 l/h (IGF-Vorhaben 21408 N).

Wieweit jedoch die Permeabilität und andere Eigenschaften der Porenstruktur wie die Porengrößenverteilung und die Porosität feuerfester Erzeugnisse die Kohlenstoffabscheidung quantitativ beeinflussen, war noch unbekannt. Aktuelle Ergebnisse legen nahe, dass die Abscheidung von der Probenoberfläche in den Werkstoff hinein verläuft, wobei die durch die Kohlenstoffabscheidung und nachfolgendem CO-Bursting erzeugten Risse im Gefüge die Wegsamkeit des CO-Gases in den Werkstoff begünstigen und auf diese Weise ein sich selbst verstärkender Zerstörungsprozess eintritt.

Prüfverfahren für die Permeabilität nach Norm

Die Messung der Permeabilität dichter geformter feuerfester Erzeugnisse erfolgt entsprechend der Norm EN 993-4 durch Messung des Druckabfalls beim Durchströmen eines trockenen Gasstroms durch einen zylindrischen Probekörper mit einer Höhe und einem Durchmesser von 50 mm. Der hierbei quer durch den Probekörper abfallende Druck wird für mindestens drei unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt. Anhand der registrierten Werte für den Druckabfall und der Geometrie der

Probenkörper wird die Gasdurchlässigkeit des Werkstoffs berechnet. Der Anwendungsbereich dieses Prüfverfahrens berücksichtigt nur geformte feuerfeste Erzeugnisse und deren Permeabilitäts-Messbereich.

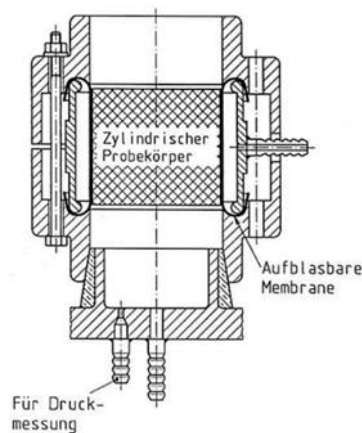


Abbildung 2-4: Prüfstand zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit dichter geformter feuerfester Erzeugnisse (gemäß EN 993-4).

Für die Messung der Permeabilität dichter ungeformter feuerfester Erzeugnisse ist dieses Verfahren ungeeignet. Aufgrund der deutlich höheren Dichte von ungeformten feuerfesten Erzeugnissen ist die angeströmte Querschnittsfläche des Probenkörpers im Vergleich zu seinem Volumen zu gering und es stellt sich kein ausreichend großer Druckabfall ein, so dass die Messwerte für den Druckabfall gering gegenüber der Reproduzierbarkeit des Prüfstandes werden. Dies lässt keine reproduzierbare und zuverlässige Messung der Permeabilität von Feuerbetonen zu.

3. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Feuerfeste keramische Werkstoffe sind die Grundvoraussetzung für industrielle Prozesse bei hohen Temperaturen, z. B. in der Eisen- und Stahlerzeugung, in Feuerungsanlagen von Kraftwerken oder in Wärmebehandlungsanlagen („Nutzerindustrien“). Bauteile und Zustellungen aus feuerfesten Werkstoffen schützen dabei Thermoprozessanlagen gegen die hohen Temperaturen in den Prozessräumen und vermindern Energieverluste. Im oft mehrjährigen Betrieb unterliegen feuerfeste Bauteile und Zustellungen erheblichen Zersetzungsprozessen, die zu ihrer Zerstörung führen. Reparaturstillstände (Arbeitskosten, Produktionsausfall) zur Erneuerung der feuerfesten Bauteile und Zustellungen und erhöhter Verbrauch an feuerfesten Erzeugnissen (Materialkosten) sind die unmittelbaren Folgen in den Nutzerindustrien. Daher ist die Verlängerung der Lebensdauer von feuerfesten Erzeugnissen im Einsatz ein wesentliches

Ziel der F&E. Weltweit werden ca. 20 Mio. Tonnen feuerfester Erzeugnisse pro Jahr hergestellt, davon in Deutschland ca. 1,5 Mio. Tonnen.

Bei industriellen Prozessen im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C mit CO-haltigen Atmosphären stellt CO-Bursting das wesentliche Problem für feuerfeste Zustellungen dar. Dabei wird Kohlenstoff im Gefüge der feuerfesten Erzeugnisse, in Gegenwart von reduzierbaren Eisenverunreinigungen, abgeschieden. In der Folge bilden sich Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnester, deren Kristallisationsdruck die Festigkeit feuerfester Erzeugnisse überschreitet und feuerfeste Zustellungen zersetzt. Dieser Zersetzungsprozess betrifft alle Thermoprozessanlagen, die unter einer CO-haltigen Atmosphäre betrieben werden (ca. 80 % der Anlagen in der Stahlerzeugung – Koks, Roheisen und Stahl – und diverse Anlagen der Chemie und Petrochemie). In diesen Branchen werden rund 70 % aller feuerfesten Erzeugnisse verbraucht. Nicht CO-beständige feuerfeste Zustellungen können durch CO bereits nach Stunden derart geschädigt werden, dass sie erneuert werden müssen.



Abbildung 3-1: Schädigung des Dauerfutters in der Decke einer Torpedopfanne durch CO-Bursting. Im gekennzeichneten Bereich erkennt man bereits den Stahlmantel der Torpedopfanne.

Bei einem Feuerfestverbrauch von 15 kg/t erzeugtem Stahl sind allein für die Stahlerzeugung in Deutschland etwa 500.000 t feuerfester Erzeugnisse im Jahr potenziell betroffen, in Europa etwa 2.000.000 t im Jahr. CO-Bursting schädigt vorrangig diejenigen Teile von feuerfesten Zustellungen, die niedrige Temperaturen aufweisen und eigentlich für einen dauerhaften Einsatz (Dauerfutter) konzipiert sind. Da feuerfeste Zustellungen auch nicht gasdicht sind, beschränkt sich die Zerstörung durch CO auch nicht auf Anlagen, die unter 800 °C betrieben werden. Bei höheren Prozesstemperaturen werden die inneren kälteren Bereiche der feuerfesten Zustellungen zerstört, da feuerfeste Erzeugnisse grundsätzlich im thermischen Gradienten eingesetzt werden,

sodass auch hier vor allem die Bereiche des Dauerfutters betroffen sind. Im Falle des CO-Burstings im Dauerfutter ist der unmittelbare Schaden hoch, da aufwändige Sanierungsarbeiten an in der Regel schwer zugänglichen Bereichen der feuerfesten Zustellungen erforderlich sind; wobei der mittelbare Schaden durch Produktionsausfälle diesen noch bei weitem überschreiten kann.

In der Vergangenheit war es für Feuerfesthersteller mit großem Aufwand verbunden, die CO-Beständigkeit ihrer feuerfesten Erzeugnisse zu untersuchen und sie dann zu verbessern. Das normativ festgelegte Prüfverfahren für die CO-Beständigkeit sieht vor, die zu prüfenden Erzeugnisse für 500 Stunden in CO-Atmosphäre auszulagern und die resultierende Schädigung optisch zu beurteilen, was wenig reproduzierbar ist (siehe Kapitel 1). Dieses Verfahren ist damit weder für zügige und zielorientierte Entwicklung noch für regelmäßige Qualitätssicherung von feuerfesten Erzeugnissen geeignet. Im IGF-Vorhaben 21408 N haben die Antragsteller deshalb ein neues Prüfverfahren entwickelt und aufgebaut, mit dem die Kohlenstoffabscheidung und damit auch die CO-Beständigkeit durch kontinuierliche Messung des Gewichtes des abgeschiedenen Kohlenstoffs bestimmt werden kann (thermogravimetrisch). Es steht der Feuerfestindustrie damit erstmals ein Prüfverfahren zur Verfügung, mit der die CO-Beständigkeit feuerfester Erzeugnisse schnell, quantitativ und vor allem reproduzierbar bestimmt werden kann.

Untersuchungen mit dem neuen Prüfverfahren zeigten schnell, dass die Kohlenstoffabscheidung in feuerfesten Werkstoffen von Werkstoffeigenschaften abhängt, die bislang nur unzureichend mit dem Verhalten in CO-Atmosphäre in Zusammenhang gebracht wurden. Allen voran steht die **Permeabilität**. Es ist zwar davon auszugehen, dass die Permeabilität bereits Bestandteil von Untersuchungen der CO-Beständigkeit war, veröffentlichte Daten lagen hierzu aber nicht vor.

Wie beschrieben wird die Kohlenstoffabscheidung aus CO-Gas, die zur Abscheidung von Kohlenstoff, damit zu hohen Spannungen im keramischen Gefüge, damit zu Rissbildung und damit zur Zerstörung eines feuerfesten Erzeugnisses führt, durch reduzierbare Eisenverbindungen katalysiert. Diese Eisenverbindungen stammen in der Regel aus den Rohstoffen der feuerfesten Erzeugnisse und liegen daher verteilt im Gefüge vor. Das CO-Gas gelangt beim Einsatz der feuerfesten Erzeugnisse in CO-Atmosphäre durch die Permeabilität der feuerfesten Erzeugnisse zu den Eisenverbindungen. Die Untersuchungen mit dem neuen Prüfverfahren ließen vermuten, dass sich

durch die Rissbildung in Folge des CO-Burstings neue zusätzliche Transportwege (in Form von neuer Permeabilität) für CO-Gas im Erzeugnis ergeben, so dass bisher vom CO-Gas nicht erreichbare reduzierbare Eisenverbindungen dann mit CO-Gas in Kontakt kommen und weiterer Kohlenstoff abgeschieden wird, was wiederum zur weiteren Rissbildung führt. Es wird also vermutet, dass sich die Permeabilität dynamisch während der Kohlenstoffabscheidung in CO-Atmosphäre vergrößert. Die dadurch verstärkte weitere Abscheidung von Kohlenstoff im Gefüge durch Erhöhung der Permeabilität als Folge der Rissbildung lässt einen von der Probenoberfläche zur Probenmitte verlaufenden, kaskadenartigen Zerstörungsprozess vermuten, der das Gefüge des feuerfesten Erzeugnisses dann im weiteren Verlauf vollständig zerstört. Über diesen Zerstörungsprozess und die Rolle der sich dynamisch vergrößernden Permeabilität dabei liegt kein Wissen vor, so dass dem Zerstörungsprozess nicht durch Werkstoffentwicklung entgegengewirkt werden konnte. Dieser Zerstörungsprozesses sollte daher **systematisch untersucht werden**.

Um den Einfluss der sich dynamisch vergrößernden Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung in CO-Atmosphäre systematisch untersuchen zu können, ist eine zuverlässige und reproduzierbare Messung der Permeabilität unerlässlich. Die Prüfung der Permeabilität feuerfester Werkstoffe entsprechend DIN EN 993-4 beschränkt sich jedoch auf weniger dichte, geformte feuerfeste Erzeugnisse und damit auf einen Anwendungsbereich, der dichte ungeformte feuerfeste Erzeugnisse ausschließt. Diese Prüfung ist somit ungeeignet für die Messung der Permeabilität dichter Feuerbetone. Aufgrund ihrer leichten Herstellung, insbesondere durch KMU, und ihrer hervorragenden Verarbeitungseigenschaften gewinnen Feuerbetone jedoch immer mehr Marktanteile und stehen deshalb auch im Fokus des Forschungsvorhabens. Die in der o. g. Norm (DIN EN 993-4) definierten Maße der Probenkörper führen dazu, dass aufgrund der geringen zu durchströmenden Querschnittsfläche keine vergleichbaren und reproduzierbaren Daten zur Permeabilität von dichten Feuerbetonen gewonnen werden können. Ein Prüfsystem für die Permeabilität dichter Feuerbetone wird kommerziell nicht angeboten. Um den Einfluss der Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung in CO-Atmosphäre untersuchen zu können war es **notwendig, ein Prüfsystem für die Permeabilität dichter Feuerbetone zu entwickeln**.

Das Problem auf Seiten der Wirtschaft war folglich das fehlende Wissen über den Prozess des CO-Burstings feuerfester Werkstoffe. Damit war es der Feuerfestindustrie
--

nicht möglich, zielgerichtet durch Anpassung von Werkstoffeigenschaften (wie Permeabilität) das CO-Bursting zu verringern und so CO-beständige feuerfeste Erzeugnisse zu entwickeln oder bereits bestehende Werkstoffsysteme hinsichtlich ihrer CO-Beständigkeit zu optimieren. Befeuert wurde diese Problematik dadurch, dass hochreine (d.h. eisenarme) Rohstoffe für feuerfeste Produkte immer weiter verknappen. Da in der Zukunft sekundäre Rohstoffe bzw. Rohstoffe von geringerer Reinheit und damit potenziell höheren Gehalten an Eisenverunreinigungen eingesetzt werden müssen, müssen andere Wege gefunden werden, um CO-beständige Feuerfestmaterialien auch auf Basis von Rohstoffen eisenhaltigen Verunreinigungen zu entwickeln. **Dazu muss das Wissen über den Prozess des CO-Burstings vertieft werden.**

4. Lösungsweg

Von der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (FGF, FE1) wurde ein neuer Prüfstand zur Ermittlung der Permeabilität ungeformter feuerfester Erzeugnisse aufgebaut. Mit diesem Prüfstand kann neben der offenen Porosität eine weitere wichtige Poreneigenschaft zur Korrelation mit der erwarteten Kohlenstoffabscheidung bestimmt werden. Beim Aufbau orientierte man sich an bestehenden Konzepten zur Messung der Gasdurchlässigkeit von Festkörpern.

Für die Untersuchungen im FuE-Vorhaben wurde von der Hochschule Koblenz (HSK, FE 2) ein Basis-Modellversatz aus Feuerbeton entwickelt und gezielt mit unterschiedlichen Mengen an Hämatit zwischen 0,1 und 0,5 Ma.-% verunreinigt. Außerdem wurden die Poreneigenschaften mittels Variation der Korngrößenverteilung und Zugabe von organischen Fasern angepasst, um die Funktionalität des neu aufgebauten Permeabilitäts-Prüfstands zu verifizieren. Der Basis-Modellversatz war ein PCE-verflüssigter Feuerbeton auf Basis von Tabulartonerde mit einer maximalen Korngröße von 3 mm. Aus den gezielt mit Hämatit verunreinigten Materialien wurden zylindrische Prüfkörper für die Auslagerung im neuen CO-Prüfstand und scheibenförmige Prüfkörper für die Messung im Permeabilitäts-Prüfstand hergestellt.

Mit Hilfe von scheibenförmigen Prüfkörpern ohne hinzugegebenen Hämatit (Referenzmaterial) wurden der messtechnische Fehler und die Wiederholbarkeit der Messungen am Permeabilitäts-Prüfstand ermittelt (FGF). Mit dem neuen Prüfstand wurden sowohl Permeabilität (Scheiben) als auch offene Porosität (Zylinder) der hergestellten Proben

ermittelt (FGF). Parallel zu diesen Messungen wurden zylindrische Proben der jeweiligen Materialien auf ihre Kohlenstoffabscheidung getestet. Dazu wurden sie über einen definierten Zeitraum bei 500 °C und bei einem konstanten CO-Durchfluss in einem CO-TG-Prüfstand (siehe Kapitel 1) ausgelagert und die zeitabhängige Massenänderung thermogravimetrisch erfasst (FGF).

Im Anschluss wurden in CO-Atmosphäre ausgelagerten Prüfkörper mikroanalytisch mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde besonders auf Unterschiede hinsichtlich Menge, Lokalität und Morphologie der entstehenden Kohlenstoffmodifikationen in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Poreneigenschaften geachtet. Zudem wurde versucht, den Zerstörungsfortschritt in Form einer Rissausbreitungsfront entlang des Querschnitts mit den Poreneigenschaften und der Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff zu korrelieren (HSK).

5. Methodik und verwendete Materialien

5.1. Entwicklung und Charakterisierung von Modell-Feuerbetonen mit definiert eingestelltem Porengefüge unter Zugabe von Hämatit (HSK)

Für die Untersuchungen der Permeabilität wurden Feuerbeton-Versätze mit unterschiedlichen Hämatitgehalten und unterschiedlichen, fest eingestellten Permeabilitäten entwickelt. Als Basis für die Entwicklung der Versätze wurde ein erprobter Feuerbeton gewählt, der auf einem Kornband aus Tabular-Alumina, Zement und Verflüssiger basiert (Tabelle 5-1). In Vorversuchen wurde der Hämatitgehalt auf 0.15 bis 0.2 Ma.-% definiert, da bei höheren Hämatitgehalten die Probenkörper durch CO-Bursting völlig zerstört werden und bei niedrigeren Gehalten keine ausreichende Reaktion des CO mit Kohlenstoff erzeugt werden kann.

Um unterschiedliche Permeabilitäten einzustellen, wurden zunächst Porenbildner und geringe Mengen an Fasern eingesetzt und das Kornband angepasst. Mit diesen Maßnahmen konnte die Permeabilität nicht signifikant beeinflusst werden. Ähnlich schlechte Ergebnisse ergaben sich aus Variationen des Verflüssigers. Mit einer Anpassung des Wassergehalts konnten die besten Ergebnisse erreicht werden. Allerdings musste bei sehr hohen Wassergehalten Methylzellulose (Dupont Methocel F4M Food Grade) als rheologisches Stellmittel hinzugegeben werden, um die Fließgrenze der Matrixsuspension zu erhöhen und einer Sedimentation entgegenzuwirken. Durch

die Variation des Wassergehaltes konnten offene Porositäten zwischen 2 und 5 % vor dem Brand eingestellt werden, was ungefähr offenen Porositäten zwischen 8 und 15 % nach der thermischen Behandlung entspricht.

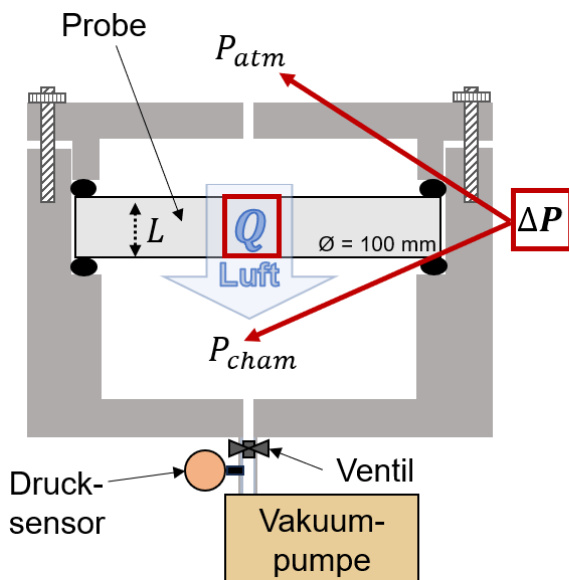
Tabelle 5-1: Basis-Modellversatz im Forschungsvorhaben. Auf Basis dieses Versatzes wurden Modifikationen vorgenommen, um die gewünschten Poreneigenschaften zu erreichen.

Komponente	Anteil in Ma.-%
T60 1-3mm	25
T60 0,5-1mm	21
T60 0,2-0,6mm	11
T60 0-0,2mm	12
T60 0-0,045mm	9
CTC20	10
Reaktivtonerde RG4000	7
Secar 71	5
Hämatit	Var.
FS60	0.15
Fasern/Porenbildner	Var.
Wasser	Var.
Summe	100

Ein persistentes Problem war eine Hautbildung auf der Oberfläche des Feuerbetons nach dem Befüllen der Gießformen. Die Haut bildete sich nach einigen Minuten in der Form, was an sich nicht problematisch ist. Allerdings konnte Luft nicht mehr durch die Haut nach außen entgasen, was zu Sammlung von Luftblasen unter der Haut führte. Diese Blasen bildeten dann im abgebundenen Feuerbeton große Lunker. Für die Untersuchung der CO-Beständigkeit sind diese Lunker problematisch, da sie eine vergrößerte Angriffsfläche für das CO-Gas bieten und anfällig für Rissbildung sind. Ebenfalls ein großes Problem stellten diese Lunker für die Proben des Permeabilitätsteststandes dar, da hier schon kleinere Lunker ein dichtes Abschließen der Form im Teststand verhinderten. Eine deutliche Verbesserung brachte eine Anpassung im Herstellungsprozess, bei dem die abgegossenen Probenkörper in ihren Formen mit Folie eingewickelt wurden. Dadurch dampfte weniger Feuchtigkeit von der Oberfläche ab, was der Hautbildung entgegenwirkte und ein längeres Austreten von Luft ermöglichte.

5.2. Entwicklung, Aufbau und Verifikation eines Prüfstands zur Bestimmung der Permeabilität dichter Probenkörper (FGF)

Da bestehende, normierte Verfahren zur Ermittlung der Permeabilität von feuerfesten Werkstoffen für ungeformte Erzeugnisse nicht geeignet sind, wurde ein neuer Prüfstand entwickelt und aufgebaut. Das Konzept entspricht der Ermittlung der Permeabilität mittels Unterdruck-Abbau innerhalb einer Vakuumkammer (siehe Abbildungen 5-1 und 5-2). Das Messprinzip beruht auf zwei Kammern, die durch die Probe aus Feuerbeton voneinander getrennt sind. Im ersten Schritt wird die untere Kammer (Vakuumkammer) bis zu einem festgelegten Unterdruck evakuiert. Anschließend wird der Druck in der unteren Kammer gemessen, bis er sich dem atmosphärischen Normaldruck – entsprechend dem Druck in der oberen Kammer (Normaldruckkammer) – angeglichen hat, weil Luft durch die Probe geströmt ist. Auf Basis dieser zeitabhängigen Druckfunktion lässt sich die Permeabilität des Feuerbetons für Luft als durchströmendes Medium berechnen. Um unterschiedliche Feuerbetone vergleichen zu können, ist eine konstante und gleichbleibende Probenpräparation sowie ein standardisierter Einbau der Proben mit festgelegtem Drehmoment zum Verschluss der Probenkammer erforderlich.



K = Permeabilität
 M = Dyn. Viskosität (Pa·s)
 L = Probendicke (cm)
 A = Oberfläche der Probe (cm²)
 Q = Fließrate (m³/s)
 ΔP = Druckdifferenz

$$\frac{P_i^2 - P_e^2}{2 \cdot P_i \cdot L} = \left(\frac{\mu}{k_1} \right) \cdot v_s + \left(\frac{\rho}{k_2} \right) \cdot v_s^2$$

v_s = Fluidgeschwindigkeit

L = Probendicke

k_1 = Darcy Konstante (viscous permeability)

k_2 = Nicht-Darcy Konstante (inertial permeability)

P_i = Fluiddruck am Eingang (Raumluft bzw. Normaldruck, P_{atm})

P_e = Fluiddruck am Ausgang (Vakuumkammer, P_{cham})

Abbildung 5-1: Prinzips zur Messung der Permeabilität ungeformter feuerfester Erzeugnisse sowie dazugehöriges Formelwerk.

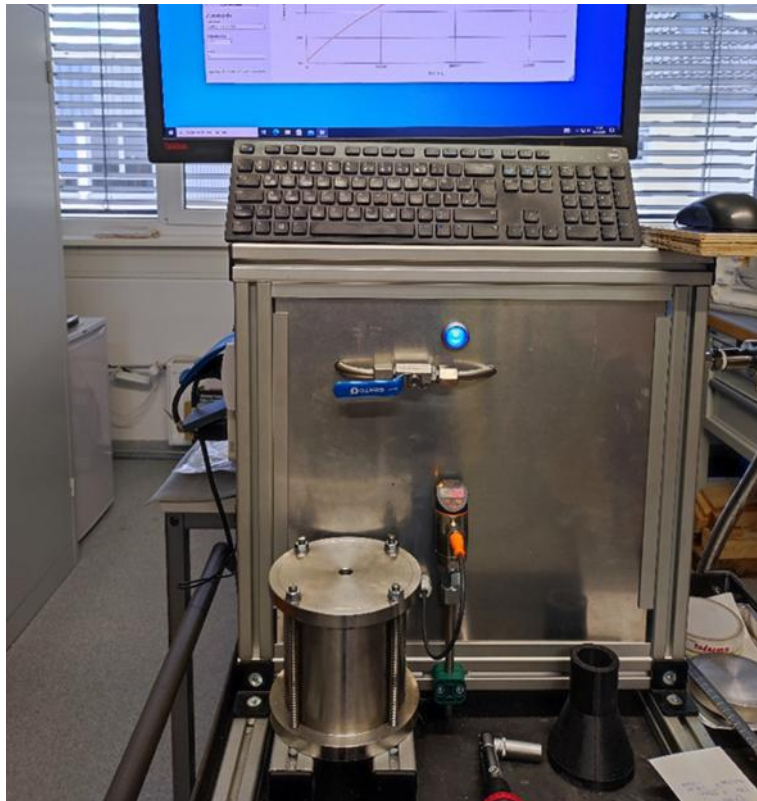


Abbildung 5-2: Neuer Prüfstand zur Ermittlung der Permeabilität ungeformter feuerfester Erzeugnisse.

Nachfolgend sind beispielhaft Rohdaten eines Versuchs mit dem neuen Permeabilitäts-Prüfstand dargestellt (Abbildungen 5-3 und 5-4). Hier wird der Druckausgleich von Unterdruck hin zu Normaldruck (Atmosphärendruck) ersichtlich, ebenso wie die dafür benötigte Zeit. Letztere ist direkt abhängig vom Porengefüge des untersuchten Materials und bestimmt damit die Permeabilität des Werkstoffs.

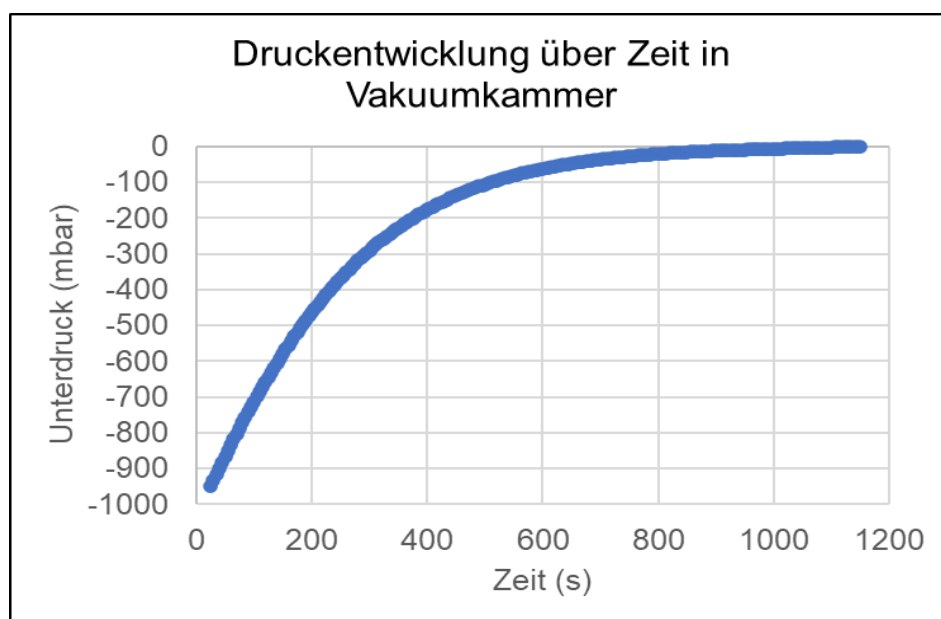


Abbildung 5-3: Rohdaten einer Permeabilitätsprüfung. Die Druckentwicklung wird in Abhängigkeit der Versuchszeit abgebildet.

Die Auswertung dieser Rohdaten – und damit die Berechnung der Permeabilitätskonstanten k_1 und k_2 – erfolgt mit Hilfe der Berechnungsformel

$$\frac{P_i^2 - P_e^2}{2 \cdot P \cdot L} = a \cdot v_s + b \cdot v_s^2 \quad a = \frac{\mu}{k_1} \quad b = \frac{\rho}{k_2}$$

und durch Anpassung einer parabolischen Gleichung, die sich aus den Daten der Auswertung ergibt:

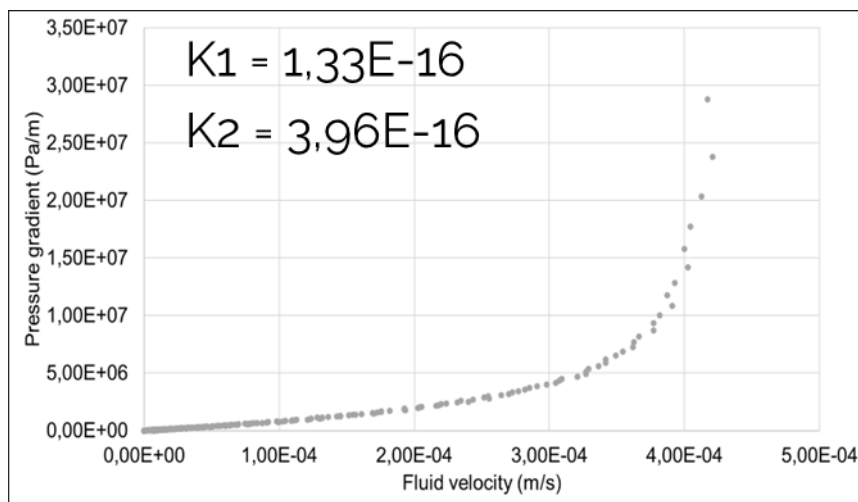


Abbildung 5-4: Daten einer Permeabilitätsprüfung. Die Darstellung erfolgt durch Gegenüberstellung des Druckgradienten und der Strömungsgeschwindigkeit des durchströmten Mediums Luft.

Die Wiederholbarkeit der Messungen im Permeabilitäts-Prüfstand wurde an einem Referenzmaterial evaluiert, das keine Hämatit-Partikeln enthielt. Eine Übersicht der aufeinanderfolgenden Messungen (einschließlich des Ein- und Ausbaus der Probe für jede Messung) zeigt Abbildung 5-5. Dabei wird deutlich, dass die ermittelten Daten der beiden Messungen nahezu übereinstimmen und die Wiederholbarkeit somit als hervorragend zu bewerten ist.

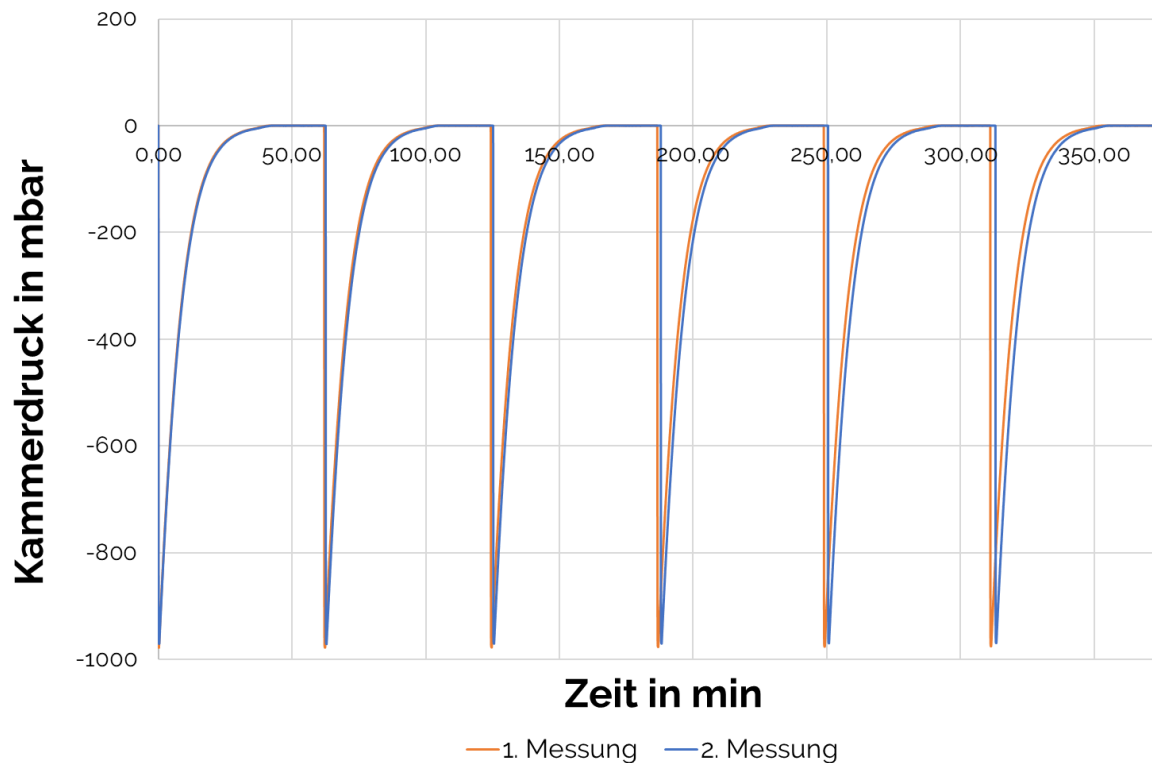


Abbildung 5-5: Messungen zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Untersuchungsergebnisse. Hierbei wurde dieselbe Probe aus einem Feuerbeton-Modellversatz ohne Zugabe von Hämatit zwei Mal eingebaut und die Prüfung mit 6 Zyklen durchgeführt.

5.2.1. Entwicklung und Herstellung einer geeigneten Form zur Herstellung von scheibenförmigen Prüfkörpern (FGF)

Eine besondere Herausforderung war die Herstellung von Prüfkörpern, die eine reproduzierbare Messung der Permeabilität ermöglichen. Bei der Messung muss gewährleistet sein, dass die Randbereiche der Probe abgedichtet sind. So wird verhindert, dass die Luft beim Druckausgleich den Weg über Undichtigkeiten zwischen Probenrand und Innenwandung der Vakuumkammer nimmt, statt die Probe zu durchströmen. Hierfür wurde eine Fase in die Geometrie der Gießform eingefügt, die es ermöglicht, dass Runddichtungen an der Ober- und Unterseite abdichten und sich dem Zwischenraum ideal anpassen (siehe Abbildung 5-6).

Als Schwierigkeit erwiesen sich Lunker, also Fehlstellen, in den Prüfkörpern. Da diese Schwachstellen an den Fasen bildeten, wurde mit einer weiterentwickelten Gießform für zusätzliche Entlüftungsmöglichkeiten bei der Herstellung von Proben gesorgt.

Ein weiteres Problem war die schnelle Austrocknung der freiliegenden Einfüllfläche. Dadurch bildete sich schnell eine trockene Gießhaut, die ein Entlüften des gegossenen Feuerbetons über den Einfüllstutzen der Gießform verhinderte. Die Folge traten Luf-

teinschlüsse im Inneren des Prüfkörpers unmittelbar vor dem Auslass bzw. dem Einfüllstutzen auf. Dies ließ sich in gewissem Maße reduzieren, indem die Form inklusive des Einfüllstutzens mit Frischhaltefolie abgedeckt wurde. Dadurch blieb der Einfüllbereich feucht genug, um während der Probenherstellung nicht auszutrocknen und die Entlüftung zu behindern. In Kombination mit Vibration der gegossenen Prüfkörper zusammen mit der Gießform konnten reproduzierbare Proben hergestellt werden. Da das Phänomen der schnellen Austrocknung nur bei gezielt mit Hämatit verunreinigten Materialien auftrat, ist davon auszugehen, dass die hohe spezifische Oberfläche der feinen und somit reaktiven Hämatit-Partikel für die schnelle Austrocknung verantwortlich ist oder diese zumindest begünstigt.

5.3. Physikalische Untersuchungsmethoden (FGF und HSK)

Mit unterschiedlichen physikalischen Untersuchungsmethoden wurden Werkstoffkenndaten erfasst. Diese verwendeten Methoden sind nachfolgend erläutert.

5.3.1. Ermittlung der Poreneigenschaften von Feuerbetonen (FGF)

Die Poreneigenschaften – in diesem Forschungsvorhaben offene Porosität und Permeabilität (Gasdurchlässigkeit) – wurden mit zwei Verfahren ermittelt. Die offene Porosität wurde mit Hilfe des Messprinzips der Auftriebsswägung (DIN EN ISO 1927-4) ermittelt. Die Permeabilität wurde mit dem neuen Permeabilitäts-Prüfstand ermittelt (siehe Kapitel 5.2).

5.3.2. Ermittlung der Kohlenstoffabscheidungs menge in CO-Atmosphäre (FGF)

Die Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung der Prüfkörper erfolgt mit Hilfe eines CO-TG-Prüfstands (siehe Kapitel 1). Dabei wird mit einer Präzisionswaage die abgeschiedene Menge an Kohlenstoff kontinuierlich gravimetrisch erfasst, während der Prüfkörper unter konstantem Zufluss von CO bei einer Proben temperatur von 500 °C – also unter isothermen Bedingungen – ausgelagert wird, um die höchstmögliche Abscheidung von Kohlenstoff zu begünstigen.

5.4. Mikrostrukturelle Analytik (HSK)

Die mikrostrukturelle Analytik erfolgte durch die Untersuchung der im CO-TG-Prüfstand ausgelagerten Probenzylinder mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop.

5.4.1. Probenpräparation (HSK)

Die ursprünglich geplante Präparation von Anschliffen für die mikrostrukturelle Analytik erwies sich als nicht durchführbar. Die Probenzylinder nach dem CO-Test waren zu brüchig (da durch CO-Bursting beschädigt), wobei einige bereits beim Entnehmen beschädigt wurden. Das für die Herstellung von Anschliffen erforderliche Einbetten der Proben war unter diesen Bedingungen nicht möglich. Selbst bei Versuchen mit geringerer Kohlenstoffabscheidung im Auslagerungsprozess und dadurch bedingt einer höheren Stabilität der Probenzylinder, wurden durch den Einbettprozess größere Mengen an Kohlenstoff aus der Probe herausgepresst. In der Folge waren die Nanoröhren in den Anschliffen nicht mehr erkennbar. Ein zusätzliches Problem stellte die Tatsache dar, dass Kohlenstoff auch chemisch im Anschliff nicht eindeutig identifizierbar war, da auch das Einbettmittel kohlenstoffbasiert ist. Eine klare Abgrenzung war somit nicht möglich, und die durch die Zerstörung der Nanoröhren im Einbettprozess entstehenden Verzerrungen konnten nicht nachvollzogen werden. Auch nach Anpassung des Hämatitgehalts persistierte die Problematik von stark geschädigten Probenzylindern, insbesondere bei längeren Auslagerungszeiten.

Alternativ wurden Bruchstücke statt Anschliffe präpariert. Bei Proben, die noch eine mechanische Bearbeitung erlaubten, wurden Viertel aus den Probenzylindern gesägt, wodurch der Zustand von der Probenmitte bis zum Probenrand untersucht werden konnte. Bei Proben, die aufgrund ihrer Brüchigkeit nicht mehr gesägt werden konnten, erfolgte die Probenentnahme durch kontrollierte Zerkleinerung. Die dabei entstehenden Bruchstücke wurden, soweit dies noch möglich war, gezielt aus dem Randbereich und der Probenmitte entnommen, wobei für die Untersuchung mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop mindestens vier Bruchstücke aus jedem Bereich pro Probenzylinder verwendet wurden.

Die Bruchstücke mussten trotz des in den Proben enthaltenen Kohlenstoffs zur Verbesserung der Bildqualität mit einer 4 nm dicken Iridiumschicht beschichtet werden. Dies erfolgte mit einer *Safematic CCU-010 Hochvakuum-Beschichtungsanlage*. Zur

vollständigen Beschichtung der Bruchstücke wurden diese mit einem Neigungswinkel von ca. 10° auf einem Planetengetriebe-Probentisch beschichtet. Dadurch gelangt das Beschichtungsmaterial auch an die seitlichen Bereiche der Bruchstücke, was Bildstörungen im FE-REM reduzierte.

5.4.2. FE-REM / EDX (HSK)

Die Methodik der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die genaue Untersuchung der Bildung von Kohlenstoffnanoröhren (CNT), da das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop aufgrund seiner hohen Auflösung und Tiefenschärfe besonders geeignet ist, die charakteristische tubulare Struktur der CNT in der porösen Feuerbetonmatrix zu visualisieren. Die im Nanometerbereich liegenden Durchmesser der CNT können mit dieser Technik eindeutig identifiziert und morphologisch charakterisiert werden. Alle Untersuchungen wurden mit einem *JEOL JSM 7200 F Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop* durchgeführt.

Eine Quantifizierung der Kohlenstoffnanoröhren ist auf diesem Wege nicht möglich. Stattdessen kann eine semi-quantitative Einschätzung der Kohlenstoffmenge in Form der CNT vorgenommen werden. Diese Einschätzung erfolgte über die systematische Betrachtung der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und die visuelle Abschätzung der Kohlenstoffmengen im jeweiligen Bildausschnitt, wobei der Kohlenstoff primär in Form von Nanoröhren vorliegt. Durch die zuvor beschriebene Probenentnahme aus unterschiedlichen Bereichen der Zylinder können semi-quantitative Aussagen über Unterschiede zwischen Probenrand und Probenmitte, demnach über die Eindringtiefe des CO-Gas, getroffen werden.

Um die CNT besser differenzieren zu können und mögliche Muster zu identifizieren wurden die Durchmesser der CNT in mehreren Proben vermessen und ausgewertet. Insgesamt wurden über 550 CNT in Bildern verschiedener Proben vermessen. Die Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren wurden manuell anhand der REM-Aufnahmen bestimmt. Für jede Probe wurden mehrere Bildfelder im Bereich „Rand“ oder „Mitte“ ausgewählt und die sichtbaren CNTs mithilfe der Software Fiji-ImageJ vermessen. Die Anzahl der erfassten Einzelmessungen pro Probe variierte dabei deutlich (von 3 bis 25). Um eine vergleichbare Darstellung der Gesamtdaten zu gewährleisten und eine Verzerrung durch ungleich große Messumfänge zu vermeiden, wurde ein gewichtetes Histogramm berechnet. Hierzu erhielt jeder Messwert ein Gewicht von $w_j = 1/N_p$,

wobei N_p die Anzahl der Messungen innerhalb der jeweiligen Probe darstellt. Auf diese Weise trägt jede Probe in Summe dasselbe Gewicht zur Gesamtverteilung bei, unabhängig von der Zahl ihrer Messwerte. Die gewichteten Messwerte wurden in 20-nm-Bins eingeteilt, und die resultierenden Bin-Höhen ergeben sich aus der Summe der jeweiligen Gewichte. Zusätzlich wurde über die gewichteten Daten eine Kernel-Density-Estimation (KDE) gelegt, um die zugrunde liegende Wahrscheinlichkeitsverteilung der CNT-Durchmesser kontinuierlich zu approximieren. Dieses Vorgehen erlaubt eine faire und repräsentative Darstellung der Durchmesser-Verteilung über alle Proben hinweg.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Elementanalyse wurde nur vereinzelt eingesetzt. Die unebenen Bruchoberflächen führen bei EDX-Messungen zu erheblichen Problemen, da die Anregungsvolumina nicht definiert sind und Abschattungseffekte sowie unterschiedliche Arbeitsabstände zu verfälschten quantitativen Ergebnissen führen. Zudem erschweren die rauen Oberflächenstrukturen eine reproduzierbare Positionierung und damit vergleichbare Messbedingungen.

5.5. Versuchsdurchführung

Um den Einfluss der Poreneigenschaften auf die Kohlenstoffabscheidung und damit die CO-Beständigkeit feuerfester Materialien untersuchen zu können, ist ein umfassender Prozess, bestehend aus der Herstellung geeigneter Probenkörper, deren normative thermische Vorbehandlung, die Auslagerung in CO-Atmosphäre und eine nachgeschaltete mikrostrukturelle Untersuchung notwendig. Der vereinfachte Gesamtprozessablauf ist der unten aufgeführten schematischen Skizze (Abbildung 5-6) zu entnehmen.

Tabelle 5-1 zeigt die Zusammensetzung der Modell-Feuerbetone (siehe Kapitel 5.1). Die Feuerbetone wurden in einem Intensivmischer (Typ R02E, Eirich GmbH & Co. KG, Hardheim, Deutschland) zunächst trocken für 1 min bei 79 U/min und nach Wasserzugabe für 3-5 min bei 250 U/min gemischt. Für alle Experimente wurde ein Sternwirbler im Gegenstrom verwendet. Der Nassmischprozess wurde anhand der während des Mischens erfassten Messdaten, insbesondere der Leistungsaufnahme des Antriebs des Mischerwerkzeugs sowie der Massetemperatur, reproduzierbar geführt. Die Be-

tontemperatur wurde kontrolliert, um eine starke Erhöhung zu vermeiden und ein technisch möglichst vergleichbares Verarbeitungsverhalten der Feuerbetone sicherzustellen.

Die anschließende Formgebung erfolgte mittels Gießens in die für die Untersuchungen notwendigen Probengeometrien – Riegel (Kaltbiegefestigkeit), Scheiben (Permeabilität) und Zylinder (CO-TG-Prüfstand). Die so hergestellten Probenkörper wurden in der Gießform für 24 h im Klimaschrank (95 % relative Luftfeuchtigkeit bei 25 °C) ausgelagert, anschließend für 24 h ausgeformt bei den gleichen Bedingungen und zuletzt für 24 h bei 110 °C im Trockenschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Proben thermisch vorbehandelt nach den Vorgaben der DIN EN ISO 12676 unter oxidierenden Bedingungen bei 540 °C für insgesamt 5 h.

Die Reproduzierbarkeit und die gleichbleibende Qualität der Prüfkörperherstellung wurde abgesichert, indem die Kaltbiegefestigkeit der gegossenen **Riegel** gemessen und fortlaufend dokumentiert wurde.

Im Anschluss an die thermische Vorbehandlung werden die **Scheiben** planparallel geschliffen und dann im neuen Permeabilitäts-Prüfstand ihre Permeabilität gemessen.

Die **Zylinder** mit einer Höhe von 100 mm wurden in zwei Zylinder mit den finalen Maßen von 50 x 50 mm nass gesägt. Einer der beiden Zylinder wurde anschließend bei 500 °C und einem CO-Durchfluss von 10 l/h im CO-TG-Prüfstand ausgelagert. Die Auslagerungszeit richtete sich nach dem enthaltenen Verunreinigungsgrad der hergestellten Prüfkörper und variierte zwischen 25 und 100 Stunden. An dem zweiten Zylinder, der nicht im CO-TG-Prüfstand ausgelagert wurde, dient dazu, wurden die Rohdichte und die offene Porosität bestimmt.

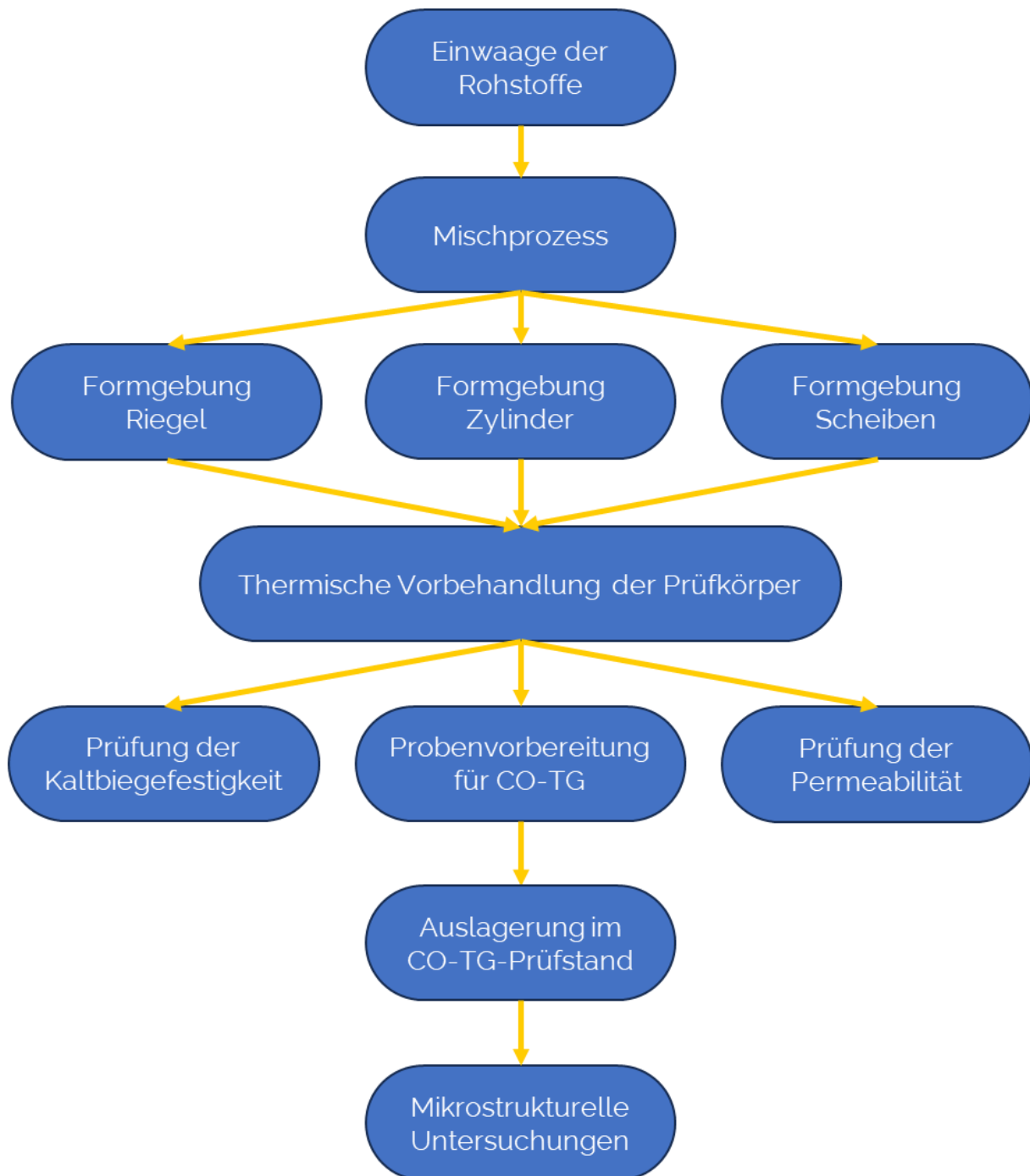


Abbildung 5-6: Organigramm der Versuchsdurchführung.

6. Ergebnisse

Das nachfolgende Kapitel fasst die Ergebnisse physikalischer und mikroanalytischer Untersuchungen an gezielt mit Hämatit verunreinigten Feuerbetonen mit unterschiedlichen Poreneigenschaften zusammen. Die Poreneigenschaften wurden dabei durch Variation des Kornbands, durch Variation des Anmachwassergehalts und durch Zu-

gabe von ausbrennbaren Fasern beeinflusst. Mit den Untersuchungen wurden Korrelationen zwischen den Poreneigenschaften und der Neigung zur Kohlenstoffabscheidung in CO-Atmosphäre ermittelt.

6.1. Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-%

Der nachfolgende Abschnitt umfasst Ergebnisse aus den Untersuchungen an Modell-Feuerbetonen mit einem Verunreinigungsgrad von 0,1 Ma.-%. Dieser Hämatit-Gehalt wurde ausgewählt, um zu untersuchen, ob der Einfluss spezifischer Porencharakteristika auf die Abscheidung von Kohlenstoff noch nachweisbar ist, wenn der Verunreinigungsgrad sehr gering ist. Zudem sollte ermittelt werden, ob ein Wiederanstieg der Kohlenstoffabscheidungsrate bei der CO-TG-Untersuchung infolge von Rissbildungsprozessen auch bei wenig verunreinigten Werkstoffen innerhalb moderater Auslagerungszeiten einsetzt.

6.1.1. Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen

Die thermogravimetrischen Untersuchungsergebnisse (CO-TG-Prüfstand) zeigt Abbildung 6-1, basierend auf den unterschiedlichen Versuchsmaterialien (siehe Tabelle 6-1). Dabei wird deutlich, dass sich die finalen Massenänderungen über die Versuchsreihe hinweg nur wenig unterscheiden. Die geringste Massenzunahme von 0,32 Ma.-% wurde bei dem Prüfkörper mit der geringsten offenen Porosität aufgezeichnet. Die höchste Massenzunahme von 0,41 Ma.-% wurde bei dem Material mit der höchsten offenen Porosität innerhalb der Versuchsreihe aufgezeichnet. Anhand der ermittelten Daten lässt sich ein Trend hin zu höheren Massenzunahmen durch Kohlenstoffabscheidung bei gleichzeitig höherer offener Porosität erkennen. Materialien mit einer offenen Porosität unterhalb der des Referenzmaterials (schwarze Kurve mit 13,1 Vol.-%) zeichnen sich durch eine entsprechend geringere Massenzunahme aus. Materialien mit einer höheren offenen Porosität als die des Referenzmaterials weisen analog dazu eine größere prozentuale Massenzunahme auf. Auffällig ist jedoch, dass keiner der untersuchten Prüfkörper in der Thermogravimetrie bei längerer Auslagerungszeit einen Wiederanstieg der Massenzunahme aufweist. Die Annahme, dass hier keine Rissbildung stattgefunden hat, wird durch die unbeschädigten Prüfkörper nach Ende der Auslagerung in CO-Atmosphäre bestätigt.

Tabelle 6-1: Übersicht der Materialzusammensetzungen aus der Versuchsreihe mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-%. Abweichungen vom Referenzmaterial (V11) sind rot in der Tabelle gekennzeichnet. Abkürzungen: TA: Tabulartonerde; RA: Reaktivtonerde; CAC: Kalziumaluminatzement.

Massen-%	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17
TA T60 1-3 mm	25	25	25	30	25	25	25
TA T60 0.5-1 mm	21	21	21	19	21	21	21
TA T60 0.2-0.6 mm	11	11	11	10	11	11	11
TA T60 0-0.2 mm	12	12	12	11	12	12	12
TA T60 0-0.045 mm	9	9	9	8	7	11	11
RA RG4000	7	7	7	7	7	7	5
RA CTC 20	10	10	10	10	12	8	10
CAC Secar 71	5	5	5	5	5	5	5
Verflüssiger FS60	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Hämatit	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Destilliertes Wasser	4,5	4,5	5,0	4,3	4,5	4,5	4,5
Organische Fasern		0,01					

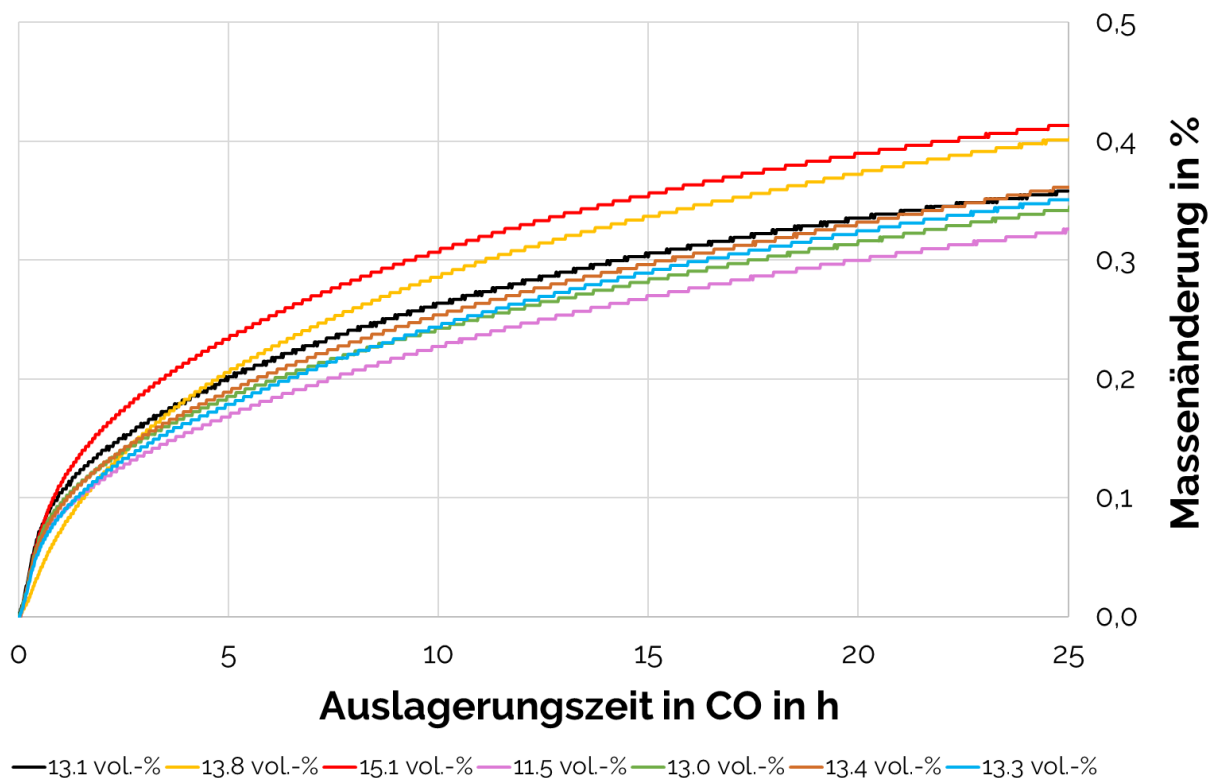


Abbildung 6-1: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Proben mit 0,1 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die Auslagerung der Proben erfolgte für 25 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die unterschiedlichen offenen Porositäten der untersuchten Materialien sind durch einen für diese Versuchsreihe und deren Ergebnisbeschreibung wiederkehrenden Farbcode gekennzeichnet.

Setzt man die Massezunahme durch Kohlenstoffabscheidung und die **offene Porosität** der Ausgangsmaterialien nach 25 h Auslagerungszeit in Kontext (Abbildung 6-2) wird ersichtlich, dass die Zunahme der offenen Porosität auch zu einer verstärkten Abscheidung von Kohlenstoff im Werkstoffgefüge führt. Dabei beruhen die ermittelten

Fehler der offenen Porosität (horizontale Fehlerindikatoren innerhalb des Graphen) auf der Mittelwertbestimmung von drei Materialien mit identischer Materialzusammensetzung. Der größtmögliche Fehler der vorliegenden Messreihe (0,7 Vol.-%) wurde für die Darstellung aller weiteren Untersuchungsreihen verwendet.

Bezogen auf das Material mit der geringsten offenen Porosität der Versuchsreihe V14 (11,5 Vol.-%) zeigt sich auch die geringste Massenzunahme nach 25 h Auslagerungszeit (0,33 Ma.-%). Die Materialien mit intermediärer offener Porosität (13–13,4 Vol.-%) der in dieser Versuchsreihe untersuchten Materialien zeigen ebenfalls vergleichbare Werte hinsichtlich ihrer Massenänderung. Hier liegen die Werte nach 25 h Auslagerungszeit zwischen 0,34 und 0,36 Ma.-%. Dem Trend folgend zeigen die beiden Materialien mit der höchsten gemessenen offenen Porosität auch die höchsten Werte der Massenänderung nach Auslagerung in CO-Atmosphäre. Für das Material mit einer offenen Porosität (V12, 13,8 Vol.-%) ergibt sich eine Massenzunahme von 0,4 Ma.-%. Für das Material V13 mit der höchsten gemessenen offenen Porosität von 15,1 Vol.-% wurde nach 25 h Auslagerungszeit eine Massenzunahme von 0,41 Ma.-% gemessen.

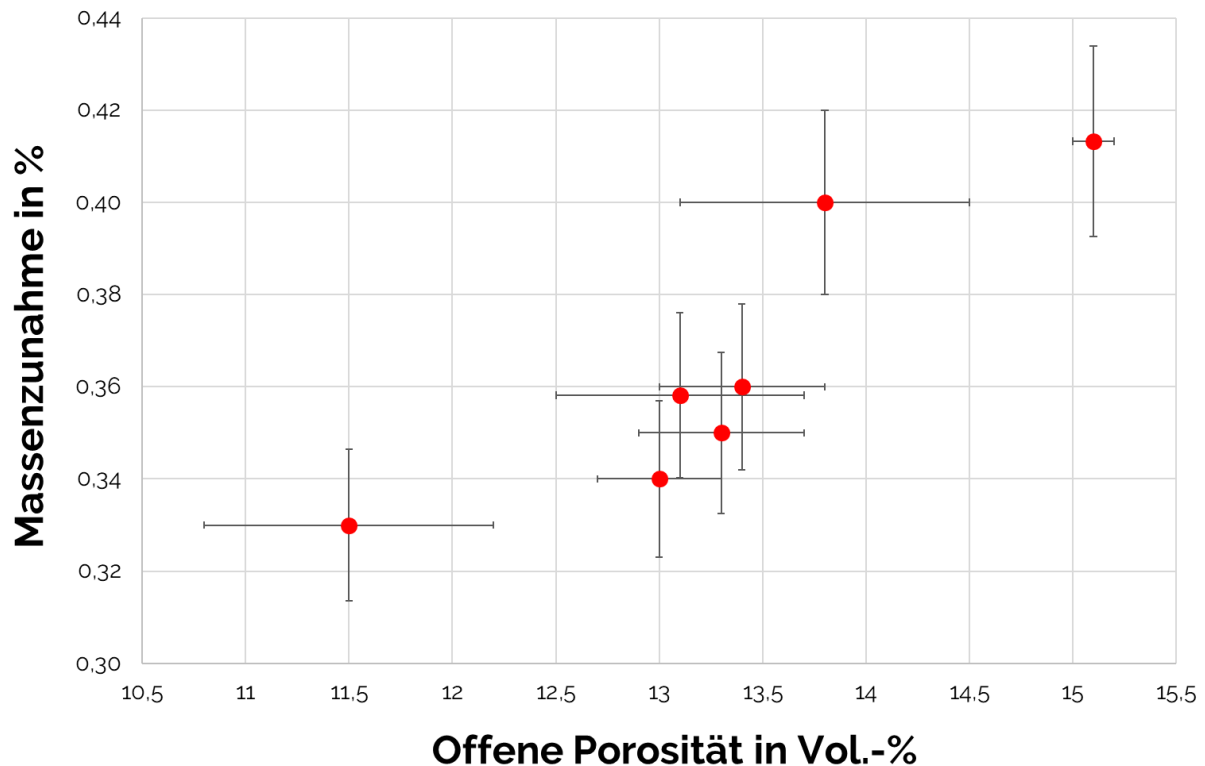


Abbildung 6-2: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,1 Ma.-% Hämatit) ermittelten offenen Porosität und der dazugehörigen finalen Massenzunahme nach 25 h Auslagerung der Proben in CO-haltiger Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie der maximal aufgetretenen Mittelwertabweichung bei der Dreifachbestimmung der offenen Porosität eines Referenzmaterials.

Abbildung 6-3 setzt – analog zu Abbildung 6-2 – die **Permeabilität** der Materialien mit der finalen Massenänderung nach 25 h Auslagerung in CO-Atmosphäre in Kontext. Entgegen der vorangehenden Darstellung sind bei der Gegenüberstellung der Permeabilität und Kohlenstoffabscheidung keine eindeutigen Trends erkennbar. Materialien mit höherer Permeabilität können eine höhere oder eine niedrigere Kohlenstoffabscheidungsmenge bzw. prozentuale Massenzunahme aufweisen.

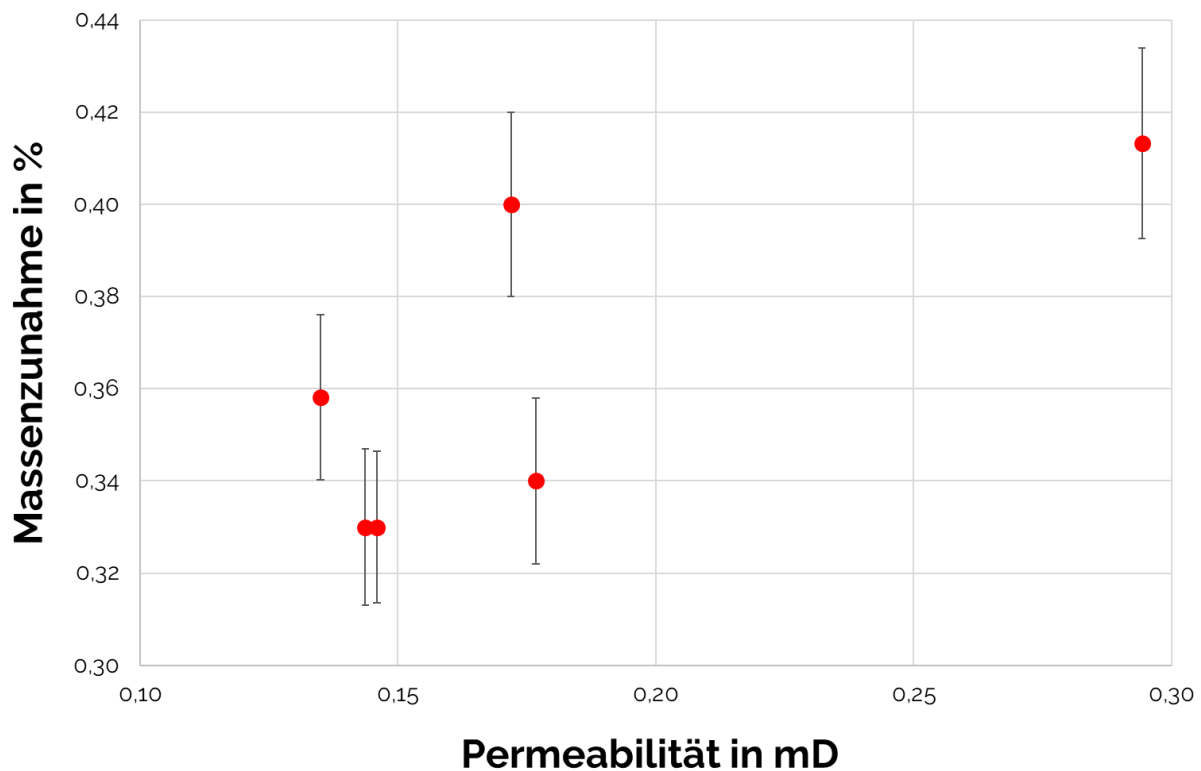


Abbildung 6-3: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,1 Ma.-% Hämatit) ermittelten Permeabilität und der dazugehörigen finalen Massenzunahme nach 25 h Auslagerung der Proben in CO-haltiger Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie dem ermittelten Fehler für das Permeabilitäts-Messverfahren.

6.1.2. Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen

In der Probe V11, die in der Versuchsreihe als Referenz diente, war die Wachstumsdichte von CNTs gering. Insbesondere im zentralen Bereich der Probe wurden lediglich vereinzelte CNT-Individuen detektiert. Eine etwas erhöhte, wenn auch weiterhin niedrige CNT-Dichte zeigte sich in den Randbereichen (Abbildung 6).

Die Modifikation des Feuerbetons durch die Zugabe von 0,01 Ma.-% Fasern führte zu einem leichten Anstieg der CNT-Dichte gegenüber der Referenzprobe V11, das Gesamtniveau blieb jedoch gering. Ein Anstieg manifestierte sich vorrangig in den Randzonen, wo lokal begrenzte Agglomerationen („Nester“) ausgebildet wurden. Innerhalb dieser Cluster konnten metallische Fe-Partikel an den Spitzen der CNT identifiziert

werden, die den gleichen Durchmesser wie die jeweiligen Nanoröhren aufwiesen. Dies weist auf den katalytisch gesteuerten Spitzenwachstumsmechanismus (tip-growth) hin, bei dem das Metallpartikel als aktives Zentrum für die Bildung der CNT fungiert.

Ein vergleichbares Verhalten zeigte sich bei einer Variation des Wassergehalts. Durch den erhöhten Wassergehalt in den Feuerbetonen bei der Herstellung der Proben ließ sich eine geringfügige Zunahme der CNT-Dichte gegenüber der Referenzprobe V11 beobachten, jedoch blieb auch hier die absolute CNT-Menge niedrig. In beiden Fällen – sowohl nach Faserzugabe als auch nach Variation des Wassergehalts – waren CNT vornehmlich an den Probenrändern zu detektieren, während in der Probenmitte wenig Strukturen gebildet wurden.

Zusammenfassend bewirken die Zugabe von 0,01 Ma.-% Fasern und die Erhöhung des Wassergehalts lediglich eine geringe Steigerung der CNT-Nukleationsrate. Beide Ansätze führen nicht zu einer homogenen oder signifikanten Erhöhung der CNT-Dichte, sondern lediglich zu lokal begrenzten Agglomerationen mit charakteristischen katalytischen Partikeln an den CNT-Spitzen.

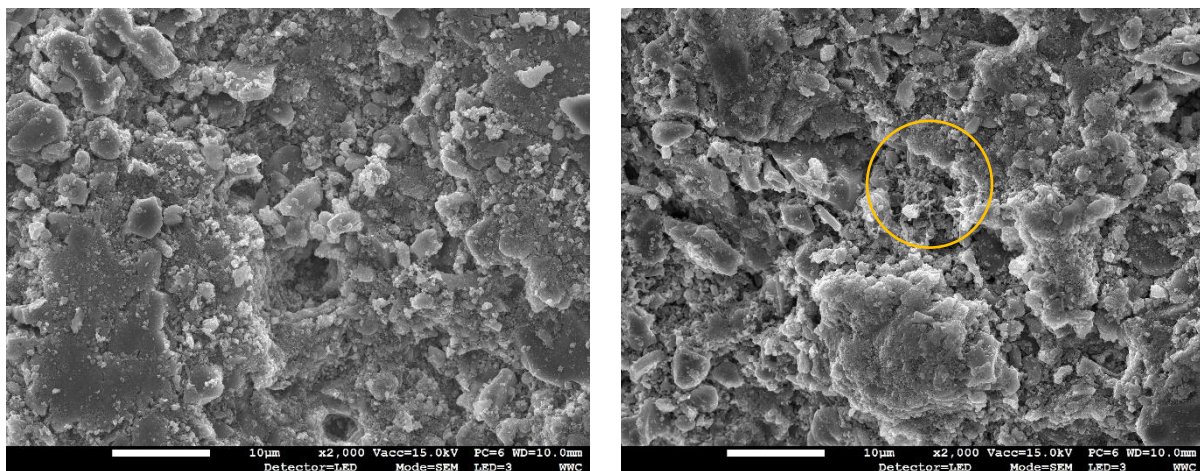


Abbildung 6-4: Links: Probenmitte von Probe V11 ohne erkennbare CNT; Rechts: Probenrand von Probe V11 mit einigen wenigen erkennbaren CNT im Zentrum des Bildes.

6.2. Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-%

Da in der Versuchsreihe mit niedrigem Verunreinigungsgrad (0,1 Ma.-% Hämatit) weder die Zerstörung der Prüfkörper noch initiale Rissbildungsprozesse beobachtbar waren, wurde der Hämatit-Gehalt entsprechend erhöht. Hiermit sollte sichergestellt werden, dass bei der CO-TG-Prüfung ein Zerstörungsprozess der Werkstoff einsetzt und im besten Fall in zeitlich voneinander abgrenzbare Bereiche eingeteilt werden kann.

6.2.1. Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen

Abbildung 6-5 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen an den Versuchsmaterialien mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-% (siehe Tabelle 6-2). Den Kurven sind entgegen zur vorherigen Messreihe mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% deutliche Unterschiede in Bezug auf den Verlauf der Kohlenstoffabscheidung zu entnehmen. Analog zeigt sich, dass eine Zunahme der offenen Porosität zu einer Steigerung der zeitabhängigen Massenzunahme durch Abscheidung von Kohlenstoff führt. Außerdem lässt ein Wiederanstieg der Kohlenstoffabscheidung bei längerer Auslagerungsdauer finden. Für das Material mit der geringsten offenen Porosität (V38, 9,3 Vol.-%) setzt dieser Wiederanstieg nach einer Versuchsdauer von 36 h ein. Bei den Vergleichsmessungen setzen diese nach 31 (V21, 12,4 Vol.-%), 26 (V23, 14,6 Vol.-%) und 13 (V22, 16,5 Vol.-%) Stunden ein. Es zeigte sich also, dass der Wiederanstieg umso früher einsetzt, je höher die offene Porosität der untersuchten Proben ist. Außerdem führte, analog zur vorangehenden Versuchsreihe, eine höhere offene Porosität zu einer höheren finalen Kohlenstoffausbeute. Im Detail liegen diese bei 0,6, 0,94, 1,19 und 1,35 Ma.-% nach einer Auslagerungsdauer von 50 h in CO-Atmosphäre.

Tabelle 6-2: Übersicht der Materialzusammensetzungen aus der Versuchsreihe mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-%. Die Unterschiede liegen im Anmachwassergehalt der Versätze, um die offene Porosität zu variieren. Abkürzungen: TA: Tabulartonerde; RA: Reaktivtonerde; CAC: Kalziumaluminatzement.

	V21	V22	V23	V38
TA T60 1-3 mm	25	25	25	25
TA T60 0.5-1 mm	21	21	21	25
TA T60 0.2-0.6 mm	11	11	11	11
TA T60 0-0.2 mm	12	12	12	12
TA T60 0-0.045 mm	9	9	9	9
RA RG4000	7	7	7	7
RA CTC 20	10	10	10	10
CAC Secar 71	5	5	5	5
Verflüssiger FS 60	0,15	0,15	0,15	0,15
Hämatit	0,2	0,2	0,2	0,2
Destilliertes Wasser	4,5	5,0	4,75	4,25

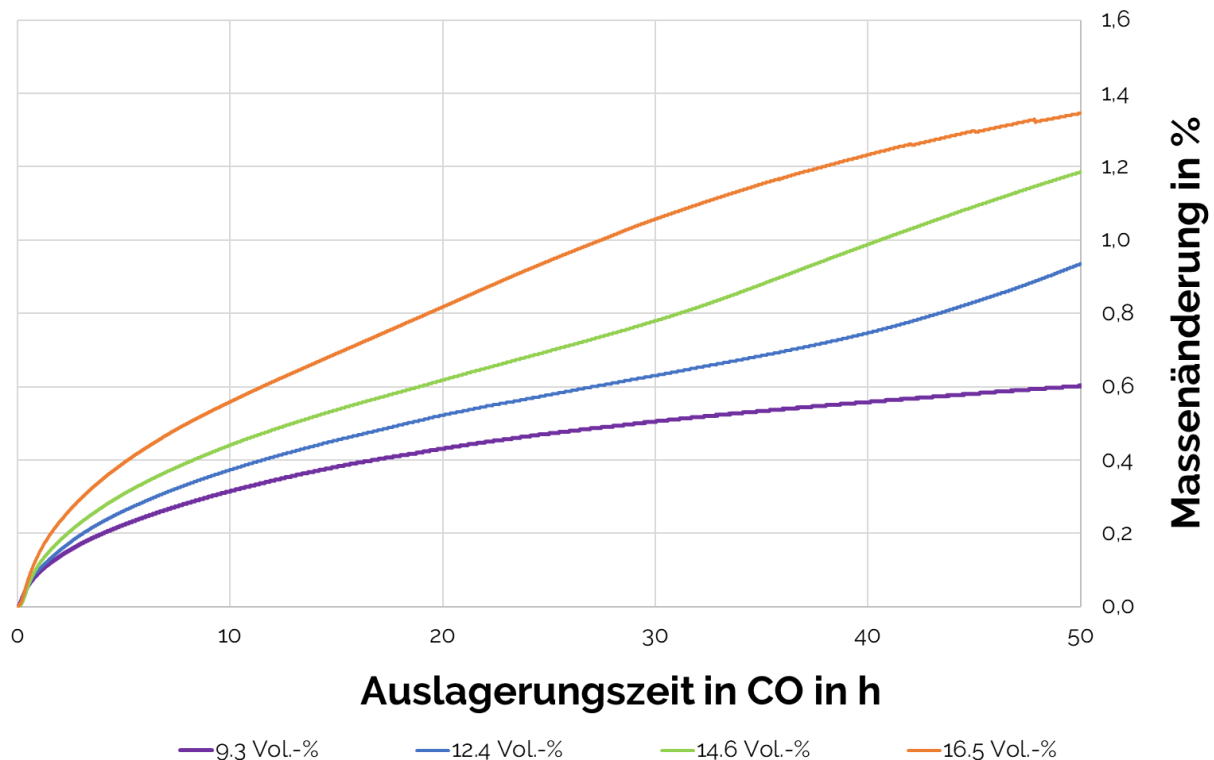


Abbildung 6-5: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Proben mit 0,2 Ma.-% Hämatit in CO-Atmosphäre für 50 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die unterschiedlichen offenen Porositäten der untersuchten Materialien sind durch einen für diese Versuchsreihe und deren Ergebnisbeschreibung wiederkehrenden Farbcode gekennzeichnet.

Betrachtet man die Gegenüberstellung von **offener Porosität** und Kohlenstoffabscheidung (siehe Tabelle 6-3) in Form von prozentualer Massenzunahme dieser Messreihe (Abbildung 6-6), ist ein eindeutiger Trend erkennbar. Die Massenzunahme steigt nahezu linear zur offenen Porosität des Materials.

Tabelle 6-3: Ermittelte Werte der offenen Porosität von Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-%.

	V21	V22	V23	V38
Offene Porosität in Vol.-%	12,4	16,2	14,6	9,3

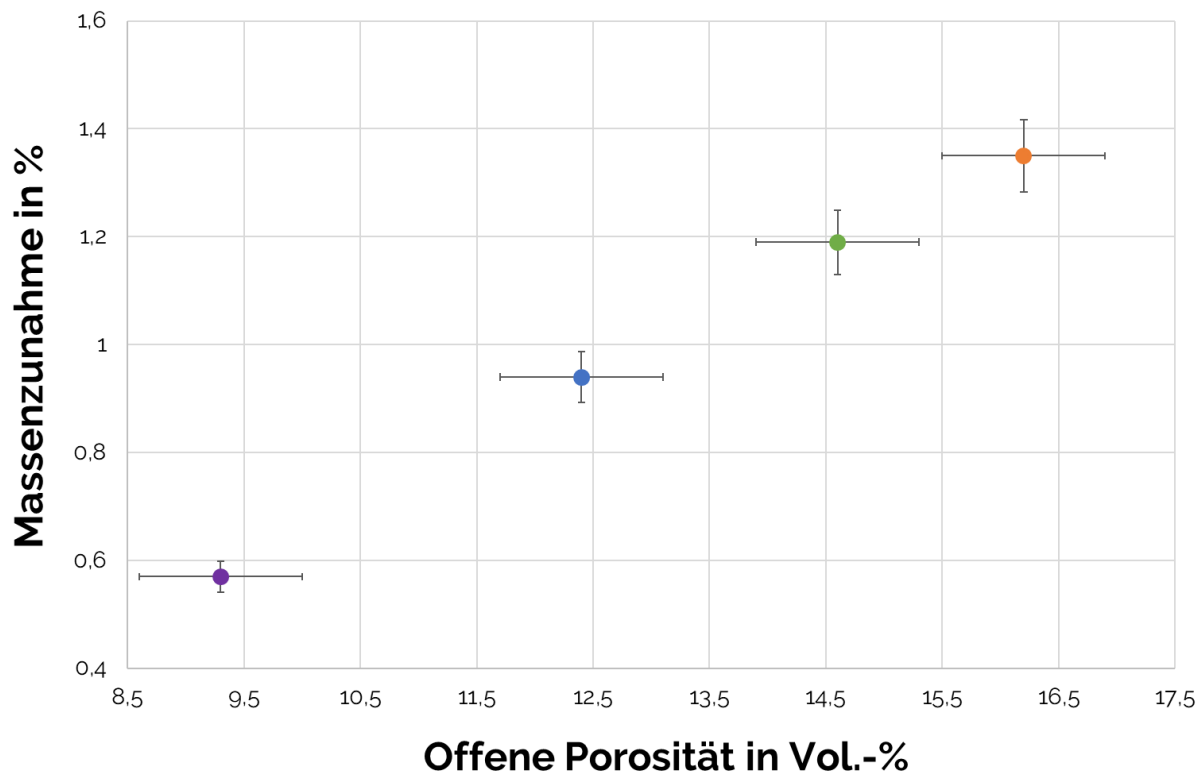


Abbildung 6-6: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,2 Ma.-% Hämatit) ermittelten offenen Porosität und der dazugehörigen finalen Massenzunahme nach Auslagerung für 50 h der Proben in CO-Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie der maximal aufgetretenen Mittelwertabweichung bei der Dreifachbestimmung der offenen Porosität eines Referenzmaterials.

Im Gegensatz zur offenen Porosität zeigt die **Permeabilität** (siehe Tabelle 6-4) keinen eindeutigen Einfluss auf die Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung (Abbildung 6-7). Hierbei zeigt sich zwar auch eine höhere Massenzunahme bei höherer gemessener Permeabilität, allerdings nicht so systematisch wie bei der offenen Porosität. In einem engen Bereich zwischen 0,12 und 0,15 mD schwankt die Massenzunahme deutlich von 0,6 bis hin zu 1,19 Ma.-%. Betrachtet man hingegen den Unterschied der Permeabilität zwischen V23 und V38, scheint der Unterschied im Hinblick auf die Massenzunahme kaum ins Gewicht zu fallen. Während die Permeabilität hier zwischen 0,15 und 0,34 mD schwankt, zeigt sich lediglich ein Unterschied von 0,16 Ma.-% in Bezug auf die prozentuale Massenzunahme.

Tabelle 6-4: Ermittelte Werte der Permeabilität von Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,2 Ma.-%.

	V21	V22	V23	V38
Permeabilität in mD	0,13	0,34	0,15	0,12

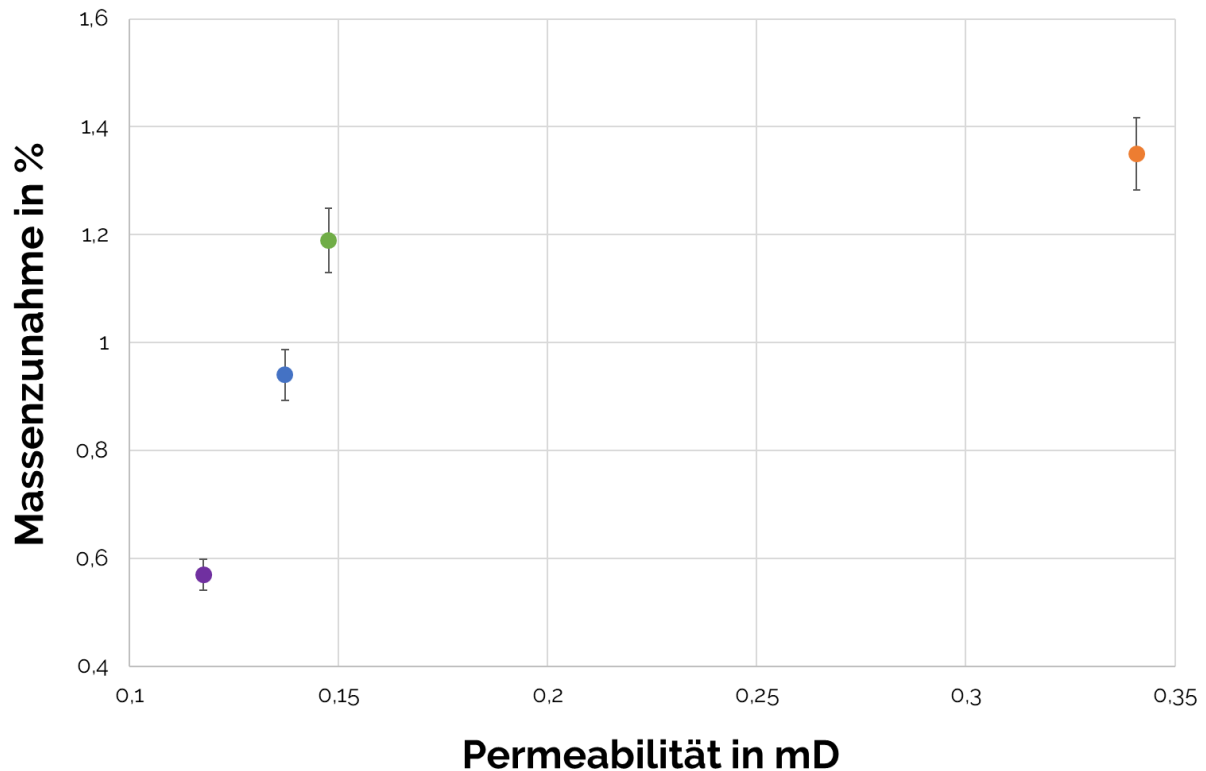


Abbildung 6-7: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,2 Ma.-% Hämatit) ermittelten Permeabilität und der dazugehörigen finalen Massenzunahme nach Auslagerung der Proben in CO-Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie dem ermittelten Fehler für das Permeabilitäts-Messverfahren.

6.2.2. Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen

Eine eindeutige Differenzierung zwischen Probenrand und Probenmitte war nicht möglich, da die Proben so stark zerstört waren, dass Bruchstücke nicht eindeutig einer Position im Probenzylinder zugeordnet werden konnten. Eine saubere Abtrennung und Präparation von Bruchstücken, aus dem Randbereich oder der Mitte war nicht möglich.

In den untersuchten Fragmenten der Proben V21 und V22 (Abbildungen 6-8 und 6-9) wurden erhebliche Mengen an Kohlenstoffnanoröhren (CNT) nachgewiesen. Die Verteilung der CNT innerhalb der Probenmatrix war inhomogen. Es fanden sich sowohl Bereiche mit ausgeprägten Agglomerationen und Nestern als auch Bereiche, in denen lediglich vereinzelte CNT auftraten. Mit zunehmender Porosität (entsprechend zunehmendem Wassergehalt der Feuerbetone für die Herstellung der Proben) verringerte sich dieser Unterschied, sodass in V22 bei einer offenen Porosität von über 16 Vol.-% (5,0 Ma.-% H₂O) in großen Teilen der Matrix ein hoher CNT-Anteil beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 6-9).

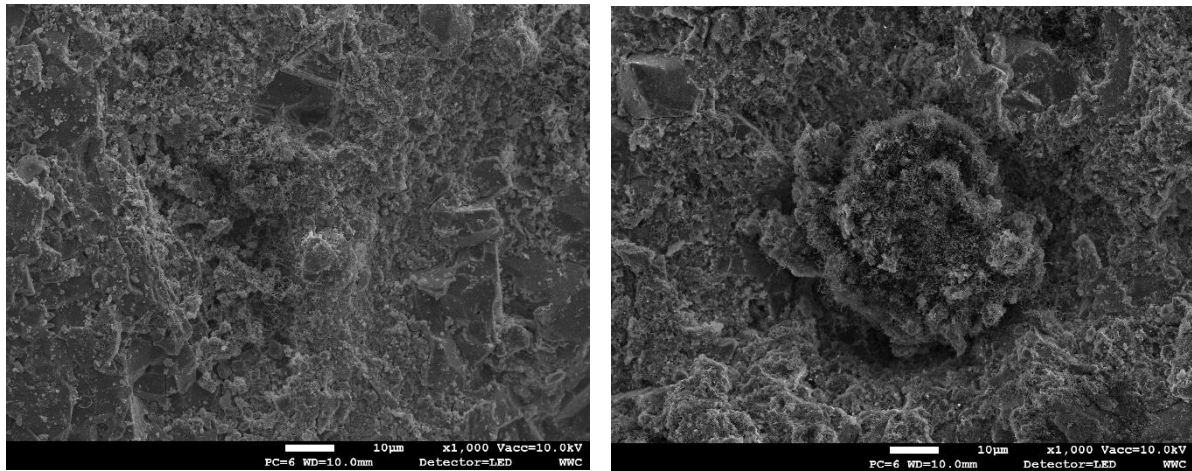


Abbildung 6-1: Links: Bereich aus Probe V21 (4,5 Ma.-H₂O) mit kleinerer Menge CNT in der Matrix und Matrixbereichen völlig ohne CNT; Rechts: größeres Cluster in Probe V21 mit starkem CNT-Wachstum, wahrscheinlich fokussiert im Bereich eines ehemaligen Hämatitkorns.

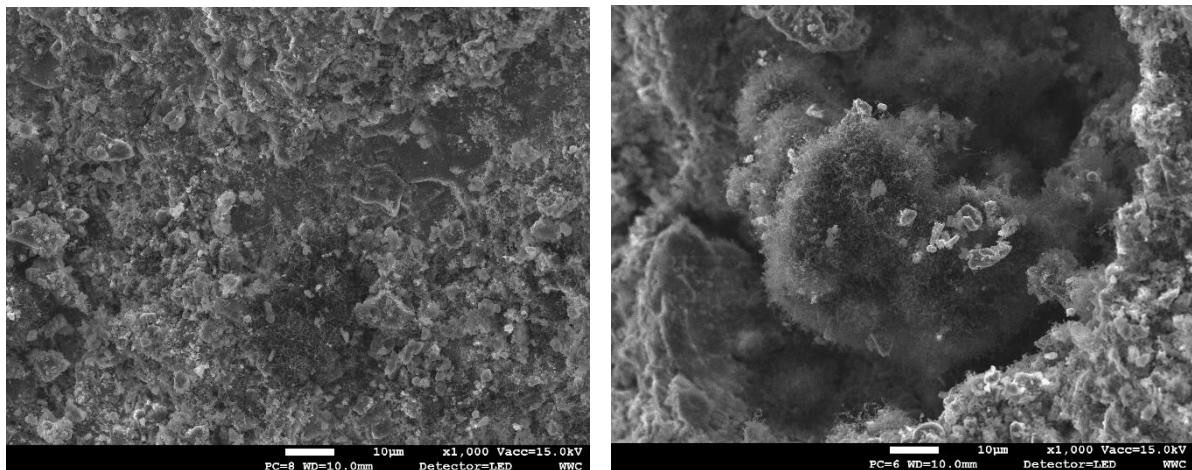


Abbildung 6-9: Links: Bild aus Probe V22 (5,0 Ma.-H₂O) mit Matrixbereich in dem verteilt CNT vorliegen. Erkennbar ist der höhere Anteil im Vergleich zu Probe V21; Rechts: Bild aus Probe V22 mit Cluster an CNT wahrscheinlich um ein Hämatitkorn herum. Auch bei diesem Beispiel ist zu erkennen, dass die Anzahl an CNT im Vergleich zu V21 zugenommen hat.

In mehreren Clustern waren an einem Großteil der CNT katalytische Eisenpartikel an den Spitzen der Röhren erkennbar. Die CNT wiesen in diesen Bereichen eine verminderte Länge auf, und die Anordnung der Strukturen vermittelte den Eindruck, dass sich die CNT um das jeweilige Fe-Partikel gruppieren und von diesem ausgehend radial wuchsen. Die Cluster befanden sich überwiegend innerhalb der Matrix, konnten jedoch auch in kleinerer Ausprägung in größeren Poren identifiziert werden.

6.3. Untersuchungen an Feuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-%

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus Versuchen der Untersuchungen von Feuerbeton-Proben mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-% und unterschiedlichen Porositäten und Permeabilitäten beschrieben. Mit diesem mittleren Hämatit-Gehalt sollte ein möglichst breites Bild der Kohlenstoffabscheidung über eine längere Prüfdauer (Auslagerung in CO-Atmosphäre) von 100 h zu zeigen, ohne dabei die untersuchten Proben durch CO-Bursting zu zerstören. Die Variation von offener Porosität und Permeabilität sollte wiederum eine präzisere Aufschlüsselung der Einflüsse beider Poreneigenschaften auf die Kohlenstoffabscheidung ermöglichen.

6.3.1. Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen

Abbildung 6-10 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen im CO-TG-Prüfstand der Versuchsreihe mit 0,175 Ma.-% Hämatit (siehe Tabelle 6-5). Hierbei lassen sich die Materialien mit unterschiedlicher **offener Porosität** eindeutig von den Materialien mit unterschiedlicher **Permeabilität** abgrenzen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Proben mit Faserzugabe zur Variation der **Permeabilität** unterscheiden sich dabei nur geringst hinsichtlich der prozentualen Massenänderung durch Kohlenstoffabscheidung. Während die Materialien mit den größten Mengen Fasermaterial (**V57** und **V58**) einen sehr ähnlichen Verlauf der Kohlenstoffabscheidung aufweisen und nach der Auslagerungszeit von 100 h eine Massenzunahme von **0,72** bzw. **0,73 Ma.-%** aufweisen, liegt die Kohlenstoffabscheidung des Materials mit dem geringsten Fasergehalt (**V56**) mit **0,8 Ma.-%** gering über diesen Werten der Massenänderung.

Die Prüfkörper, bei denen die **offene Porosität** über eine Erhöhung des Anmachwassergehalts verändert wurde, zeigen ein deutlich abweichendes Verhalten. Das Material mit dem niedrigsten, standardmäßigen Wassergehalt von 4,5 % und der niedrigsten offenen Porosität von **10,2 Vol.-%** (**V47**) der drei Vergleichsmaterialien liegt mit einer finalen Massenzunahme von **0,9 Ma.-%** gering über dem Maximalwert der Materialien mit Faserzugabe, trotz gleichem Anmachwassergehalt. Bei einer Erhöhung des Anmachwassergehalts um 0,5 % und der damit verbundenen höheren offenen Porosität von **12,5 Vol.-%** (**V55**) zeigt sich bereits eine deutlich höhere Massenzunahme von **1,2 Ma.-%** nach 100 h Auslagerungszeit. Eine weitere Erhöhung um 0,5 % Wasser führt

indes zu einer offenen Porosität von 14,8 Vol.-% (V48) und der höchsten gemessenen Massenzunahme von 1,5 Ma.-%.

Zudem sind in der Versuchsreihe wieder Wiederanstiege der Kohlenstoffabscheidung nach längerer Auslagerungszeit zu verzeichnen. Während bei den Proben aus Feuerbetonen mit variiertem Wassergehalt zur Veränderung der offenen Porosität bei allen Prüfkörpern ein Wiederanstieg gemessen wurde, ist dies bei den Materialien mit Faserzugabe zur Veränderung der Permeabilität nur bei V56 der Fall. Hier steigt die Massenzunahme noch einmal ab einer Versuchsdauer von ca. 70 h an und behält diesen Anstieg bis zum Versuchsende bei. Bei Materialien mit unterschiedlichem Wassergehalt zur Variation der offenen Porosität lässt sich außerdem erkennen, dass der Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme umso früher eintritt, je höher die offene Porosität ist. Hier liegen die Zeitpunkte bei ca. 55 h (V47), 45 h (V55) und 30 h (V48) an Auslagerungszeit in CO-Atmosphäre. Bei V48 ist zudem ein erneutes Abflachen des Verlaufs der Kohlenstoffabscheidung nach ca. 65 h zu beobachten.

Tabelle 6-5: Übersicht der Materialzusammensetzungen aus der Versuchsreihe mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-%. Die Unterschiede liegen in dem Anmachwassergehalt der Mischungen, um eine deutliche Variation der offenen Porosität zu erzielen, und in der Zugabe von Fasern zur Variation der Permeabilität des Feuerbetons. Abkürzungen: TA: Tabulartonerde; RA: Reaktivtonerde; CAC: Kalziumaluminatzement.

	V47	V55	V48	V56	V57	V58
TA T60 1-3 mm	25	25	25	25	25	25
TA T60 0.5-1 mm	21	21	21	21	21	21
TA T60 0.2-0.6 mm	11	11	11	11	11	11
TA T60 0-0.2 mm	12	12	12	12	12	12
TA T60 0-0.045 mm	9	9	9	9	9	9
RA RG4000	7	7	7	7	7	7
RA CTC 20	10	10	10	10	10	10
CAC Secar 71	5	5	5	5	5	5
Verflüssiger FS 60	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Hämatit	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
Destilliertes Wasser	4,5	4,75	5,0	4,5	4,5	4,5
Organische Fasern				0,01	0,04	0,07

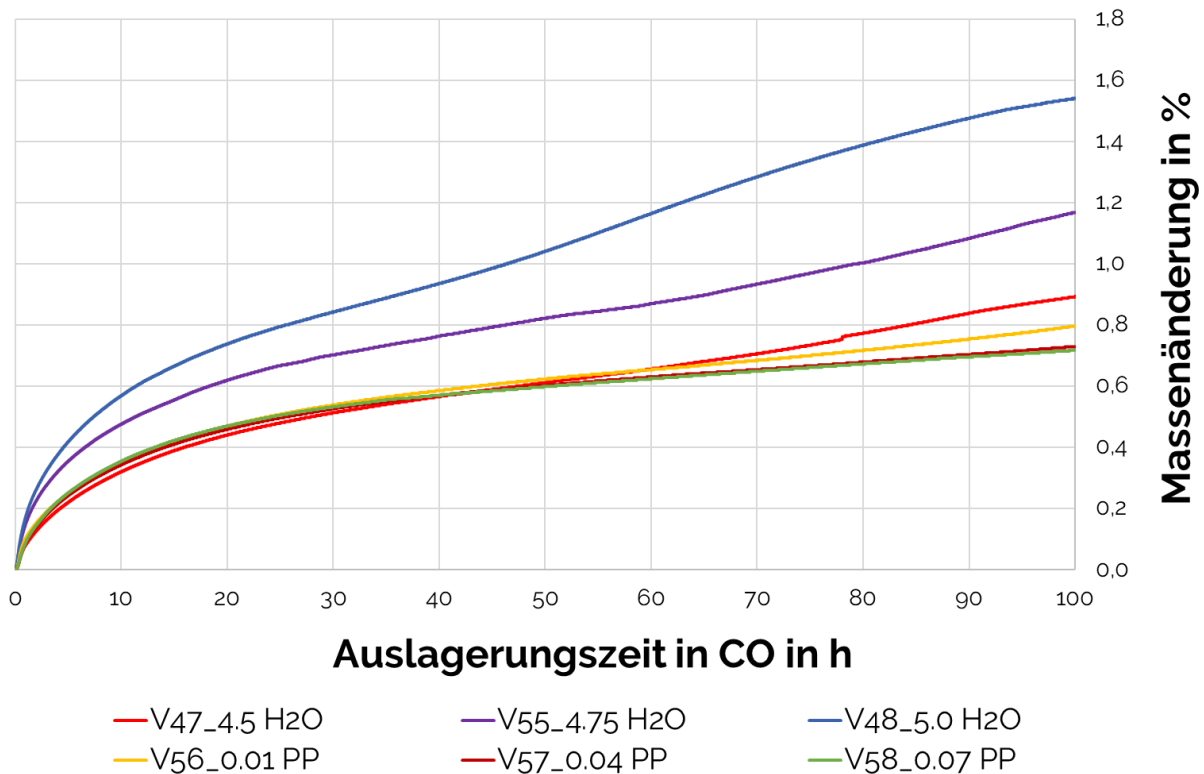


Abbildung 6-10: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Proben mit 0,175 Ma.-% Hämatit in CO-Atmosphäre für 100 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die unterschiedlichen offenen Porositäten der untersuchten Materialien sind durch einen für diese Versuchsreihe und deren Ergebnisbeschreibung wiederkehrenden Farbcode gekennzeichnet.

In Abbildung 6- ist der Zusammenhang zwischen **offener Porosität** (siehe Tabelle 6-6) und finaler Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung (nach 100 h) für die Versuchsreihe dargestellt. Bezüglich der Materialien mit unterschiedlichem Wassergehalt zeigt sich ein ähnliches Bild wie in der vorangegangenen Versuchsreihe (Verunreinigungsgrad von 0,2 Ma.-% Hämatit). Hier zeigt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen offener Porosität und Massenzunahme. Wie erwartet lagern die Materialien mit höherer offener Porosität mehr Kohlenstoff ein als jene mit geringer offener Porosität.

Was die Materialien mit unterschiedlichen Permeabilitäten durch Faserzugabe (siehe Tabelle 6-7) betrifft, ergibt sich ein weniger eindeutiges Bild. Dabei weist das Material mit der geringsten Permeabilität und gleichzeitig niedrigster offener Porosität (V56) den höchsten Wert der Massenzunahme (0,8 Ma.-%) auf. Die Materialien mit höherer Permeabilität und offener Porosität (V57 und V58) liegen hier bzgl. der Massenzunahme mit 0,72 bzw. 0,73 Ma.-% unterhalb von V56 (siehe Abbildung 6-12).

Tabelle 6-6: Ermittelte Werte der offenen Porosität von Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-%.

	V47	V55	V48	V56	V57	V58
Offene Porosität in Vol.-%	10,2	12,5	14,8	12,5	12,8	13,9

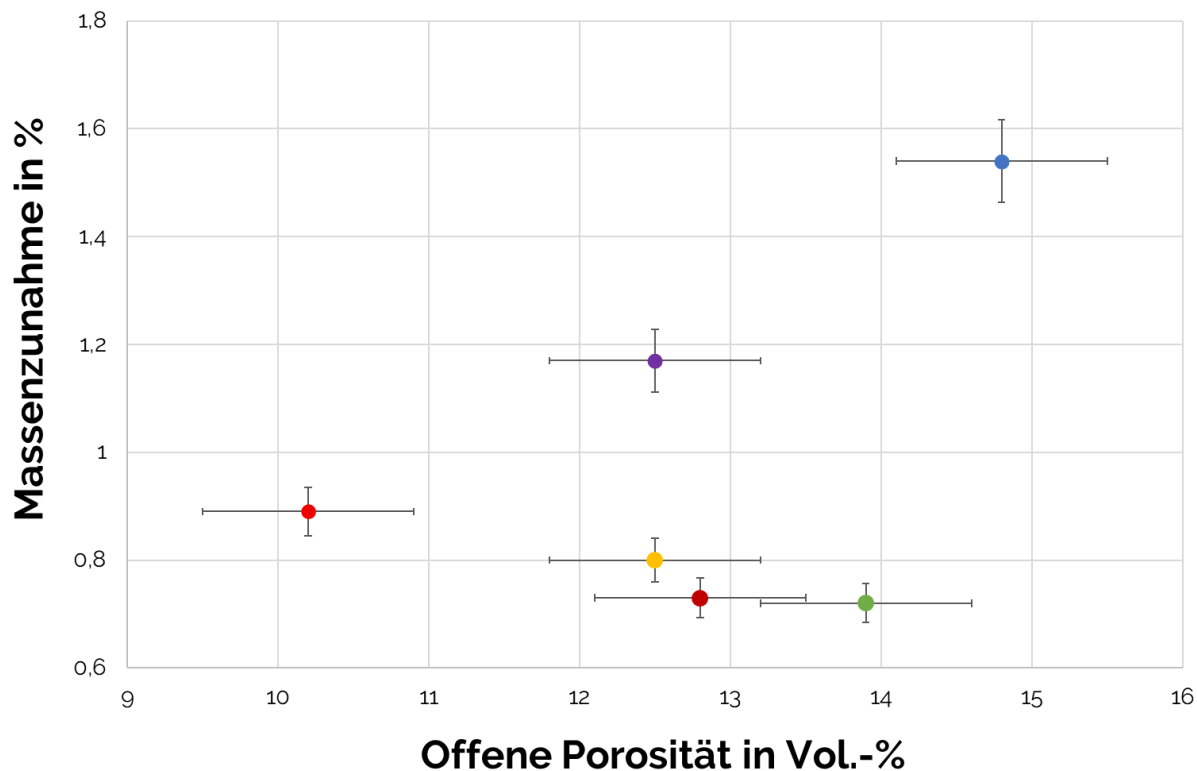


Abbildung 6-11: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,175 Ma.-% Hämatit) ermittelten offenen Porosität und der finalen Massenzunahme nach Auslagerung der Proben für 100 h in CO₂-Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie der maximal aufgetretenen Mittelwertabweichung bei der Dreifachbestimmung der offenen Porosität eines Referenz-materials.

Tabelle 2-7: Ermittelte Werte der Permeabilität von Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-%.

	V47	V55	V48	V56	V57	V58
Permeabilität in mD	0,12	0,17	0,27	0,19	0,30	0,33

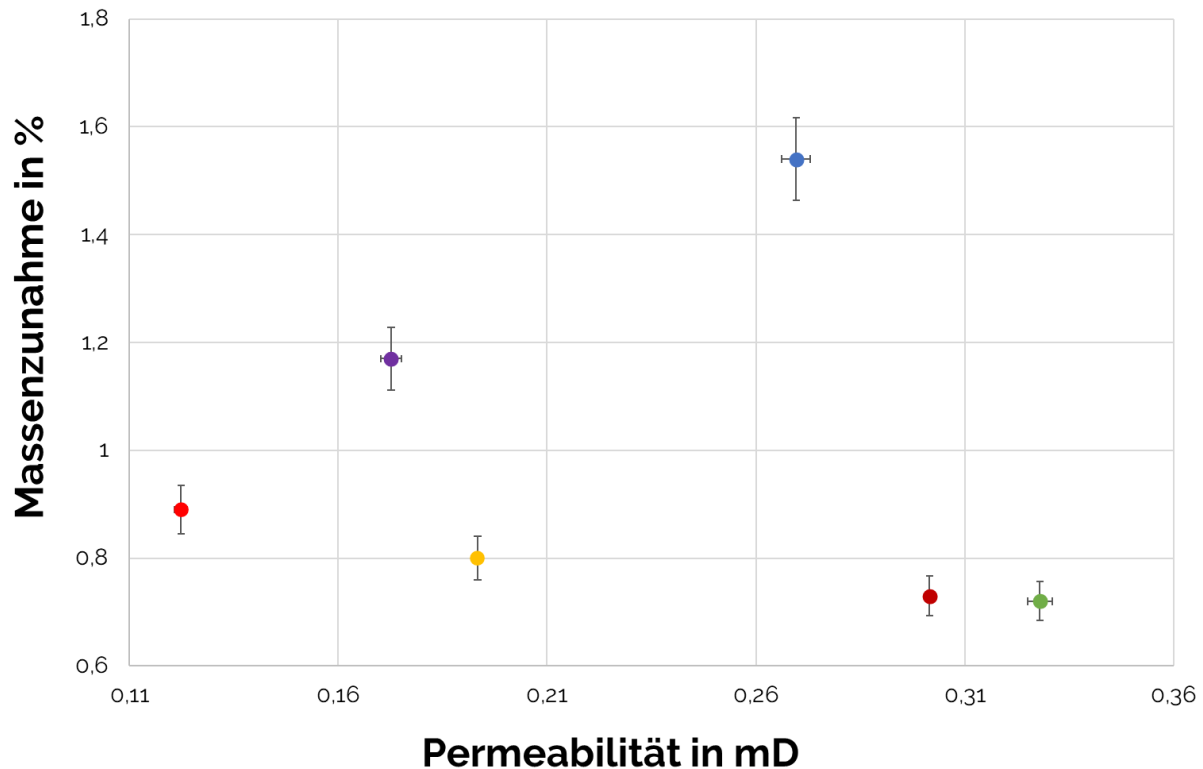


Abbildung 6-12: Gegenüberstellung der an Feuerbeton-Proben (0,175 Ma.-% Hämatit) ermittelten Permeabilität und der finalen Massenzunahme nach Auslagerung der Proben für 100 h in CO₂-Atmosphäre. Die Fehlerbalken basieren auf der bei der Entwicklung des Ofens gemessenen Mittelwertabweichung sowie dem ermittelten Fehler für das Permeabilitäts-Messverfahren.

6.3.2. Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchungen

In der Versuchsreihe mit Proben mit einer Zugabe von 0,175 Ma.-% Hämatit zeigen sich deutliche mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den Gruppen der Versuche mit variierendem Wassergehalt (V47, V49, V55) und der Gruppe mit variierendem Gehalt an Fasern (V56-V58). Innerhalb dieser Gruppen sind die Unterschiede dagegen geringer. In der Gruppe mit den Versuchen mit unterschiedlichen Wassergehalten finden sich in den Proben sowohl am Rand als auch in der Mitte Kohlenstoffabscheidungen in Form von Kohlenstoffnanoröhren (siehe Abbildungen 6-13 und 6-14). Diese liegen sowohl in der Matrix verteilt als auch agglomeriert in Nestern vor. Dabei variiert die Größe der Nester. Einige Ansammlungen, die z. B. in größeren Poren gefunden wurden, sind einige μm im Durchmesser groß, wohingegen größere Cluster bis zu 100 μm erreichen können. Bei diesen ist es wahrscheinlich, dass ein größeres Hämatitkorn die Basis bildet. In allen drei Proben der Gruppe ist nur eine leichte Zunahme der Dichte der CNT von der Probenmitte bis zum Rand feststellbar.

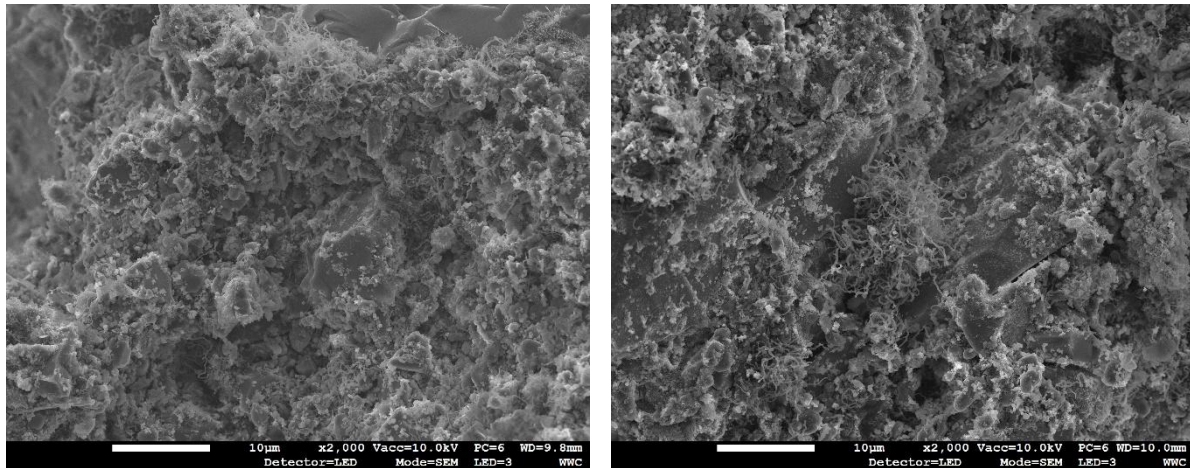


Abbildung 6-2: Links: Probenmitte (V47) mit deutlich erkennbaren CNT im gesamten Matrixbereich; Rechts: ähnliches Erscheinungsbild am Probenrand.

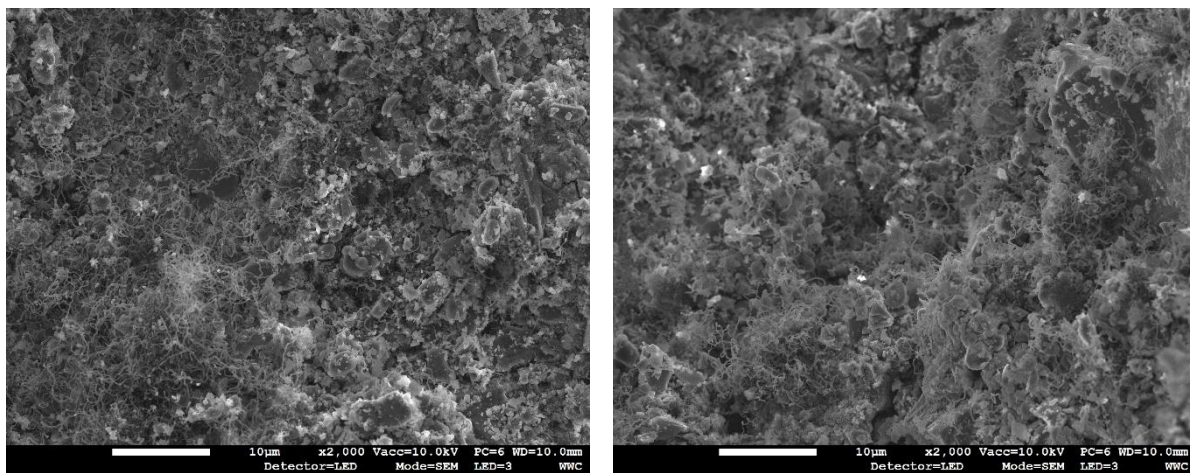


Abbildung 6-14: Links: Bereich aus der Probenmitte von V48; Rechts: Randbereich von V48. Die Zunahme der CNT im Vergleich zu V47 ist deutlich erkennbar. Jedoch erscheint kein deutlicher Unterschied zwischen Probenmitte und Probenrand.

Im Gegensatz dazu lassen sich in der Gruppe mit unterschiedlichen Fasergehalten deutliche Unterschiede zwischen Probenrand und Probenmitte feststellen. Die Versuche werden hier mit V47, aus der Gruppe ohne Faserzugabe, verglichen aufgrund des gleichen Wassergehaltes. Im direkten Vergleich mit der Probe ohne Faserzugabe finden sich in der Probenmitte bei allen Proben aus Feuerbetonen mit zugegebenen Fasern deutlich weniger CNT. Insgesamt konnten in diesen Proben im zentralen Bereich nur vereinzelt CNT in der Matrix bestimmt werden. Dies ändert sich deutlich am Probenrand, wo auch in den Proben aus Feuerbetonen mit zugesetzten Fasern große Mengen an CNT entstanden sind (siehe Abbildung 6-15). Hier sind die Mengen vergleichbar mit den Proben der Gruppe mit variierendem Wassergehalt. Interessanterweise konnte in V56 in einigen Poren eine andere Form der Kohlenstoffablagerung gefunden werden, bei der es sich um Fullerenstrukturen handeln könnte.

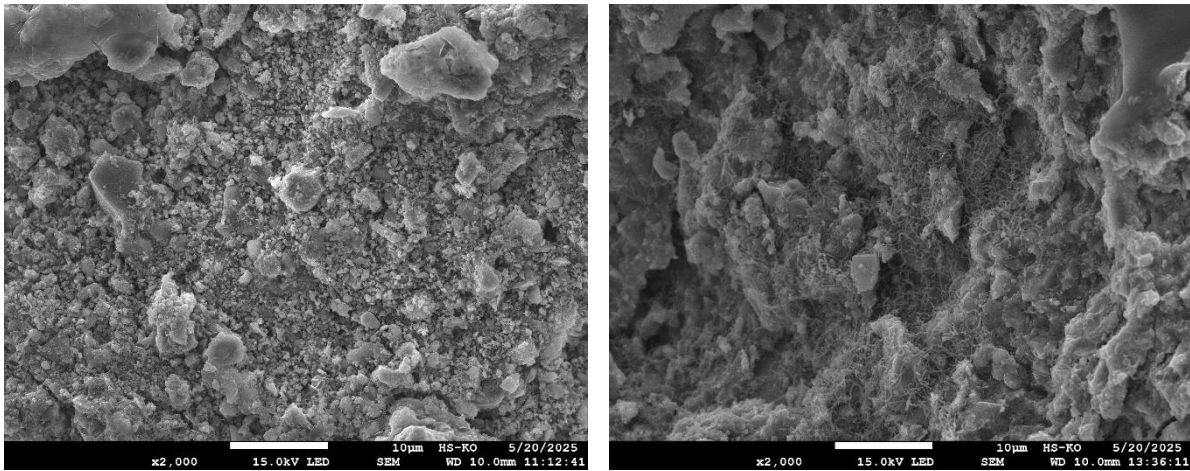


Abbildung 6-15: Bilder aus Probe V56 (0,01 Ma.-% Fasern). Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen Probenmitte (links) und Probenrand (rechts) erkennbar. In der Probenmitte liegen nahezu keine CNT vor und damit deutlich weniger als am Probenrand und auch im Vergleich zu Probe V47. Am Probenrand sind hier größere Mengen CNT in der Matrix verteilt erkennbar. Auch kleinere Nester sind vorhanden.

7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse erläutern die komplexen Wechselwirkungen zwischen Poreneigenschaften, mikrostrukturellen Merkmalen und der Kohlenstoffabscheidung in feuerfesten Materialien in CO-Atmosphäre. Im Folgenden werden die zentralen Erkenntnisse systematisch diskutiert und in einen übergreifenden Kontext gestellt.

Einfluss des Hämatit-Gehalts

Ein zentrales Ergebnis ist, dass der Hämatit-Gehalt im Feuerbeton als Katalysator für die Kohlenstoffabscheidungsrate eine entscheidende Rolle spielt. Bei den von uns untersuchten Konzentrationen wurden ab einem Gehalt von 0,15 Ma.-% signifikante Unterschiede in der zeitabhängigen Massenzunahme und damit in der Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit von der offenen Porosität und Permeabilität beobachtet. Bei geringeren Hämatit-Gehalten (bis 0,1 Ma.-%) zeigten alle Proben ein vergleichbares Verhalten, was darauf hindeutet, dass diese Katalysatormenge nicht ausreicht, um die Poreneigenschaften als Faktor für die Kohlenstoffabscheidung innerhalb der untersuchten Auslagerungszeiten wirksam werden zu lassen. Nur wenn ausreichend eisenhaltige Partikel vorhanden sind, sind Einflüsse der Poreneigenschaften in den durchgeführten Versuchsreihen sichtbar.

Bei einem sehr hohen Verunreinigungsgrad der Feuerbetone mit Hämatit verliert die Variation der Poreneigenschaften an Bedeutung, da das Material binnen kurzer Auslagerungszeit in CO-Atmosphäre zerstört wird. Dennoch zeigen die thermogravimetri-

schen Untersuchungen, dass auch in diesen Fällen Unterschiede in der Kohlenstoffabscheidung nachweisbar bleiben, beispielsweise durch einen früheren Wiederanstieg der Massenzunahme während der Auslagerung oder eine schnellere Abscheidung größerer Kohlenstoffmengen.

Einfluss der offenen Porosität

Die offene Porosität ist ein wichtiger Parameter für die Kohlenstoffabscheidung:

- **Linearer Zusammenhang:** Ab einem Hämatit-Gehalt der von uns untersuchten Proben von 0,1 % korrelierte die offene Porosität linear mit der resultierenden Massenzunahme und der Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff bei Auslagerung in CO-Atmosphäre. Dieser Zusammenhang war deutlich bei den Versuchen mit 0,2 und 0,175 Ma.-% an eingebrachtem Hämatit und Auslagerungszeiten von 50 bzw. 100 h.
- **Steuerung durch Anmachwassergehalt:** Die Porosität der Feuerbetone wird maßgeblich durch den Anmachwassergehalt während der Probenherstellung gesteuert. Eine höhere Porosität führt nicht nur zu einer allgemein höheren absoluten Kohlenstoffabscheidung, sondern auch zu einem früheren Einsetzen des Wiederanstiegs der zeitabhängigen Massenzunahme während der Auslagerung. Dies lässt sich durch die vergrößerte Oberfläche durch zusätzlichen Porenraum und die erleichterte Diffusion von CO in das Werkstoffgefüge erklären.
- **Mikrostrukturelle Beobachtungen:** Die Rasterelektronenmikroskopie zeigte, dass Kohlenstoffnanoröhren nicht nur an den Porenwänden wachsen, sondern auch aus dem Gefüge in die Poren hineinbrechen. Dies führt zu Rissbildungen und einer weiteren Schwächung der Materialstruktur.

Einfluss der Permeabilität

Im Gegensatz zur offenen Porosität konnte kein klarer Trend zwischen Permeabilität und Kohlenstoffabscheidung festgestellt werden. Allenfalls deutet sich folgender Zusammenhang an: Höhere Permeabilität könnte zu einer geringeren lokalen Kohlenstoffabscheidung führen, möglicherweise weil CO schneller durch das Material diffundiert und weniger Zeit für die Reaktion mit den Katalysatorpartikeln bleibt.

- **Mikrostrukturelle Effekte:** Die Zugabe von Fasern, die prinzipiell die Permeabilität erhöhen, führte zu weniger CNT-Wachstum in der Probenmitte. Dies könnte darauf hindeuten, dass eine erhöhte Gasdurchlässigkeit die lokalen CO-Konzentrationen verringert und somit das Wachstum von CNT in tieferen Materialschichten hemmt.

Mikrostruktur und Kohlenstoffmodifikationen

Die mikrostrukturellen Analysen offenbarten eine Vielfalt an Kohlenstoffablagerungen, wobei Kohlenstoffnanoröhren den dominierenden Anteil ausmachten. Vereinzelt konnten Graphen-Ablagerungen und Strukturen, die auf Fullerene hindeuten, identifiziert werden (siehe Abbildung 7-1). Eine Differenzierung zwischen einwandigen (SWCNT), zweiwandigen (DWCNT) oder mehrwandigen Nanoröhren (MWCNT) war innerhalb der CNT mit der klassischen Rasterelektronenmikroskopie nicht möglich. Festgestellt wurde allerdings eine bimodale Verteilung der CNT-Durchmesser mit Peaks bei 30–40 nm und 130–150 nm.

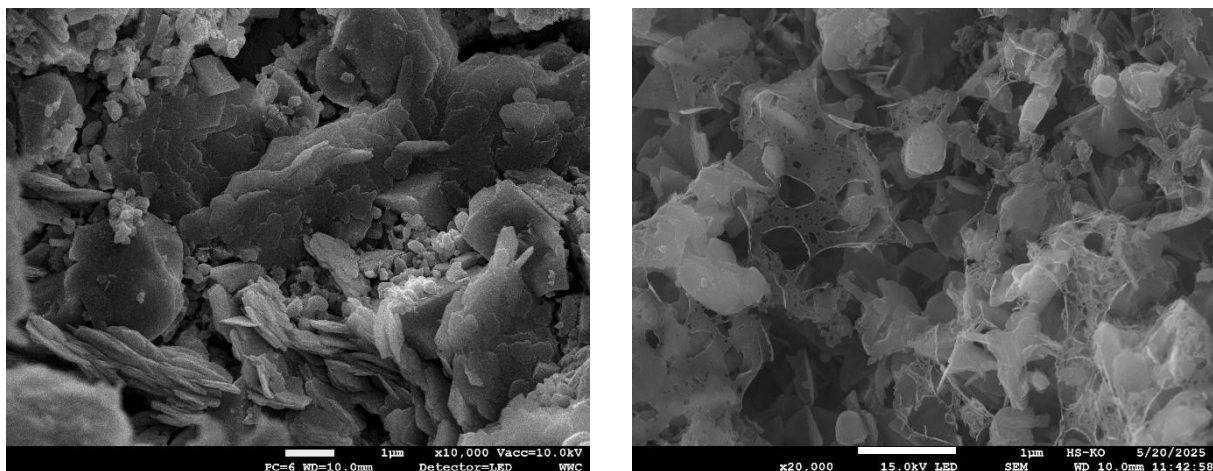


Abbildung 7-1: Links: Graphit oder Graphene Ablagerungen in Probe V13. Rechts: Mögliche Fullerenablagerungen in Probe V56.

Für diese Verteilung gibt es drei Interpretationsansätze:

1. **Einzelröhren vs. Röhrenbündel:** Die kleineren Durchmesser unter 50 µm könnten einzelnen CNT entsprechen, während die größeren Durchmesser im Bereich über 100 nm auf Bündel mehrerer CNT oder Kohlenstoffnanofasern (CNF) hindeuten. Solche Bündel sind auch aus der Literatur aus TEM-Untersuchungen bekannt.

2. **Unterschiedliche Wachstumsmechanismen (CNT vs. CNF):** Die bimodale Verteilung könnte eine Unterscheidung zwischen CNT und CNF widerspiegeln, basierend auf den in der Literatur beschriebenen charakteristischen Durchmesserbereichen beider Strukturtypen /YU09/,/SAL14/. Allerdings ist unklar, inwieweit diese Größenbereiche, die für gezielt synthetisierte CNT/CNF etabliert wurden, auf die hier entstehenden Strukturen übertragbar sind.
3. **Partikelgröße des Eisens:** In anderen Studien /NEB17/ wird eine vergleichbare bimodale Verteilung der Durchmesser der Kohlenstoffstrukturen beschrieben und direkt auf die Größe der katalytischen Eisenpartikel zurückgeführt. Diese entstehen während der Reduktion des Eisenoxids, die mit einer Volumenminderung um mehr als das Zweifache einhergeht. Durch diesen Prozess zerfällt das Material in ein hochdisperses Gefüge mikroskopischer Körner. Besonders an den Korngrenzen bilden sich ringförmige Kohlenstoff-Manschetten („carbon cuffs“), deren Wachstum zur mechanischen Fragmentierung des Katalysators führt. Da die resultierenden Eisenfragmente die Vorlage für den Durchmesser der Nanotubes bilden, korreliert die Durchmesser-Verteilung der CNT nicht mit der primären Korngröße des Hämatitpulvers, sondern mit der Größe der durch Reduktion und Fragmentierung neu entstandenen metallischen Eisenpartikel.

Die Entstehung von katalytisch wirksamem, metallischem Eisen in unterschiedlichen Größen, die den Durchmessern der CNT entsprechen und somit die bimodale Verteilung widerspiegeln könnte ein Erklärungsansatz sein. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass für den Grundlegenden VLS Prozess, der zu Bildung der CNT führt, das Eisen in flüssigem Zustand vorliegen muss.

Die Bildung von CNF kann unter Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen charakteristischen Größenbereiche als Ursache für die bimodale Verteilung in Betracht gezogen werden. CNF entstehen durch ähnliche Prozesse wie CNT, unterscheiden sich jedoch in ihrem Wachstumsmechanismus und zeichnen sich durch ein unregelmäßigeres und weniger lineares Wachstum aus /SAL14/. Diese Charakteristika treffen insbesondere auf einige der untersuchten Röhren mit größerem Durchmesser zu. Frühere Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen zeigten jedoch, dass viele der dickeren Röhren aus mehreren miteinander verschlungenen CNT bestehen

/KRA08/. Dieser Befund wird durch das wiederholt beobachtete Auftreten von Kohlenstoffnanospiralen (Carbon Nanocoils, CNC) gestützt, bei denen sich eine oder zwei CNT spiralförmig aufdrehen /SUD11/. Diese Strukturen könnten als Vorstufe zu den dickeren Nanoröhren interpretiert werden. Insgesamt ist nicht auszuschließen, dass es auch zu einer Bildung von CNF kommt, allerdings deuten die genannten Quellen eher darauf hin, dass es sich bei den Röhren mit größerem Durchmesser um einen Zusammenschluss von mehreren CNT handelt.

Wachstumsstadien und -mechanismen der CNT

Die Untersuchungen mittels REM deuten darauf hin, dass unterschiedliche Wachstumsstadien der CNT beobachtet werden können:

- **Frühes Stadium:** In Proben mit 0,2 Ma.-% Hämatit wurden kurze CNT beobachtet, an deren Spitzen häufig Zementitkörner (Fe_3C) detektiert wurden. Dies ist charakteristisch für den Tip-Growth-Mechanismus, bei dem das Katalysatorpartikel an der Spitze der Nanoröhre mitwächst /HE11/. Die Anwesenheit von Zementit deutet auf ein fortlaufendes Wachstum hin, solange CO-Exposition erfolgt.
- **Spätes Stadium:** In fortgeschritteneren Wachstumsphasen finden sich längere CNT, an deren Spitzen nicht immer Katalysatorpartikel nachweisbar sind (siehe Abbildung 7-2). Stattdessen zeigen sich Mulden bzw. Hohlräume an den Spitzen, was auf ein abgeschlossenes Wachstum hindeutet. Dies könnte darauf

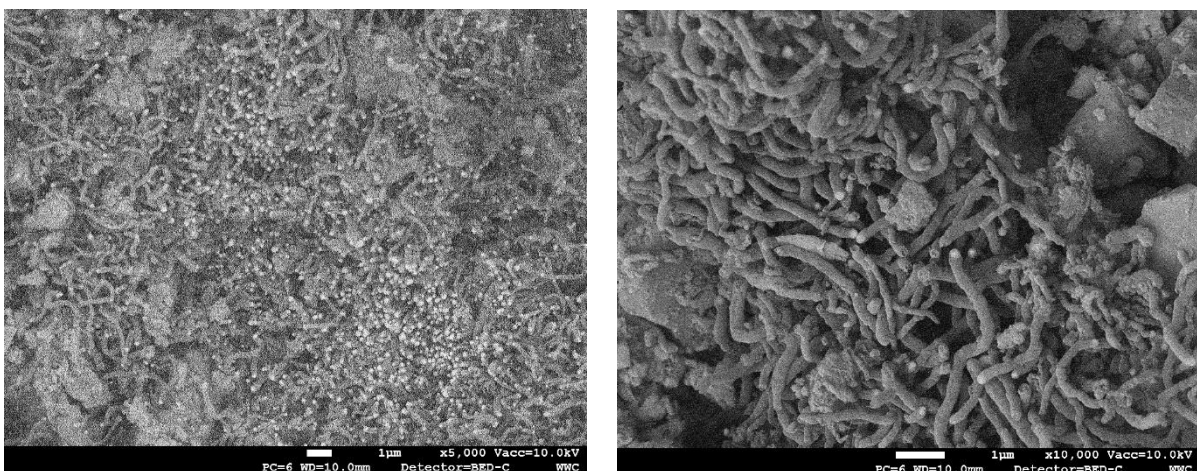


Abbildung 7-2: Unterschiedliche Stufen des CNT Wachstums. Links sind CNT noch relativ zu Beginn zu erkennen, an fast allen Spitzen sind noch Zementitkörner des Tip-growth Mechanismus vorhanden. Im rechten Bild ist der Prozess weiter fortgeschritten. Die CNT sind insgesamt etwas länger und nur noch vereinzelt sind Zementitkörner in dem Rückstrahlelektronenbild erkennbar.

zurückzuführen sein, dass der Katalysatorpartikel in die Nanoröhre integriert oder deaktiviert wurde.

Wachstum in und um Poren

Ein weiterer mikrostruktureller Befund ist, dass CNT nicht primär in den Poren entstehen, sondern sich auch zunächst in der Matrix bilden und von dort aus in die Poren eindringen (siehe Abbildung 7-3). Dieser Prozess führt zu einem Aufbrechen der Porenwände und trägt damit potenziell zur Destabilisierung des Materials bei. In größeren Poren wurden CNT-Cluster beobachtet, die von der Matrix aus in die Poren hineinwachsen – ein Mechanismus, der die Progression der Materialschädigung erklärt.

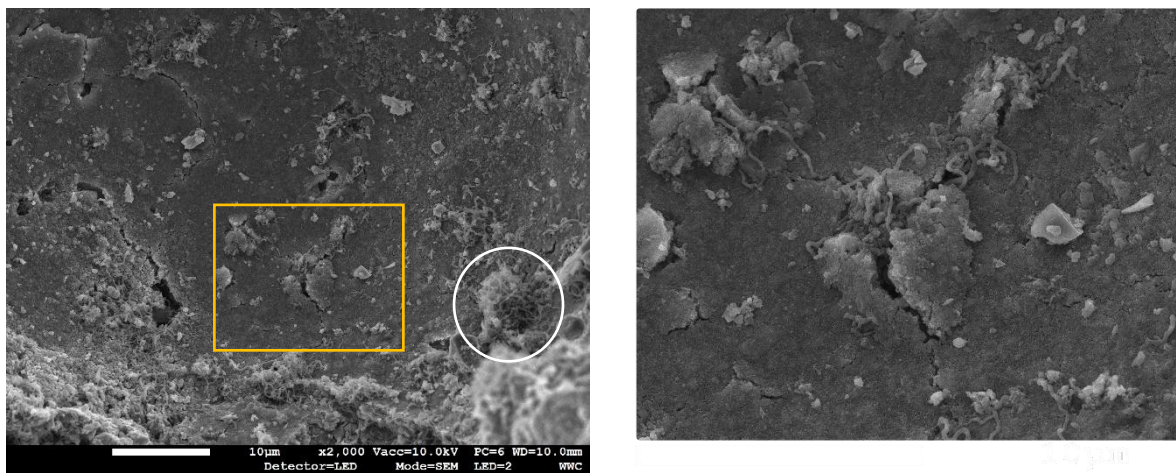


Abbildung 7-3: Ansicht in eine Pore im Randbereich von Probe V58. CNT liegen vereinzelt und als kleines Cluster vor (weißer Kreis). Im rechten Bild ist der Ausschnitt aus dem orangenen Kasten vergrößert dargestellt. Hier ist zu sehen wie CNTs die Porenwand aufgebrochen haben und so in die Pore eindringen konnten.

Zusammenfassung und Implikationen

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kohlenstoffabscheidung in feuerfesten Materialien unter CO-haltiger Atmosphäre von einem Zusammenspiel aus katalytischer Aktivität (Hämatit-Gehalt), Porenstruktur (offene Porosität) und mikrostrukturellen Prozessen abhängt:

Kritische Schwellenwerte: Erst für einen Hämatit-Gehalt von 0,175 Ma.-% konnte in den Ergebnissen festgestellt werden, dass die Poreneigenschaften einen relevanten Einfluss auf die Kohlenstoffabscheidung haben. Bei hohen Verunreinigungsgraden mit Hämatit zeigte sich besonders bei höheren zugrundeliegenden offenen Porositäten eine verstärkte Kohlenstoffabscheidung – sowohl hinsichtlich der Menge an abge-

schiedenem Kohlenstoff als auch der Geschwindigkeit, in der er im Material abgeschieden wird. Bei niedrigeren Verunreinigungsgraden sind diese Einflüsse nicht im gleichen Ausmaß ersichtlich. Hier lassen sich zwar marginale Unterschiede bzgl. der Abscheidungsmengen feststellen, aber kein eindeutiger Trend.

Offene Porosität: Sie steuert nicht nur die Menge, sondern auch die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung. Dies führen wir auf die verbesserte Durchströmbarkeit des Materials zurück. Dadurch erhöht sich die Konzentration an CO innerhalb des Werkstoffgefüges und mehr katalytisch wirksame Partikel (eisenhaltige Oxide) werden vom reduzierenden Gas erreicht. Auch die Bildung von Rissen durch Kohlenstoffabscheidung erhöht im weiteren Verlauf die offene Porosität des Gefüges und sorgt somit für eine verstärkte Kohlenstoffabscheidung.

Permeabilität: Die Permeabilität zeigte in unseren Untersuchungen keinen gezielten und direkten Einfluss auf die Kohlenstoffabscheidung. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die erhöhte Zugabe von Fasermaterial und damit die Steigerung der Permeabilität zu einer marginalen Verringerung der Abscheidungsmenge an Kohlenstoff führt. Diese Annahme wird durch verringerte Mengen an nachweisbaren CNTs in der Probenmitte unterstrichen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Permeabilität – anders als die offene Porosität – für durchgehende Gastransportwege im Gefüge sorgt und somit CO-Gas statt in den offenen Poren zu verbleiben, durch den Probenkörper hindurch strömt und somit nicht im gleichen Maß zur Reduzierung an den Hämatit-Körnern beiträgt.

Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass die Kontrolle der Porosität und die Minimierung katalytisch aktiver Verunreinigungen entscheidend sind, um die Lebensdauer feuerfester Materialien in CO-haltigen Umgebungen zu verlängern. Zudem sollte die Faserzugabe als Möglichkeit zur Beeinflussung der Permeabilität und damit der Kohlenstoffabscheidung weiter erforscht werden.

8. Literaturverzeichnis

- /BAU40/ Baukloh, W., Henke, G. (1940): "Effect of Metals and Metal Oxides on the Decomposition of CO and its Significance", *Metallwissenschaft* (19), 463–470
- /BON03/ Bonnet, F., Ropital, F., Berthier, Y., Marcus, P. (2003): "Filamentous carbon formation caused by catalytic metal particles from iron oxide", *Mater. Corros.* 54, 870–880
- /BOU01/ Boudouard, O. (1901): "Les phénomènes de combustion dans les foyers industriels", *Rev. Phys. Chim.* 15, 385–400
- /ERM01/ Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., Chuvilin, A. L., Kuvshinov, G. G. (2001): "Decomposition of Methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments", *J. Catal.* 201, 183–197
- /HE11/ He, Z., Maurice, J.L., Gohier, A., Lee, C.S., Pribat D., Cojocaru, C.S. (2011): "Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe₃C or both?", *Chem. Mat.* 23 [24], 5379-5387
- /KRA08/ Krause, O., Pötschke, J. (2008): "The predictability of CO resistance of refractory materials by state-of-the-art test methods", *Interceram* 57, 176–180
- /KRA12/ Krause, O., Dannert, C., Redecker, L. (2012): „Neue Ergebnisse zum Verhalten von feuerfesten Erzeugnissen in CO-Atmosphäre – Vorschläge zur Verbesserung der aktuellen Prüfnormen, Teil 1“, *Keram. Z.* 64, [6], 348-351
- /KRA13/ Krause, O., Dannert, C., Redecker, L. (2013): „Neue Ergebnisse zum Verhalten von feuerfesten Erzeugnissen in CO-Atmosphäre – Vorschläge zur Verbesserung der aktuellen Prüfnormen, Teil 2“, *Keram. Z.* 65, [1], 41-44
- /NEB17/ Nebesnyi, A., Ktiv, V., Sviatenko, A., Fil Nebesnyi, A., Kotov, V., Sviatenko, A., Filonenko, D., Khovavko, A., Bondarenko, B. (2017): „Carbon nanomaterial Formation on Fresh-Reduced Iron by Converted Natural Gas“, *Nanoscale Research Letters* 12, 107
- /SAL14/ Salernitano, E., Giorgi, L., Makris, T.D. (2014): "Direct growth of carbon nanofibers on carbon-based substrates as integrated gas diffusion and catalyst

layer for polymer electrolyte fuel cells", Int. J. Hydrogen Energy 39, 15005-15016

/SCH03/ Schenk und Zimmermann (1903), Ber., 36, 1231 & 3663; Smits and Wolff, Z. Physik. Chem., 45

/STE21/ Steffen, T. (2021): „Evaluation eines neuartigen, auf Thermogravimetrie basierenden Prüfverfahrens zur Erfassung der Kohlenstoffabscheidungsrate in feuerfesten Werkstoffen unter Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre bei 500 °C“, Masterarbeit, Hochschule Koblenz, WesterWaldCampus

/SUD11/ Suda, Y., Takikawa, H., Tanoue, H. (2011): "Syntheses and Electronic Applications of Helical Carbon Nanofibres" InTech. 37-70

/YU09/ Yu, L., Sui, L., Quin, Y., Du, F., Cu, Z., (2009): "Catalytic synthesis of carbon nanofibers and nanotubes by the pyrolysis of acetylene with iron nanoparticles prepared using a hydrogen-arc plasma method", Mat. Let. 63, 1677-1679