

Schlussbericht vom 06.11.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF22712N

Thema

Gezielte Bildung von Schmelzphasen zur Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften und der Korrosions- und Erosionsbeständigkeit von Feuerbetonen

Berichtszeitraum

01.01.2023 bis 31.03.2025

Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen

Forschungseinrichtung(en)

Hochschule Koblenz (HSK)
Fachbereich bauen-kunst-werkstoffe
Rheinstraße 56
56203 Höhr-Grenzhausen

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (FGF)
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen



Platz für ein Logo

Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1	Arbeitspaket 1: Entwicklung von Feuerbetonen mit Schmelzphasenbildnern (HSK und FGF)	3
1.2	Arbeitspaket 2: Identifizierung des Übergangsbereiches mittels MMH und DE (FGF)	10
1.3	Arbeitspaket 3: Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit bei im Übergangsbereich herrschenden Temperaturen (FGF)	13
1.4	Arbeitspaket 4: Untersuchung der Korrosions- und Erosionsbeständigkeit (FGF)	14
1.5	Arbeitspaket 5: Mikroanalytische Verifikation der in AP 2 bis 4 erzielten Ergebnisse (HSK)	16
1.6	Arbeitspaket 6: Zusammenführende Interpretation der Ergebnisse der AP 2 bis AP 5 zur Bewertung der Einflussnahme einzelner Modifikationen innerhalb einzelner Arbeitspakete auf das Verhalten von Feuerbetonen (FGF und HSK)	21
1.7	Arbeitspaket 7: Organisatorisches und Berichtswesen (FGF und HSK)	21

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Das Forschungsvorhaben untersuchte systematisch den Einfluss der gezielten Bildung von Schmelzphase in der Matrix von Feuerbetonen auf die resultierenden Eigenschaften der Feuerbetone.

Ziel war es, Feuerbetone mit Schmelzphasenbildung zu entwickeln und zu zeigen, dass ein Einsatz auch oberhalb der Temperatur der Schmelzphasenbildung möglich ist. Es war bereits bekannt, dass die Schmelzphase eine gewisse Duktilität im Feuerbeton verursacht, wodurch thermomechanische Spannungen abgebaut werden können und Defekte im Gefüge reduziert werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Feuerbetone entwickelt (AP 1), denen Schmelzphasenbildner zugegeben wurden. In einem zweiten Schritt wurden Schwindungskompensatoren zugegeben, um die mit der Bildung von Schmelzphase einhergehende Schwindung auszugleichen. Diese wurden so gewählt, dass die Temperatur der Volumenausdehnung nahe der Temperatur der Schmelzphasenbildung liegt.

Mittels kontinuierlicher Messungen der Temperaturleitfähigkeit (MMH) und des Druckerweichens (DE) sollte die Temperatur bestimmt und abgeleitet werden, bis zu der ein Feuerbeton trotz Schmelzphase raumbeständig (feuerfest) ist (AP 2). Begleitende Untersuchungen der Temperaturwechselbeständigkeit (AP 3), der Korrosions- und Erosionsbeständigkeit (AP 4) und mikroanalytische Untersuchungen (AP 5) dienten dazu, die Ergebnisse abzusichern und weitere charakteristische einsatzrelevante Eigenschaften zu ermitteln.

1.1 Arbeitspaket 1: Entwicklung von Feuerbetonen mit Schmelzphasenbildnern (HSK und FGF)

Rohstoffe

Im Forschungsvorhaben wurden praxisnahe hoch-tonerdereiche Feuerbetone mit unterschiedlichen Schmelzphasenbildnern und Schwindungskompensatoren (Austauschstoffe) untersucht (siehe Tabelle 1). Verwendet wurden CA-Zement-haltige (Secar 71) und zementfreie (Alphabond) Feuerbetone. Alle Partikel $\leq 45 \mu\text{m}$ bilden die Matrix des Feuerbetons: Tabulartonerde (T60/64 -45 MY LI), Reaktivtonerden (CTC20 und RG4000), Zement (Secar 71, 70 Ma.-% Al_2O_3) und Austauschstoffe. Als Grobkorn wurde Tabulartonerde (T60/64 in verschiedenen Körnungen) verwendet.

Tabelle 1: Lieferanten der Rohstoffe für die Feuerbetone.

Hersteller	Produkt
Almatis GmbH (Ludwigshafen)	T60/64 (3 - 6 mm, 1 - 3 mm, 0,5 - 1 mm, 0,2 - 0,6 mm, 0 - 0,2 mm, - 45 MY LI)
Almatis GmbH (Ludwigshafen)	Reaktivtonerde (CTC20 und RG4000)
Imerys S.A. (Paris)	CA-Zement (Secar 71)
Almatis GmbH (Ludwigshafen)	Alphabond 300
Mineralmühle Leun, Rau GmbH & Co. KG (Leun)	Natrium-Wasserglas (Alkasil N23)
	Natrium-Wasserglas (Alkasil N33)
	Kalium-Wasserglas (Alkasil K28)
Imerys S.A. (Paris)	Kyanit
Imerys S.A. (Paris)	Andalusit
Franz Mandt GmbH & Co. KG (Wunsiedel)	Anorthit
BASF AG (Ludwigshafen)	Verflüssiger Polycarboxylat-Ether (Castament FS60)

Versatzentwicklung

Ein bereits in früheren Vorhaben verwendeter, zementgebundener hoch-tonerdereicher Feuerbeton mit einer maximalen Korngröße von 6 mm wurde als Referenzversatz für die Untersuchungen ausgewählt. Auf einen Vorschlag des „projektbegleitenden Ausschusses“ hin wurden zwei verschiedene Wassergläser als Schmelzphasenbildner eingesetzt: Zum einen, um durch diese synthetischen Rohstoffe Verunreinigungen im Werkstoffsystem zu minimieren, zum anderen, um ein kurzes Schmelzintervall zu erzielen. Um ebenfalls einen Schmelzphasenbildner mit langem Schmelzintervall zu untersuchen, wurde Anorthit eingesetzt. Aufgrund der in erhaltungsmikroskopischen Analysen (siehe Abbildung 1) erlangten Ergebnisse wurde entschieden, die Versuche an Feuerbetonen mit 0,5 bzw. 1,0 Ma.-% der jeweiligen Schmelzphasenbildner durchzuführen. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden weitere Zusätze hinzugefügt, um die durch Schmelzphasenbildung auftretende Schwindung zu kompensieren. Die Menge der Schwindungskompensatoren wurde auf Basis der Ergebnisse erhaltungsmikroskopischer Untersuchungen auf 5 Ma.-% festgelegt.

Der ausgewählte Referenzversatz wurde zur gezielten Schmelzphasenbildung in der Feuerbetonmatrix mit Schmelzphasenbildnern und Schwindungskompensatoren ergänzt (siehe Tabelle 2). Bei der Substitution bei der Zugaben wurde der Anteil der vergleichbaren Korngrößenfraktion im Matrixbereich des Referenzversatzes herausgerechnet, um eine gleichbleibende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Der Grobkornbereich > 45 µm des Referenzversatzes wurde bei allen Versuchen gleich gehalten und weist folgende prozentuale Masseanteile auf: Korngröße 3-6 mm 16 %, Korngröße 1-3 mm 21 %, Korngröße 0,5-1 mm 11 %, Korngröße 0,2-0,6 mm 10 % und Korngröße 0-0,2 mm 11 %. Schmelzphasenbildner und Schwindungskompensatoren beeinflussen die Eigenschaften des Feuerbetons, auch während seiner Herstellung. Daher wurde der Versatz zunächst weiterentwickelt, sodass die Verarbeitungseigenschaften mit denen des Referenzversatzes vergleichbar blieben. Dieser Schritt wurde durch Messung des Ausbreitmaßes und der Schallgeschwindigkeit validiert.

Tabelle 2: Zusammensetzung des selbstfließenden, hoch-tonerdereichen, zementgebundenen Feuerbeton-Referenzversatzes sowie der für weitere Versuche definierten Feuerbetone mit unterschiedlicher Substitution der Feinkornfraktion (Tabulartonerde T60/64 -45 MY LI) durch Schmelzphasenbildner (Wasserglas, Plagioklas) und Schwindungskompensatoren (Kyanit, Andalusit).

		Ref.	N23_05 (1, 3, 6)	K28_05 (1, 3)	Ano_05 (1)	N23_05_An_5	N23_05_Ky_5	Ano_05_An_5	Ano_05_Ky_5
Qualität	Korngröße	Masseanteil in %							
T60/64	0-6 mm	69	69	69	69	69	69	69	69
T60/64	- 45 MY LI	9	8,5 (8, 5, 3)	8,5 (8, 5)	8,5 (8)	3,5	3,5	3,5	3,5
N23			0,5 (1, 3, 6)			0,5	0,5		
K28				0,5 (1, 3)					
Anorthit					0,5 (1)			0,5	0,5
Andalusit						5	5		
Kyanit							5		5
CTC 20	1,7 µm	10	10	10	10	10	10	10	10
RG 4000	0,6 µm	7	7	7	7	7	7	7	7
Secar 71	18 µm	5	5	5	5	5	5	5	5
FS 60	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Wasser		4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7

Analog zu den Arbeiten mit CA-Zement-haltigen Feuerbetonen wurden zementfreie Feuerbetone untersucht. Bei diesen Versatzvariationen wurde hydratisierbarer, calciumoxidfreier Tonerdebinder (Alphabond 300) als Bindemittel eingesetzt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung des selbstfließenden, hoch-tonerdereichen, zementfreien Feuerbeton-Referenzversatzes sowie der für weitere Versuche definierten Feuerbetone mit unterschiedlicher Substitution der Feinkornfraktion (T60/64 -45MY LI) durch Schmelzphasenbildner (Wasserglas, Plagioklas) und Schwindungskompensatoren (Kyanit, Andalusit).

		HA_Ref	HA_N23_05	HA_Ano_1	HA_N23_05_An_5	HA_N23_05_Ky_5	HA_Ano_05_An_5	HA_Ano_05_Ky_5
Qualität	Korn- größe	Masseanteil in %						
T60/64	0-6 mm	69	69	69	69	69	69	69
T60/64	- 45 MY LI	9	8,5	8	3,5	3,5	3,5	3,5
N23			0,5		0,5	0,5		
K28								
Anorthit				1			0,5	0,5
Andalusit					5		5	
Kyanit						5		5
CTC 20	1,7 µm	12	12	12	12	12	12	12
RG 4000	0,6 µm	7	7	7	7	7	7	7
Secar 71	18 µm	3	3	3	3	3	3	3
FS 60	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Wasser		5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

Der Wasserbedarf wurde in Vorversuchen auf 4,7 Ma.-% für alle zementgebundenen und auf 5,5 Ma.-% für alle zementfreien Versätze festgelegt und bei allen Versuchsreihen konstant gehalten. Die Versätze wurden in einem Intensivmischer der Firma Eirich GmbH, Hardheim, mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 78 U/min eine Minute trocken vorgemischt und nach der Zugabe des Wassers vier Minuten nass gemischt.

Nach dem Gießen in die Formen für analytische Untersuchungen (Methode des monotonen Aufheizens MMH in AP 2, Bestimmung thermomechanischer und Korrosionseigenschaften in AP 3 bis AP 5 sowie Bestimmung der Kaltbiegefestigkeit an bei 1500 °C gesinterten Probenkörpern) wurden alle Proben nach DIN EN ISO 1927-5 für 48 h im Klimaschrank bei 20 °C und 95 % rel. Luftfeuchte ausgelagert. Die Trocknung erfolgte für 24 h bei 110 °C im Trockenschrank. Für Hochtemperaturuntersuchungen wurden die Proben zusätzlich fünf Stunden bei 550 °C getempert (um Porenwasser auszutreiben und eine undefinierte weitere Hydratation der Probekörper zu vermeiden und somit eine verbesserte Lagerfähigkeit zu erreichen).

Die in den nachfolgenden Arbeitspaketen gewonnenen Erkenntnisse flossen kontinuierlich in die Entwicklung der Versätze ein.

Erhitzungsmikroskopische Analyse (EMA)

Mittels der erhitzungsmikroskopischen Aufnahmen wurde bestimmt, welche Mengen an Schmelzphasenbildner bzw. Schwindungskompensatoren in den Feuerbetonen verwendet werden müssen, um eine für die Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften ausreichende Menge an Schmelzphase zu erhalten. Ebenfalls wurde die Schmelztemperatur ermittelt. Alle Messungen erfolgten an zylindrischen Probekörpern aus trockengepressten Matrix-Versätzen (Korngrößen bis 45 µm, siehe Tabelle 2). Für die Messungen wurde

die entsprechende Menge feiner Tabulartonerde (T60/64 -45 MY LI) durch die neuen Austauschstoffe ersetzt. Aus der Kombination verschiedener Schmelzphasenbildner und Schwindungskompensatoren in unterschiedlichen zugegebenen Mengen ergaben sich die in Abbildung 1 untersuchten Proben. Die Probenbezeichnung gibt nach dem Namen der jeweiligen Austauschstoffe die zugegebene Menge in Ma.-% an.

Aufgrund der geringen Probenmenge (50 g), die für eine Untersuchung erforderlich war, wurden die Matrix-Versätze jeweils mit einem Taumelmischer für zwei Stunden homogenisiert.

Die Analyse mittels EMA (EM301, Hesse Instruments, Osterode am Harz) unter oxidierender Atmosphäre gemäß DIN 51730 basiert auf einer zylindrischen Probe, welche in einem kleinen Ofen positioniert und kontinuierlich erwärmt wird. Durch das Licht einer leistungsstarken Lampe hinter der Probe erscheint ein Schattenbild, das von einer hochauflösenden Kamera aufgezeichnet wird. Software erkennt die Umrisse des Schattenbildes und berechnet daraus die tatsächliche Fläche. Veränderungen des Schattenbildes aufgrund von Schwindungs- oder Dehnungsprozessen werden als prozentualer Flächenänderung ausgegeben.

Abbildung 1 zeigt, dass durch Zugabemengen > 1 Ma.-% eine zu große Menge an Schmelzphase gebildet wird. Die im Diagramm dargestellte Flächenänderung in % korreliert mit der Schmelzphasenbildung im Probekörper und der damit verbundenen Schwindung. Alkasil N33 wurde aufgrund der Flächenzunahme bis 1350 °C, die mit einer Dehnung gleichzusetzen ist, für weitere Versuche ausgeschlossen. Das oben beschriebene kurze (Wasserglas) bzw. lange (Anorthit) Schmelzintervall wird durch die Vorversuche mittels Erhitzungsmikroskop bestätigt. Bei den Wassergläsern setzt ein Schmelzen bei ca. 1300 °C ein und dauert an bis zum Erreichen der Versuchsendtemperatur von 1500 °C. Anorthit hingegen bewirkt ein Einsetzen der Schmelzphasenbildung bereits bei ca. 1000 °C.

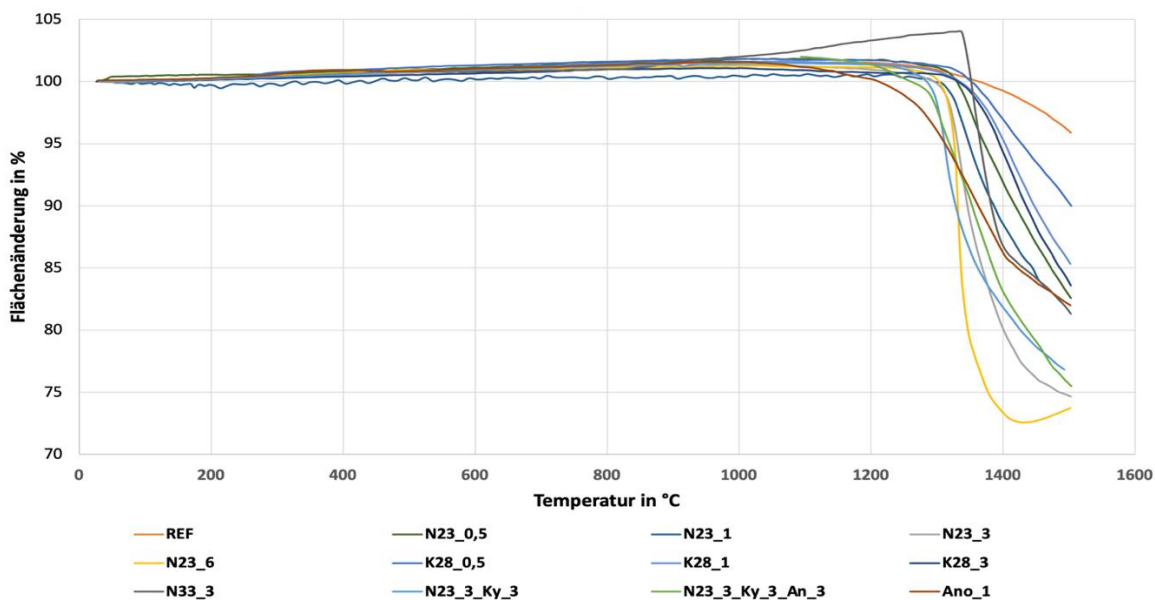


Abbildung 1: Auswertung der Versuche der Matrixkomponenten mit Zement mittels EMA: Angegeben ist die Flächenänderung in % über den Temperaturverlauf bis zur Versuchsendtemperatur von 1500 °C. Die Probenbezeichnung gibt nach dem Namen der jeweiligen Austauschstoffe die zugegebene Menge in Ma.-% an.

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der EMA von zementfreien Proben dargestellt. Hier sind ähnliche Trends zu erkennen wie bei den zementhaltigen Proben. Der hinzugefügte Schmelzphasenbildner führt zu einem vorzeitigen Erweichen im Vergleich zur Referenz ohne Schmelzphasenbildner. Allerdings fallen die Kurven weniger stark ab als bei den zementgebundenen Proben. Das deutet darauf hin, dass sich weniger

Schmelzphase bildet. Dies lässt sich mit der Abwesenheit des CaO aus dem CA-Zement begründen, welches maßgeblich zur Bildung einer Schmelze beiträgt.

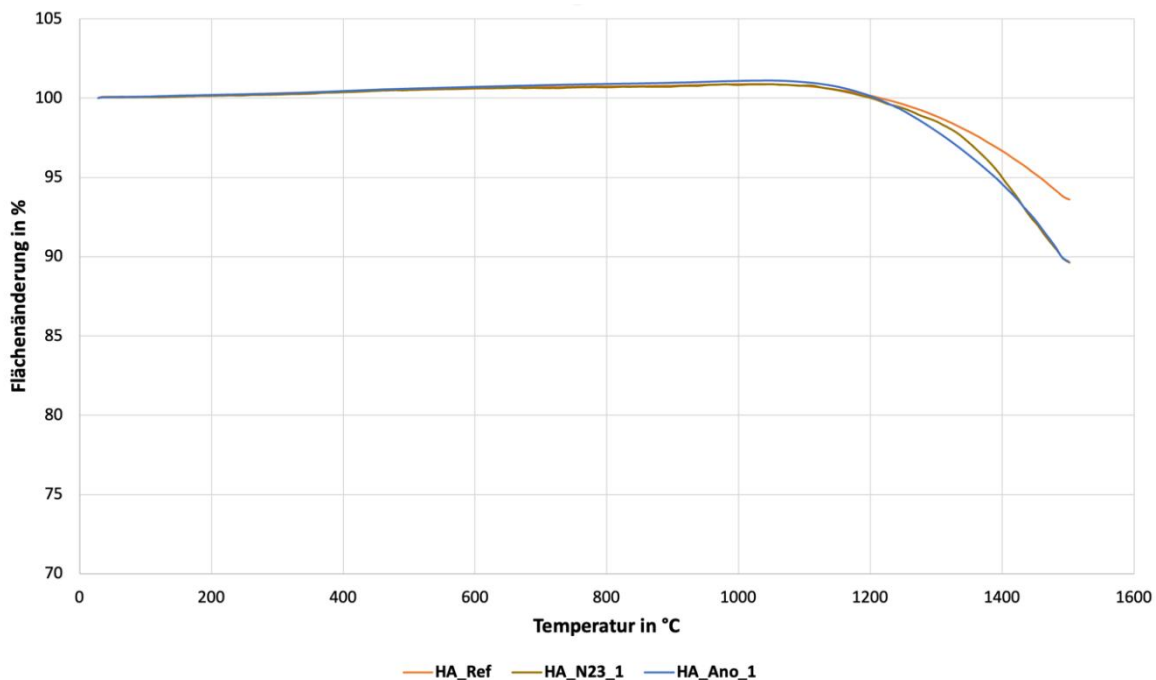


Abbildung 2: Auswertung der Versuche der zementfreien Matrixkomponenten mit Alphabond mittels EMA: Angegeben ist die Flächenänderung in % über den Temperaturverlauf bis zur Versuchsendtemperatur von 1500 °C.

Ausbreitmaß und Messung der Ultraschallgeschwindigkeit

Um zu untersuchen, ob das Fließverhalten und die Verarbeitungseigenschaften der Feuerbetone durch die Austauschstoffe negativ beeinflusst wurden, wurde das Ausbreitmaß gemäß DIN EN ISO 1927-4 unmittelbar nach dem Mischen ermittelt. Die Referenzversätze (zementgebunden und zementfrei) wiesen ein Ausbreitmaß von 270 mm auf, alle zementgebundenen Feuerbetone (Tabelle 2) zwischen 260 und 275 mm und die zementfreien Feuerbetone (Tabelle 3) zeigten Ausbreitmaße zwischen 255 und 274 mm. Alle betrachteten Feuerbetone wiesen damit eine für den industriellen Einsatz ausreichende Verarbeitbarkeit auf.

Die Ultraschallgeschwindigkeit während des Abbindens der Feuerbetone wurde über einen Zeitraum von 48 h gemessen. Alle Proben wurden dabei in einer Klimakammer bei 20 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Ultraschallgeschwindigkeit und die Temperatur wurden alle 60 s mit einem Ultrasonic-Multiplex-Tester, IP 8 (UltraTest GmbH Dr. Steinkamp & Büssenschütt, Bremen), aufgezeichnet. Die Messungen wurden unmittelbar nach dem Mischen der Feuerbetone begonnen.

Das Hauptaugenmerk wurde dabei nicht auf die absoluten Werte der Ultraschallgeschwindigkeit gelegt, sondern auf den Kurvenverlauf und auf charakteristische Zeitpunkte für einen relativen Vergleich der Feuerbetone. Die charakteristischen Zeitpunkte des ersten Ansteifens und der Haupt-Hydratation während des Abbindens wurden visuell anhand des Kurvenverlaufs der Schallgeschwindigkeit bestimmt.

Die Ultraschallgeschwindigkeit (Abbildung 3) zeigt systematische Kurvenscharen für die zementgebundenen Versätze. Bei einem Wasserglasgehalt von 0,5 Ma.-% verschiebt sich der Kurvenanstieg zu einem früheren Zeitpunkt, was mit einer früheren Hydratation korreliert. Ein Wasserglasgehalt von 1 Ma.-% führt ebenfalls zu einem früheren Kurvenanstieg, allerdings wird die Hydratation hier etwas verzögert. Die Zugabe von Anorthit als Schmelzphasenbildner führt sowohl bei einem Gehalt von 0,5 Ma.-% als auch bei einem Gehalt

von 1 Ma.-% zu einem früheren Kurvenanstieg als auch zu einer früheren Hydratation. Alle Kurvenwendepunkte liegen im Bereich zwischen 6 und 12 Stunden und zeigen somit ein für die Ziele des Forschungsvorhabens ausreichendes Verarbeitungszeitfenster.

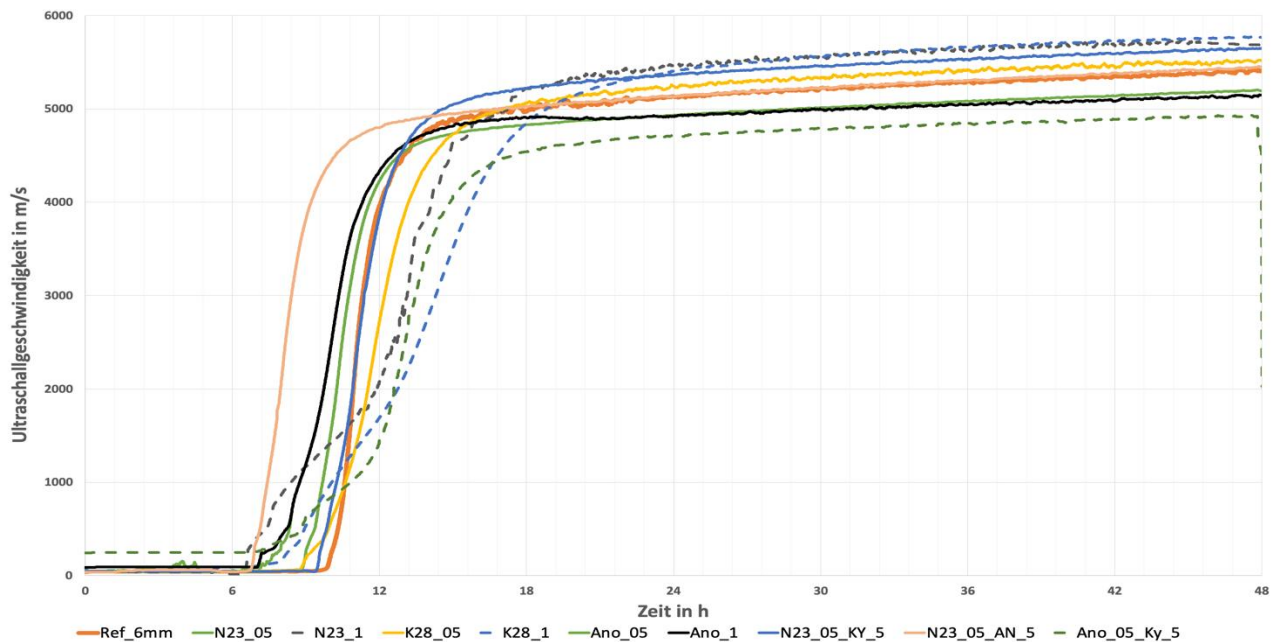


Abbildung 3: Ultraschallgeschwindigkeit der in Tabelle 2 dargestellten zementgebundenen Feuerbetone.

Die Ultraschallgeschwindigkeit für die zementfreien Versätze zeigt ebenfalls charakteristische Kurvenscharen. Die Zugabe von 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas verschiebt den ersten Kurvenanstieg von 3,5 h (Referenz) auf ca. 1 h nach Messbeginn. 1 Ma.-% Natrium-Wasserglas führt dazu, dass der Kurvenanstieg bereits nach 0,5 h beginnt. Die Zugabe von Anorthit sowie die Zugabe von Anorthit und Kyanit bzw. Andalusit verschiebt den jeweiligen Kurvenanstieg zu einem späteren Zeitpunkt.

Trotz der erwähnten Verschiebungen zeigten alle Variationen ein für dieses Vorhaben ausreichendes Verarbeitungszeitfenster und eine ausreichende Verfestigung. Die ermittelten Ausbreitmaße und die Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit zeigen, dass die Substitution der Kornfraktion T60/64 – 45 MY LI durch Schmelzphasenbildner und Schwindungskompensatoren das Ansteif- und Hydratationsverhalten beeinflusst, ohne jedoch die Verarbeitbarkeit der Feuerbetone zu sehr zu beeinträchtigen.

Kaltbiegefestigkeit und Dichte/offene Porosität

Von ausgewählten Proben wurde die Kaltbiegefestigkeit nach dem Sintern (Tempern: 2 K/min bis 550 °C für 5 h, danach 4 K/min bis 1500 °C für 2 h) bestimmt. Dazu wurden je Messwert drei Probenprismen der Größe 40 x 40 x 160 mm getestet und Mittelwert sowie absolute Messabweichung bestimmt. Die Messungen erfolgten gemäß DIN EN ISO 1927-6. Alle Ergebnisse sind zusammen mit denen der Messung der offenen Porosität in Abbildung 4 dargestellt.

Die Messung der Dichte und offenen Porosität erfolgte nach DIN EN ISO 1927-6 mittels Wasserauftriebsprüfung nach Archimedes. Verwendet wurden jeweils 5 Probenbruchstücke aus der Messung der Kaltbiegefestigkeit nach der Prüfung (bei 1500 °C mit 2 h Haltezeit).

Die Ergebnisse in Abbildung 4 zeigen einen deutlichen Zusammenhang der offenen Porosität mit der Kaltbiegefestigkeit. Je höher die offene Porosität ist, desto geringer ist die Kaltbiegefestigkeit. Generell nimmt die

Kaltbiegefestigkeit mit zunehmender Schmelzphasenbildung zu. Entsprechend besitzt die Referenz die geringste Kaltbiegefestigkeit und die höchste offene Porosität aller untersuchten Proben. Dies gilt für die zementgebundenen Proben und für die Alphasbond-gebundenen Proben, wobei letztere generell eine geringere Festigkeit und höhere offene Porosität aufweisen als die zementgebundenen Proben (da es sich um ein andersartiges Bindemittel handelt).

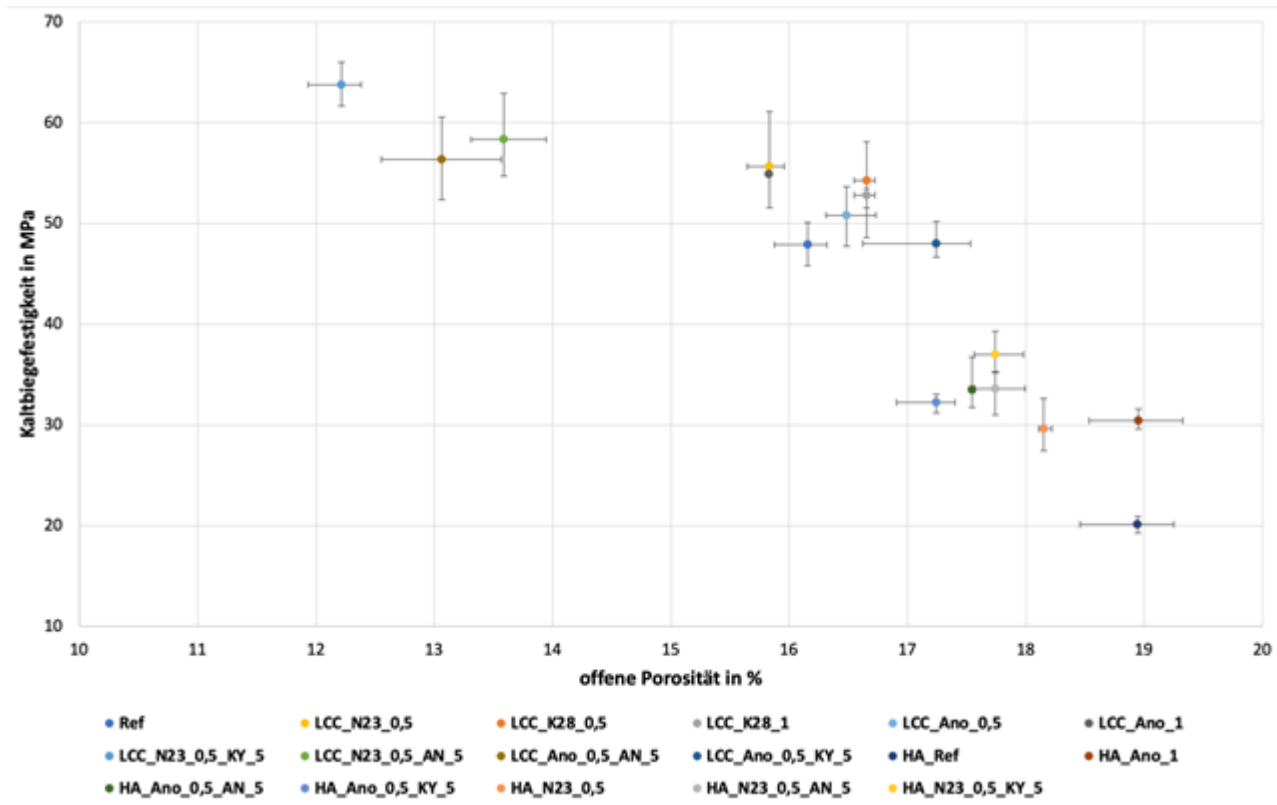


Abbildung 4: Korrelation der Ergebnisse der Kaltbiegefestigkeit und der Messung der offenen Porosität (nach 1500 °C (2 h Haltezeit)).

FactSage® (FGF)

Die FE 1 (FGF) fertigte umfangreiche thermomechanische Berechnungen mit FactSage® an, um Aussagen darüber zu treffen, wie sich die Feuerbetonmatrix ohne und mit Schmelzphasenbildner und Schwindungskompensatoren bei hohen Temperaturen verhält. Mittels FactSage® wurden die Reaktionsprodukte der Matrixzusammensetzung bestimmt, die im thermodynamischen Gleichgewicht bei bestimmten (erhöhten) Temperaturen vorhanden sind. Dabei wurden der theoretische Beginn der Schmelzphasenbildung (Tabelle 4) und die Anteile der Schmelzphase in der Feuerbetonmatrix bei Temperaturen von 1200 bis 1600 °C berechnet.

Nachdem die zementhaltige Referenz erst bei Temperaturen oberhalb 1800 °C eine Schmelzphase bildet, schmelzen alle anderen Versätze, denen Schmelzphasenbildner (und teilweise ein Schwindungskompensator) zugegeben wurde, bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die geringste Schmelztemperatur zeigen laut Berechnung die Versätze mit Natrium-Wasserglas (1269 °C). Nach Zugabe der Schwindungskompensatoren fällt die Temperatur noch leicht ab auf bis zu 1236 °C (im Falle von Kyanit). Im Gegensatz dazu wurden für Kalium-Wasserglas eine höhere Temperatur zu Beginn der Schmelzphasenbildung berechnet (1534 °C). Anorthit als Schmelzphasenbildner zeigte in eigenen Berechnungen einen Beginn der Schmelzphasenbildung bei 1447 °C.

Die Menge an gebildeter Schmelzphase bei einer Temperatur ist abhängig von den zugegebenen Schmelzphasenbildnern und Schwindungskompensatoren. Kalium-Wasserglas und Anorthit bilden die geringsten Mengen an Schmelzphase aus, wobei eine Verdopplung der zugegebenen Menge an Schmelzphasenbildner auch in etwa die doppelte Menge an Schmelzphase bildet (5,6 bis 6,0 Ma.-% Schmelzphase bei 1600 °C und 1,0 Ma.-% Schmelzphasenbildner). Natrium-Wasserglas bildet bei gleicher zugegebener Menge etwas mehr Schmelzphase (6,0 bis 12,0 Ma.-% bei 1600 °C) aus. Die Schwindungskompensatoren leisten ebenfalls einen Beitrag zur Schmelzphasenbildung, je nach Schmelzphasenbildner entstehen hier 24,0 bis 30,0 Ma.-% Schmelzphase bei 1600 °C.

Tabelle 4: Schmelztemperaturen der zementgebundenen Feuerbetone berechnet mit FactSage®.

Versatz (Bezeichnungen siehe Tabelle 1)	T _s in °C
LCC-Referenz	> 1800
LCC 0,5 % K28	1534
LCC 1,0 % K28	1534
LCC 0,5 % N23	1269
LCC 1,0 % N23	1269
LCC 0,5 % N23 5 % KY	1236
LCC 0,5 % N23 5 % AN	1260
LCC 0,5 % Ano	1447
LCC 1,0 % Ano	1447
LCC 0,5 % Ano 5 % KY	1447
LCC 0,5 % Ano 5 % AN	1447

1.2 Arbeitspaket 2: Identifizierung des Übergangsbereiches mittels MMH und DE (FGF)

Um den Beginn des Schmelzbildungsintervalls in situ zu bestimmen, wurden Untersuchungen mittels der Methode des monotonen Heizens (MMH) durchgeführt. Dabei wird die effektive Temperaturleitfähigkeit konstant über die Temperatur (Temperaturanstieg 500 K/h bis 1550 °C) aufgezeichnet. Sprunghafte Änderungen der effektiven Temperaturleitfähigkeit deuten auf Phasenumwandlungen hin, die durch weitere Untersuchungen bestimmten Reaktionen zugeordnet werden können. Jede Probe wurde mittels MMH dreimal hintereinander untersucht, sodass zwischen reversiblen und irreversiblen Reaktionen (insbesondere Schmelzphasenbildung) unterschieden werden kann. Insbesondere beim ersten Aufheizen sind verschiedene exotherme und endotherme Peaks erkennbar, die auf Phasenumwandlungen zurückzuführen sind. Weil im Forschungsvorhaben aber insbesondere die reversible Bildung einer Schmelzphase untersucht werden sollte, wurde der Fokus der Auswertung auf die Messergebnisse beim zweiten Aufheizen gelegt.

Mit Hilfe der Messung des Druckerweichens (DIN EN ISO 1893; bis 1700 °C) wurde die Raumbeständigkeit (bis T₀₅) der Feuerbetone bestimmt. Diese Messungen wurden an jeder Probe zweimal durchgeführt, um auch hier die Einflüsse einer reversiblen Schmelzphasenbildung zu identifizieren. Da T₀₅ als Grenztemperatur der Raumbeständigkeit stets über der Temperatur lag, die den Beginn des Schmelzbildungsintervalls markiert, konnte dieser Bereich als „Übergangsbereich“ benannt werden. In diesem Temperaturintervall befindet sich in der Feuerbetonmatrix bereits eine gewisse Menge an Schmelzphase, jedoch kann der Feuerbeton noch als raumbeständig angesehen werden. An diesem Übergangsbereich orientieren sich später die gewählten Temperaturen der weiteren Untersuchungen.

MMH (Methode des Monotonen Heizens)

Bei Analyse der MMH fällt auf, dass insbesondere die erste Aufheizung sich deutlich von den beiden folgenden unterscheidet. Hier sind irreversible Phasenumwandlungen zu erkennen, gefolgt von Sintereffekten, die sich auch darin widerspiegeln, dass die effektive Temperaturleitfähigkeit ab der zweiten Messung generell höher liegt als bei der ersten Messung.

Abbildung 5 zeigt typische Ergebnisse für den Referenz-Feuerbeton und einen Feuerbeton mit Natrium-Wasserglas als Schmelzphasenbildner (beide zementgebunden). Während bei der Referenz ab der zweiten Messung eine monotone Abnahme der effektiven Temperaturleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zu erkennen ist, ist dieser Trend bei dem Feuerbeton mit Natrium-Wasserglas durch einen markanten Peak unterbrochen. Andere Versätze mit Schmelzphase bildenden Zusätzen verhalten sich ähnlich, wobei der Peak deutlicher wird, je mehr Schmelzphasenbildner im Versatz enthalten ist. Bei Kalium- und Natrium-Wasserglas liegt er bei ca. 1320-1330 °C. In Kombination mit mikroanalytischen Untersuchungen und FactSage®-Berechnungen lässt sich dieser Peak dem Beginn der Bildung von Schmelzphase zuordnen. Allerdings lässt sich die höhere berechnete Schmelztemperatur für Versätze mit Kalium-Wasserglas nicht praktisch nachweisen. In den Ergebnissen der Messungen mit MMH scheint es zwischen Versätzen mit den beiden Wassergläsern keinen signifikanten Unterschied im Aufschmelzverhalten zu geben.

Die Anwesenheit der Schwindungskompensatoren verschiebt den MMH-Peak der Schmelzphasenbildung zu niedrigeren Temperaturen (1270 °C), was für eine gesteigerte Reaktivität der Phasenumwandlung spricht. Dies ist in Abbildung 6 (zweite Aufheizung) für die Versätze mit Kyanit und Andalusit zu erkennen und deckt sich mit den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskopie und der FactSage®-Simulationen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der FactSage®-Simulationen liefern die MMH-Ergebnisse und die Ergebnisse der EMA übereinstimmende Ergebnisse. Der einzige deutliche Unterschied ist beim Versatz mit Kalium-Wasserglas festzustellen, da dieser laut der FactSage-Simulation erst bei deutlich höheren Temperaturen (1534 °C) zu Schmelzen beginnen sollte, als in den Untersuchungen festgestellt wurde.

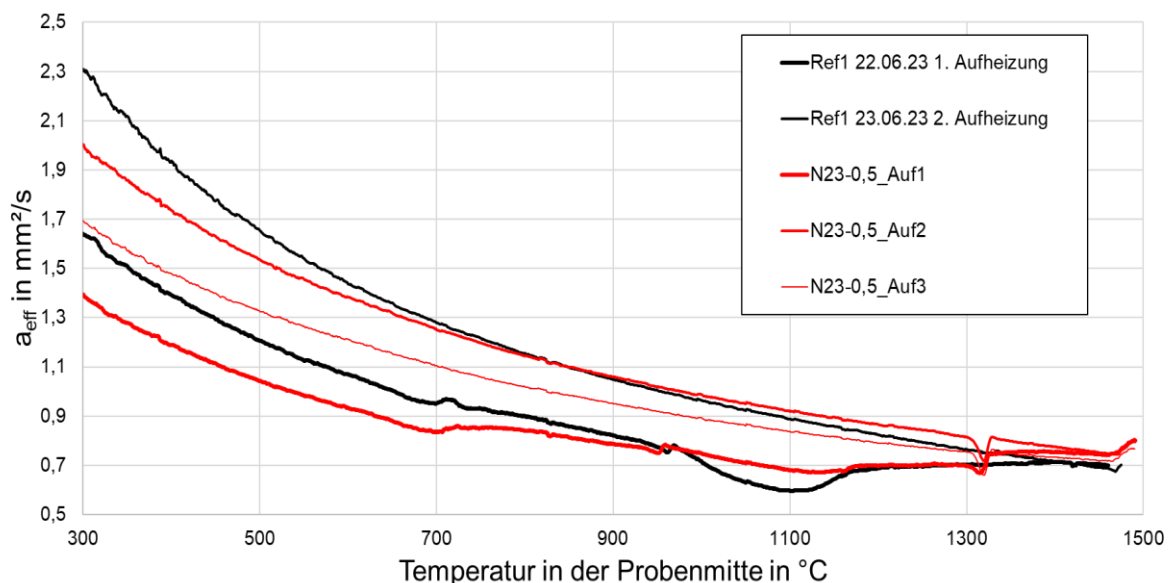


Abbildung 5: Ergebnisse der MMH-Messungen für verschiedene Aufheizungen des Referenz-Feuerbetons und nach Zugabe von 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas.

DE (Druckerweichen)

Ergebnisse der Prüfung des Druckerweichens sind in Abbildung 6 in Kombination mit den korrespondierenden Ergebnissen der MMH-Untersuchungen dargestellt. Beim ersten Aufheizen (hier nicht dargestellt) sind deutliche Sintereffekte zu erkennen (Schwindung ab 1200 °C). Die Dehnungseffekte von Kyanit und Andalusit sind dabei nur schwach zu erkennen. Auf den Parameter T_{05} haben sie keinen deutlichen Einfluss (Tabelle 5).

Beim zweiten Aufheizen (Abbildung 6) beginnen die Proben erst bei höheren Temperaturen zu schwinden (> 1400 °C), was für einen deutlichen Fortschritt der Versinterung spricht. Dies spiegelt sich auch in den Werten für T_{05} wider (Tabelle 5). Allgemein fällt auf, dass sowohl die Zugabe von Wasserglas als auch die Zugabe der Schwindungsinhibitoren die Temperatur der maximalen Dehnung und T_{05} verringern. Bis auf den Feuerbeton mit Kyanit (0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Kyanit) liegen die Temperatur der maximalen Dehnung und T_{05} beim zweiten Aufheizen stets höher als beim ersten Aufheizen, da die Sinterung (mit einhergehender Schwindung) nach dem ersten Aufheizen größtenteils abgeschlossen ist.

Mittels T_{05} lässt sich das Ende des Übergangsbereiches definieren. Dies ist in Abbildung 6 am Beispiel des Feuerbetons mit 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Andalusit verdeutlicht. Die erste vertikale gestrichelte Linie markiert die Temperatur in der MMH, der der Beginn des Schmelzintervalls zugeordnet wird (im Beispiel 1270 °C). Für das Druckerweichen markiert die zweite vertikale gestrichelte Linie die Temperatur T_{05} als Ende der Raumbeständigkeit (im Beispiel 1580 °C). Die Temperatur dazwischen entspricht dem Übergangsbereich, der hier eine Breite von ca. 310 K aufweist.

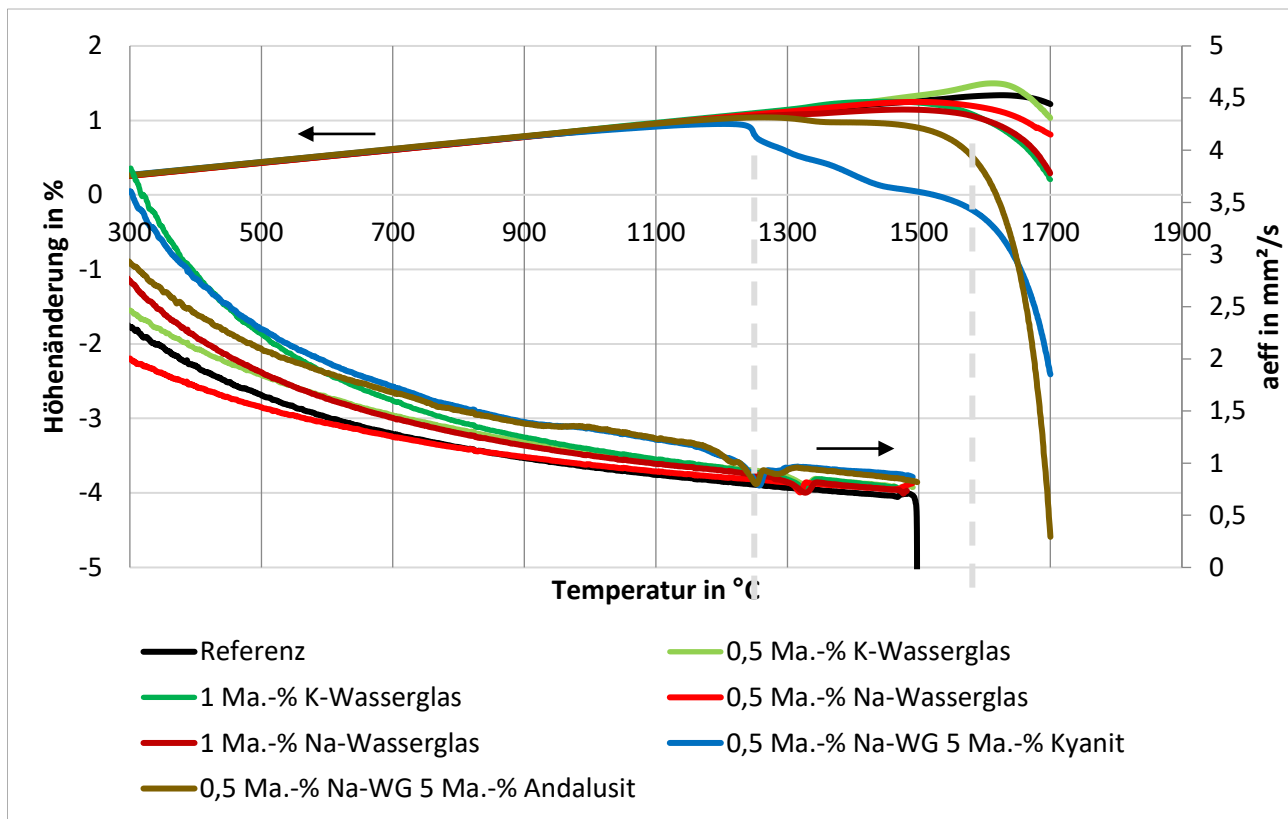


Abbildung 6: Kennzeichnung des Übergangsbereiches für Feuerbeton mit Natrium-Wasserglas. T_{05} ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Kennwerte des Druckerweichens: Maximale Dehnung $D_{\max}$ und T_{05} aller untersuchten Feuerbetone.

Probe	Aufheizung	$D_{\max}$ in %	bei T in °C	T_{05} in °C
Referenz	1	0,97	1276	>1700
	2	1,34	1627	>1700
K28-0,5	1	0,94	1243	1450
	2	1,5	1612	>1700
K28-1	1	0,93	1216	1405
	2	1,26	1445	1645
N23-0,5	1	1,03	1233	1470
	2	1,25	1499	>1700
N23-1	1	1,02	1251	1460
	2	1,15	1476	1670
N23-0,5-KY-5	1	1,00	1202	1430
	2	0,96	1201	1345
N23-0,5-AN-5	1	0,94	1184	1370
	2	1,04	1266	1580

1.3 Arbeitspaket 3: Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit bei im Übergangsbereich herrschenden Temperaturen (FGF)

Für die Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) wurden ausgewählte Proben im neuen Prüfstand der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. untersucht. Die neue Anlage ermöglicht gegenüber herkömmlichen Testmethoden eine variable Einstellung der gewünschten Maximal- und Minimaltemperatur der Temperaturwechsel. Neben Abschreckversuchen sind aufsteigende Temperaturschocks möglich, die wesentlich praxisrelevanter als absteigende Temperaturschocks sind. Der Prüfstand ermöglicht es außerdem, die Schädigung des Probekörpers in situ nach jedem Temperaturschock zu bestimmen. Dazu wurde ein Lasersystem angebaut, dass kontaktlos und bei hohen Temperaturen die Ultraschalllaufzeit durch die Probe erfasst. So erfolgten nach jedem Temperaturzyklus drei Messungen, aus denen dann das Fortschreiten der Schädigung im Laufe der zyklischen Temperaturbelastung erfasst wurde.

In diesem Forschungsvorhaben wurden alle untersuchten Proben fünf Temperaturzyklen unterzogen, die einen aufsteigenden Temperaturschock von 800 auf 1500 °C nachstellten (typisch beispielsweise beim Einsatz der Materialien bei der Stahlerzeugung). Die Haltezeiten betrugen 30 Minuten bei 800 °C und 15 Minuten bei 1500 °C. Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen. Zu erkennen sind die Laufzeiten des Ultraschallsignals als Punkte in verschiedenen Farben. Die Messungen vor und nach der kompletten thermischen Belastung, jeweils bei 800 °C, sind durch Linien miteinander verbunden. Als Balken hinterlegt ist die Schädigung, die aus der Änderung der Schalllaufzeit der beiden Messungen vor und nach der kompletten thermischen Belastung (gemessen bei 800 °C) resultiert.

Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und bei 800 °C, um mögliche Einflüsse des Heizens/Kühlens auf die Schädigung zu erkennen. Im ersten Aufheizschritt beginnt die Versinterung der Proben, wodurch sich das Gefüge deutlich verändert. Verstärkt tritt dieser Effekt im ersten Zyklus der thermischen Belastung auf, da die Probe hier erstmals 1500 °C erreicht. Damit einher geht auch die Bildung von Schmelzphase in den

entsprechenden Versätzen. Die deutlichsten Unterschiede sind hier bei dem Referenzmaterial zu erkennen, da sich keine Schmelzphase bildet. Es ist ein Anstieg der Schalllaufzeit zu beobachten. Bei allen anderen Materialien fällt der Anstieg deutlich geringer aus, weil entstehende Porosität durch sich bildende Schmelzphase gefüllt werden kann. Die Bildung weiterer Risse im Laufe der Messzyklen führt dann zum Anstieg der Schalllaufzeiten, wobei insbesondere bei der Probe mit viel Schmelzphase (0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Anorthit) die Änderung etwas geringer ausfällt. Im Gegensatz zur Referenz lässt sich als Trend beobachten, dass die Bildung der Schmelzphase die Schädigung reduziert.

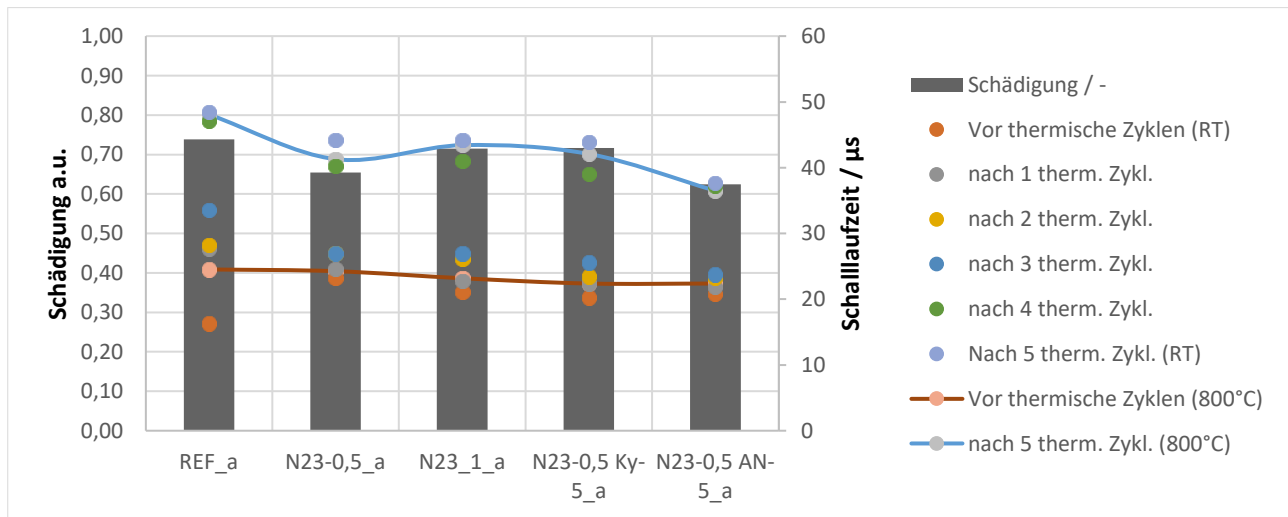


Abbildung 7: Ergebnisse der TWB-Messungen.

1.4 Arbeitspaket 4: Untersuchung der Korrosions- und Erosionsbeständigkeit (FGF)

Erosionsbeständigkeit

Diese Untersuchungen sollten die Frage beantworten, ob die im Forschungsvorhaben in Feuerbetonen gebildeten Schmelzphasen die Korrosions- und Erosionsbeständigkeit der Werkstoffe wesentlich verschlechtern. Dazu wurde die Beständigkeit gegen partikelbeladene Gase gemessen (Heißstahlverschleiß mit SiC). Exemplarisch wurde an zwei Versätzen die Erosionsbeständigkeit bei 1000 °C und 1250 °C (Maximaltemperatur des Versuchsstandes) untersucht.

Da die Prüftemperatur von 1250 °C den Beginn der Schmelzphasenbildung einiger Versätze darstellt, wurde zur Messung der Referenzversatz und ein Versatz mit einem hohen erwarteten Schmelzphasenanteil bei 1250 °C ausgewählt. Damit sollten möglichst deutliche Tendenzen des Einflusses der Schmelzphase auf die Erosionsbeständigkeit aufgezeigt werden. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Untersuchung als mikroskopische Aufnahmen der erodierten Materialoberflächen (VHX 7000, Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) dargestellt. Zu erkennen ist die Größe der Verschleißfläche, die sich in Länge und Breite bei allen Proben nicht wesentlich voneinander unterscheidet. Deutliche Unterschiede sind aber im Verschleißbild und der -tiefe zu erkennen. Während bei dem Referenzversatz eine höhere Temperatur auch zu einem erhöhten Verschleiß führt, ist dies bei dem Feuerbeton mit Wasserglas und Andalusit genau umgekehrt. Bei allen Proben außer der Probe mit Wasserglas und Andalusit sind die Grobkörner im Werkstoff noch deutlich zu erkennen, der Verschleiß scheint hier insbesondere durch sprödes Abtragen der Matrix stattzufinden. Die Probe mit Wasserglas und Andalusit bei 1250 °C zeigt durch die gebildete Schmelzphase ein geringer ausgeprägtes

Verschleißbild. Die Grobkörner stehen hier deutlich weniger aus der Matrix hervor (da die Matrix weniger abgetragen ist), was für eine Ausbildung der Schmelzphase und ihren positiven Effekt spricht. Die spröde Abtragung von Matrixmaterial fällt hier geringer aus. Damit kann der Schmelzphase eine erosionsverringende Wirkung zugeschrieben werden.

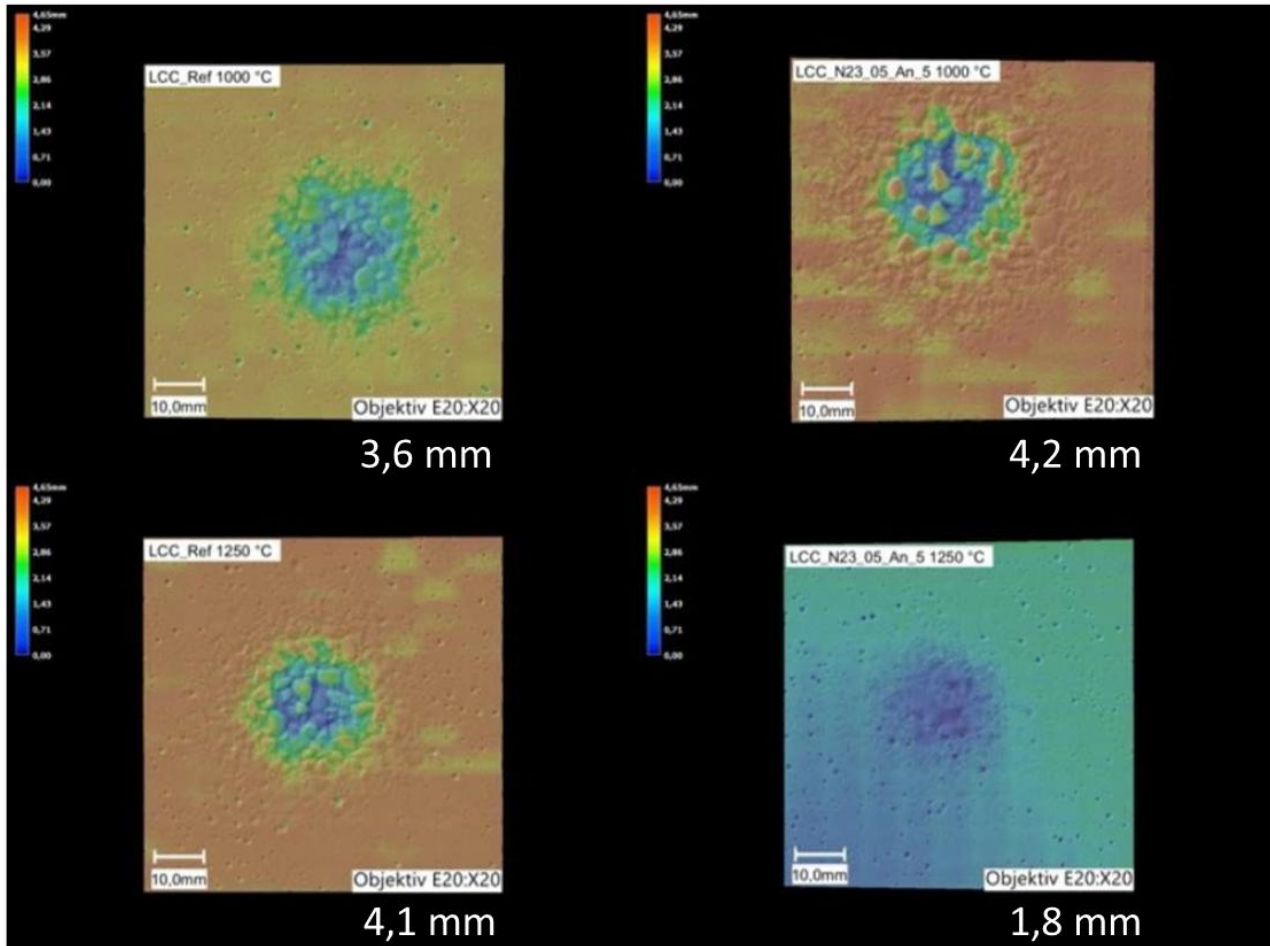


Abbildung 8: Auswertung der Heißstrahl-Verschleißtests. Angegeben ist die maximale Verschleißtiefe relativ zur Oberfläche der Probekörper. Im linken Bildteil ist die zementgebundene Referenz (LCC-Referenz) dargestellt, im rechten Bildteil die zementgebundene Probe LCC_N23_05_AN_5. Die oberen beiden Verschleißbilder sind bei 1000 °C entstanden, die unteren beiden bei 1250 °C.

Korrosionsbeständigkeit

Die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit erfolgte in einer Induktions-Schmelz-Anlage (ISA, Eigenbau der FGF), deren feuerfeste Auskleidung mit Segmenten aus acht Feuerbetonversätzen mit unterschiedlichen Schmelzphasenbildnern hergestellt wurde. Für die Untersuchung wurden Stahl (DIN C35) und Schlacke (58 Ma.-% CaO, 32 Ma.-% Al₂O₃, 10 Ma.-% SiO₂) bei 1550 °C aufgeschmolzen. Die Maximaltemperatur wurde ca. 3,5 h gehalten, bevor Stahl und Schlacke abgegossen wurden. Nach dem Versuch konnten mikroskopisch der Verschleiß (Materialabtrag) und die Infiltration ausgewertet werden.

Abbildung 9 zeigt die ISA-Segmente, nachdem diese einmal mittig durchgesägt wurden. Die Aufnahmen sind am Auflichtmikroskop (VHX 7000, Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) entstanden (AP 5) und fokussieren sich auf die Stelle, die den tiefsten Materialabtrag zeigt. Insbesondere bei Betrachtung der Infiltrationstiefe sind deutliche Unterschiede zu erkennen:

- Beim zementgebundenen und beim zementfreien Feuerbeton verändert die Zugabe von Wasserglas Materialabtrag und Infiltration kaum.
- Beim zementgebundenen und beim zementfreien Feuerbeton **erhöht** die Zugabe von Anorthit den Materialabtrag und die Infiltration. Insbesondere bei den zementfreien Proben ist dieser Effekt sehr deutlich zu erkennen.
- Die Zugabe von Andalusit **verringert** hingegen den Materialabtrag und die Infiltration der beiden Feuerbetone (zementhaltig und zementfrei). Besonders auffällig ist bei den entsprechenden Proben, dass der Fortschritt der Schmelzphasenbildung im Gefüge gut zu erkennen ist. Zum Rand dieser Schmelzfront sind einzelne Verunreinigungen diffundiert, was an einem leichten braunen Saum um den glasigen Beriech der Matrix erkennbar ist.
- Die Proben mit Alphasand sind durch den Temperaturgradienten alle in einem Bereich gebrochen, in dem eine geringere Temperatur als die Maximaltemperatur von 1550 °C erreicht wurde. In diesem Bereich ist das Gefüge noch nicht vollständig versintert und weist entsprechend noch eine geringe Festigkeit auf.
- Die Proben mit Alphasand weisen weniger Materialabtrag auf als die zementgebundenen Proben. Die Infiltration des Referenzversatzes mit Alphasand ist geringer als die Infiltration des zementgebundenen Referenz-Feuerbetons.

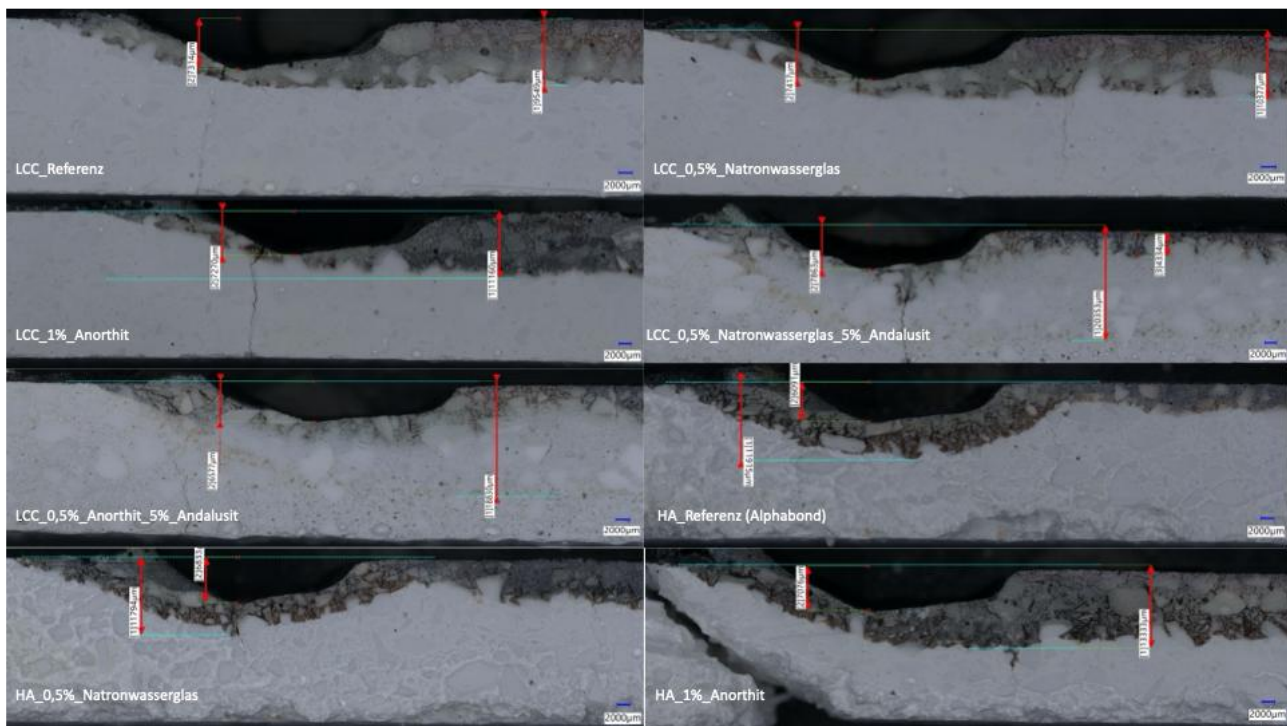


Abbildung 9: Makroskopische Aufnahmen der ISA-Segmente aufgenommen mit einem Auflichtmikroskop (VHX 7000, Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland).

1.5 Arbeitspaket 5: Mikroanalytische Verifikation der in AP 2 bis 4 erzielten Ergebnisse (HSK)

Mineralogische Untersuchungen

Die Hälfte der MMH-Zylinder (AP 2) wurde in einem Backenbrecher mit Wolframcarbid (WC) Brechbacken vorzerkleinert und anschließend in einer WC-Co-Scheibenschwingmühle feinzerkleinert und zu Pulver mit

einer Korngröße von $< 63 \mu\text{m}$ vermahlen, um am Röntgendiffraktometer (XRD) zur Bestimmung der Mineralphasen analysiert zu werden. Die Analyse erfolgte mit einem Philips X-PERT PRO Gerät mit einer Cu-K α -Röhre (PIXcel^{1D}, Malvern Panalytical, Malvern, UK). Die Spaltlänge betrug 15 mm, der Strahlradius 240 mm und die Messzeit 24 Minuten bei einer Schrittweite von $0,013^\circ$. Aufgrund der geringen Anteile an Schmelzphase lagen sämtliche Messungen während der Vorversuchsreihe unter der Nachweisgrenze des Messverfahrens. Auch der Versuch, Phasengehalte mittels Rietveld-Methode zu quantifizieren, konnte keine aussagekräftigen Ergebnisse generieren. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Schmelzphase wurden stattdessen per EDX-Punktanalysen durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Aus den zylindrischen Probenkörpern, an denen die MMH (AP 2) durchgeführt worden war, wurden mittig ca. 5 mm dicke Scheiben herausgesägt. Aus diesen Scheiben wurden Anschliffe und Dünnschliffe (Gießener Format) präpariert. Auf diese wurden 4 nm Iridium bzw. 7 nm Kohlenstoff mit einem BALTIC Hochvakuum-CCU 10/HV-Sputter-Coater aufgebracht, um eine für die Rasterelektronenmikroskopie notwendige Leitfähigkeit zu erreichen. Alle gefertigten Präparate wurden am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FEREM) Joel JSM 7200F Mikroskop mit Schottky-Feldemissionskathode analysiert. Die Bildaufnahmen der Proben erfolgten mit Rückstreuielektronendetektoren (BDE-Bilder) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 respektive 20 kV. Die chemische Mikroanalyse wurde mit dem installierten Oxford Instruments Ultim Max40 (EDX-Detektor) und der zugehörigen AztecLive-Software durchgeführt.

Die Mikrostrukturanalysen mittels REM zeigen im Referenzversatz (Abbildung 10) eine Versinterung überwiegend durch Bildung von Hibonit aus dem Zement und der Reaktivtonerde in der Matrix. Der Grad der Versinterung ist signifikant niedriger als bei Versätzen mit Schmelzphasenbildner (Abbildung 11). Der Grad der Versinterung steigt mit dem Gehalt an Schmelzphasenbildner bzw. Schwindungskompensatoren im Versatz. Die Versinterung wird hier zum einen durch erkaltete Schmelze, die jetzt als zwickelfüllende, amorphe Phase vorliegt, und zum anderen durch das direkte Versintern der Reaktivtonerde-Körner untereinander gebildet. Der Hibonit-Gehalt nimmt mit steigendem Gehalt an Schmelzphasenbildner ab und tritt in den Versätzen mit den Schwindungskompensatoren Andalusit und Kyanit nur noch akzessorisch auf. Aus der Schmelze ist in diesen Versätzen weiterhin Korund rekristallisiert. Dieser unterscheidet sich von den Tabulartonerde-Körnern (mineralogisch auch Korund) durch seine Morphologie und seine chemische Zusammensetzung. Während die Tabulartonerde-Körner unregelmäßig geformt sind, konnte der neu kristallisierte Korund hypidiomorph bis idiomorph (hexagonale Kopfschnitte) wachsen und zeigt sich im Anschnitt mit tafeligem bis dicktafeligem Habitus. Die Korngrenzen der Tabulartonerde-Körner im Referenzversatz sind unregelmäßig zackig geformt. Im Versatz mit Schmelzphasenbildner sind die Korngrenzen hingegen glatt. Dies deutet auf partielles Aufschmelzen der Körner im Randbereich hin, was bei Kontakt der Körner untereinander zum Versintern geführt hat. Die EDX-Punktanalysen der Tabulartonerde ergeben Al_2O_3 -Gehalte $>98\%$. Die Analysen des rekristallisierten Korundes hingegen ergeben Al_2O_3 -Gehalte von $\sim 90\%$, SiO_2 -Gehalte bis $\sim 5\%$ und CaO-Gehalte bis $\sim 3\%$. Die Ergebnisse der EDX-Punktanalysen der amorphen Phase variieren und liefern Al_2O_3 -Gehalte von $51\text{--}58\%$, SiO_2 -Gehalte von $21\text{--}28\%$ und CaO-Gehalte von $11\text{--}19\%$. Die Gehalte von Na_2O und K_2O sind immer $<2\%$.

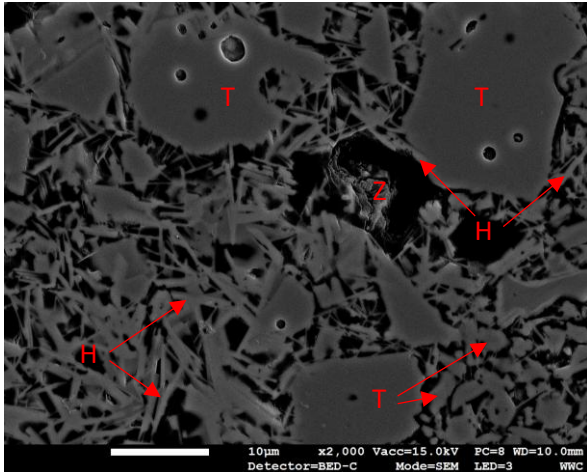


Abbildung 10: Referenzversatz, Versinterung der Matrixkomponenten durch Bildung von Hibonit (Vergrößerung 2000x; T: Tabulartonerde, H: Hibonit mit langprismatischem bis nadeligem Habitus, Z: partiell gelöster Zement).

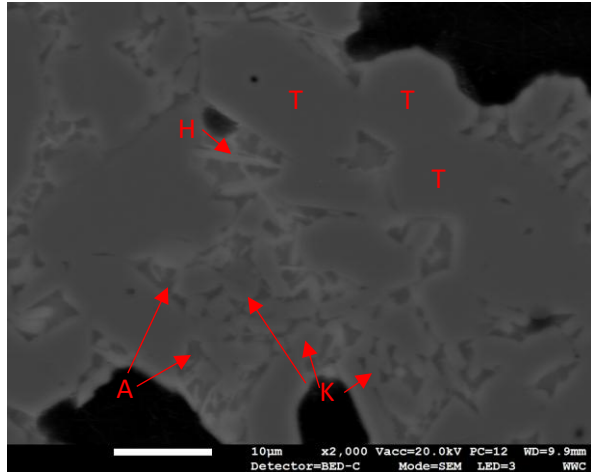


Abbildung 11: Versatz N23_05_An_5, Versinterung der Matrixkomponenten durch eine amorphe Phase und direktes Versintern der Tabulartonerde-Körner am Kontakt gegeneinander. (Vergrößerung 2000x; A: amorphe Phase, T: Tabulartonerde, K: Korund (hexagonale Kopfschnitte und plattige Anschnitte) H: Hibonit mit langprismatischem bis nadeligem Habitus).

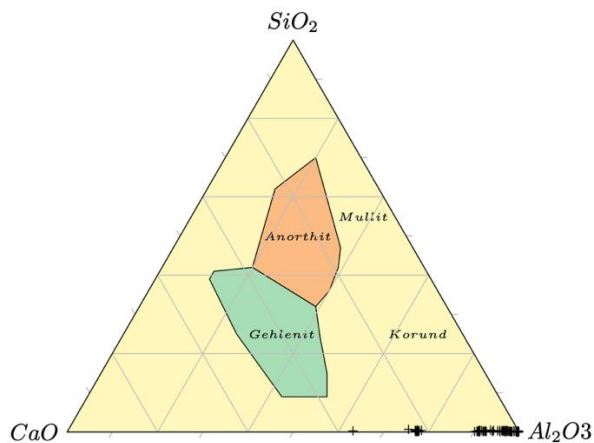


Abbildung 12: Referenzversatz, Ergebnisse der EDX-Punktanalysen dargestellt im ternären Diagramm: Tabulartonerde, Hibonit und Grossit als Hauptkomponenten.

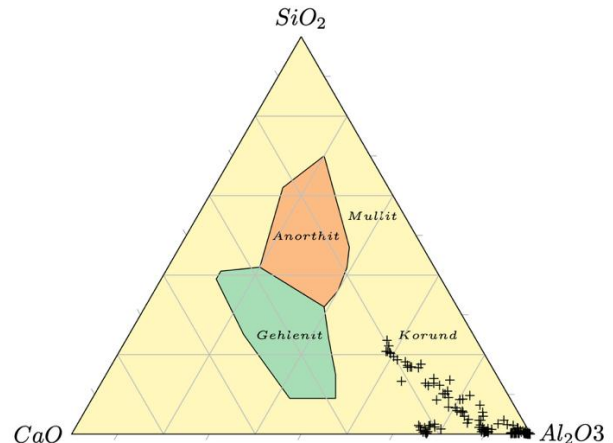


Abbildung 13: Versatz N23_05_An_5, Ergebnisse der EDX-Punktanalysen dargestellt im ternären Diagramm: Tabulartonerde, Korund, Hibonit sowie ein Vorhandensein einer SiO2-reichen Schmelzphase.

Die Abbildung der EDX-Punktanalysen in vereinfacht dargestellten ternären Diagrammen bestätigt die mittels Rasterelektronenmikroskopie gewonnenen Ergebnisse. Im Referenzversatz (Abbildung 10) treten lediglich sehr geringe Mengen an Schmelzphase auf, die in den Diagrammen nicht dargestellt werden können. Tabulartonerde, Hibonit und Grossit erscheinen als Hauptphasen im quasi-binären System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Die Darstellung der EDX-Punktanalysen des Versatzes N23_05_An_5 zeigt hingegen neben Tabulartonerde, Korund und Hibonit auch das Vorhandensein einer Schmelzphase, die in Richtung des anorthitisch-gehlenitischen Ausscheidungsfeldes läuft.

Die Zugabe von Schmelzphasenbildnern und Schwindungskompensatoren zum Feuerbeton führte zu den gewünschten Ergebnissen. Die Bildung von Schmelzphasen konnte frühzeitig und gesteuert eingestellt werden.

Durch die Zugabe von Schwindungskompensatoren konnte der durch die Schmelzphasenbildung bedingte Schwindung teilweise gegengesteuert werden.

Zur Auswertung der Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit in der Induktions-Schmelz-Anlage (ISA, AP 4) mittels REM und EDX wurden aus den zur lichtmikroskopischen Untersuchung longitudinal gesägten Segmente ca. 15 x 30 mm große, repräsentative Bereiche herausgesägt und analog zu der Probenpräparation der MMH-Proben vorbereitet.

Im Gefüge des Referenzversatzes ist eine geringere Infiltrationstiefe erkennbar (Abbildung 14). Unterhalb der infiltrierten Bereiche bildet sich eine poröse Zone aus (Abbildung 16), die dann wiederum in einen Bereich übergeht, in dem noch ein hoher Anteil an Feinstkorn enthalten ist und die Korngrenzen der größeren Korundkörner unregelmäßig-splittrig sind (Abbildung 18). Im unteren Bereich der Probe sind unvollständig hydratisierte Zement-Reliktkörner erkennbar. Die Koronen um die Zementkörner zeigen, dass Al_2O_3 -reichere CA-Phasen um diese entstehen, in denen eine Versinterung der Feinstkornfraktionen stattfindet. Ein leichtes Wachstum der Korundkörner kann dort neben dem Auftreten von noch splittrigen Körnern teilweise festgestellt werden (Abbildung 18).

In der Probe mit 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Andalusit reicht der Infiltrationssaum bis in die Probenmitte hinein (Abbildung 15 und Abbildung 17). Die darauffolgende Zone ist durch zwickelfüllende Schmelzphasen sichtbar weniger porös als bei dem Referenzversatz (Abbildung 17). An der Probenunterseite ist das Gefüge im Vergleich zum Referenzversatz durch den großen Anteil an Schmelzphase sichtbar andersartig gestaltet. Mittel EDX-Punktanalyse lassen sich bis in diese Bereiche hohe Anteile an Fe_2O_3 nachweisen, die für eine hohe Ionenmobilität durch das Vorhandensein der Schmelzphasen sprechen (Abbildung 19)

Zusammenfassend führt ein höherer Schmelzphasenanteil im Gefüge zu einer höheren Infiltrationstiefe, eine poröse Schicht unter dem Infiltrationssaum aufgrund der Duktilität des Gefüges tritt aber weniger stark ausgeprägt auf. Durch die Schmelzphase im Gefüge wird eine zunehmende Ionenmobilität eingestellt. Im Referenzversatz zeigen die EDX-Punktanalysen teilweise noch MnO-reiche zwickelfüllende Schmelzphasen unterhalb der Infiltrationsschicht. An der Probenunterseite hingegen sind solche Phasen nichtmehr vorhanden. Mit steigendem Schmelzphasenanteil werden an der Probenunterseite Fe_2O_3 reiche Schmelzphasen nachgewiesen (Abbildung 19). MnO-reiche Phasen wurden hier bis in die Probenmitte detektiert (Abbildung 17).

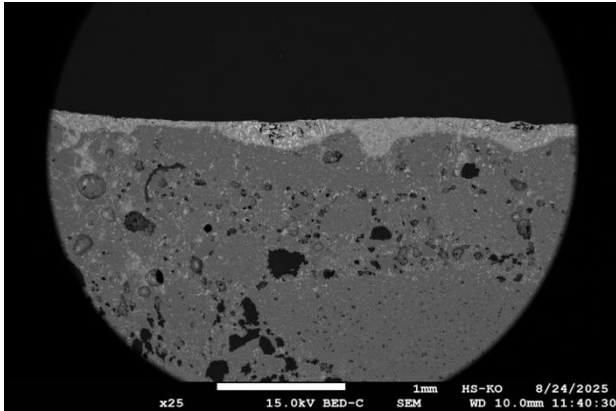


Abbildung 14: REM-Aufnahme des Referenzversatzes im Kontaktbereich zur Stahlschmelze: Geringe Infiltrationstiefe, Ausbildung einer porösen Zone unterhalb der Infiltration.

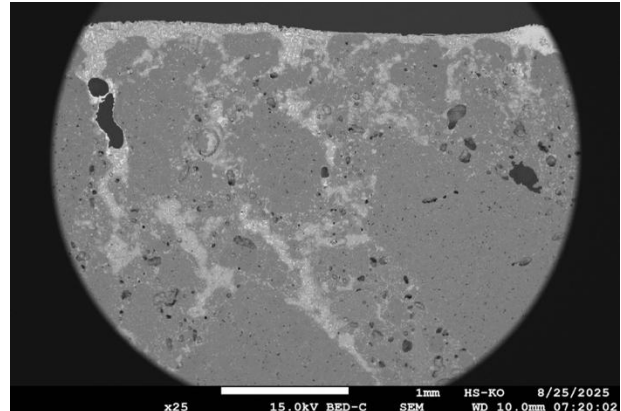


Abbildung 15: REM-Aufnahme des Versatzes mit 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Andalusit: Tiefe Infiltration der Stahlschmelze durch das Vorhandensein von Schmelzphasen im Gefüge. Dadurch nur geringfügige Ausbildung einer porösen Zone.

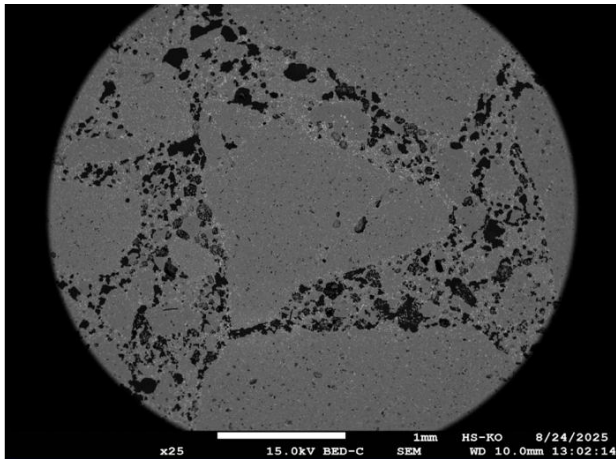


Abbildung 16: REM-Aufnahme der Probenmitte des Referenzversatzes. Ausbildung einer porösen Zone durch teilweise Versinterung der Feinstkornfraktionen, sowie leichtes Wachstum der größeren Kornfraktionen.

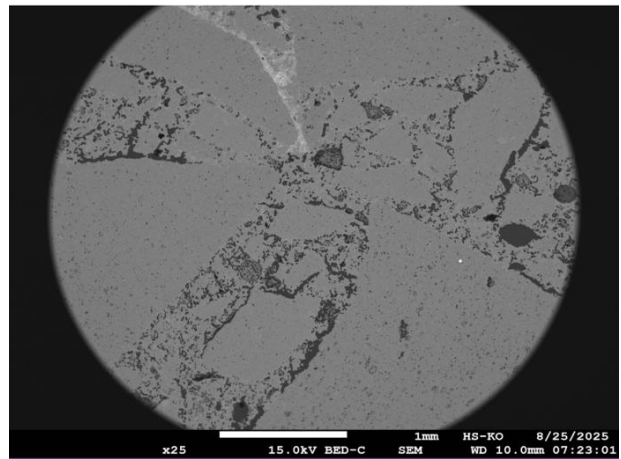


Abbildung 17: REM-Aufnahme der Probenmitte des Versatzes mit 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Andalusit: Infiltrationsbereiche bis in die Probenmitte erkennbar, deutlich verringerte Porosität im Vergleich zum Referenzversatz. Deutlich größerer Anteil an Schmelzphase sowie Versinterung auch der größeren Kornfraktionen.

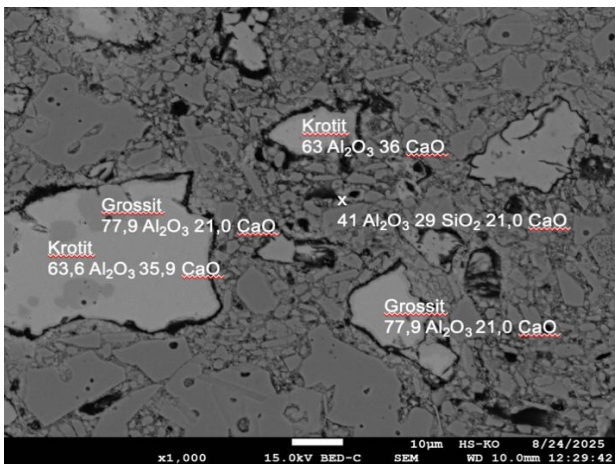


Abbildung 18: REM-Aufnahme der Unterseite des Referenzversatzes. Keine bis geringfügige Versinterung sowie nur an den Randbereichen reagierte Zement-Grobkornrelikte.

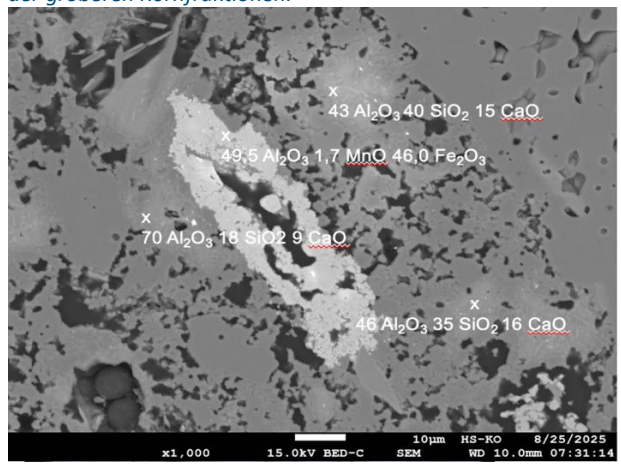


Abbildung 19: REM-Aufnahme der Unterseite des Versatzes mit 0,5 Ma.-% Natrium-Wasserglas und 5 Ma.-% Andalusit: Große Anteile an anorthitisch-gehlenitischer Schmelzphase sowie tiefe Infiltration von Fe_2O_3 durch eine gesteigerte Ionenmobilität.

1.6 Arbeitspaket 6: Zusammenführende Interpretation der Ergebnisse der AP 2 bis AP 5 zur Bewertung der Einflussnahme einzelner Modifikationen innerhalb einzelner Arbeitspakete auf das Verhalten von Feuerbetonen (FGF und HSK)

Alle erzielten Ergebnisse wurden systematisch miteinander korreliert. Eine Querverbeeinflussung der Feuerbeton-Eigenschaften konnte nachgewiesen und ein tiefgehendes Verständnis erarbeitet werden.

1.7 Arbeitspaket 7: Organisatorisches und Berichtswesen (FGF und HSK)

Während der gesamten Projektlaufzeit erfolgte ein regelmäßiger Austausch zwischen beiden Forschungseinrichtungen sowie den zwischen den Forschungseinrichtungen und den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses und Unternehmen der Feuerfestindustrie (überwiegend KMU). Neue Erkenntnisse wurden auf internationalen Fachkonferenzen und in Fachzeitschriften publiziert. Zwischen- und Endergebnisse wurden in Form von Berichten in den entsprechenden Gremien bekannt gemacht und diskutiert.