

Schlussbericht vom 26.04.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21408 N

Thema

Entwicklung einer zuverlässigen und aussagekräftigen Prüfsystematik zur Prüfung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe

Berichtszeitraum

01.10.2020 – 30.09.2022

Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

Forschungseinrichtungen

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

Hochschule Koblenz, Fachbereich bauen-kunst-werkstoffe, Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Stand der Forschung und Entwicklung	4
1.1 CO-Bursting.....	4
1.2 Kohlenstoffnanoröhren	6
1.2.1 Der Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren.....	7
1.2.2 Einfluss der Partikelgröße des katalytisch wirksamen Materials auf die Morphologie entstehender Kohlenstoff-Strukturen.....	9
1.3 Prüfverfahren für die CO-Beständigkeit	11
1.4 Grundlagen der Thermogravimetrie	13
2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	14
3 Zielsetzung.....	14
4 Lösungsweg und Forschungsstrategie	15
5 Methodik und verwendete Materialien	16
5.1 Entwicklung eines CO-Prüfstands zur Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung	16
5.1.1 Thermodynamische Strömungssimulationen.....	16
5.1.2 Versuchsaufbau – CO-Prüfstand.....	18
5.1.3 Blindmessungen zur Ermittlung unerwünschter Einflüsse auf die Messergebnisse	20
5.1.4 Verifizierung des CO-Prüfstands durch Vorversuche mit reinem Hämatit-Pulver	20
5.2 Entwicklung von Materialien zur Prüfung im CO-Prüfstand	24
5.2.1 Probenherstellung und Nachbereitung	25
5.3 Versuchsdurchführung zur Prüfung ungeformter feuerfester Erzeugnisse im CO-Prüfstand	26
6 Ergebnisse	28
6.1 Reproduzierbarkeitsmessungen am neuen CO-Prüfstand	28
6.1.1 Reproduzierbarkeitsmessungen an Modellfeuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,5 Ma.-% (Versuchsreihe FB_0.5H).....	29
6.1.2 Reproduzierbarkeitsmessungen an Modellfeuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% (Versuchsreihe FB_0.1H).....	32
6.2 Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kohlenstoffabscheidung.....	34
6.2.1 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% und variierenden CO-Durchflussraten	34
6.2.2 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,25 Ma.-% Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten	36
6.2.3 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,25 Ma.-% Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten	37

6.2.4	Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,5 Ma.-% Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten	39
6.3	Untersuchungen zum Einfluss der Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung...	41
6.3.1	Untersuchungen an Feuerbeton Zylindern mit 0,1 Ma.-% Hämatit und variierendem Wassergehalt.....	41
6.3.2	Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,1 Ma.-% Hämatit und variierendem Wassergehalt.....	43
6.3.3	Untersuchung zur Kohlenstoffabscheidung an Materialschüttungen.....	45
7	Ergebnisdiskussion	46
7.1	Die Eignung des CO-Prüfstands zur in situ-Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung	46
7.2	Untersuchungen zur potenziellen Verkürzung der Prüfdauer und einer möglichen Lebensdauerprognose.....	49
7.3	Untersuchungen zum Einfluss der Permeabilität feuerfester Werkstoff auf die Kohlenstoffabscheidung.....	51
8	Literaturverzeichnis	52

1 Stand der Forschung und Entwicklung

1.1 CO-Bursting

Die Ausscheidung von Kohlenstoff im Gefüge feuerfester Erzeugnisse basiert auf dem Boudouard-Gleichgewicht ($2\text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) [1], welches zwischen 500 und 600 °C sehr stark auf die Seite von C und CO_2 verschoben ist [2]. Eigene Arbeiten der Forschungseinrichtungen in zwei früheren IGF-Vorhaben (14161 N und 15888 N) haben dabei 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 Ausscheidung von Kohlenstoff führt [3]. Grundbedingung für den VLS-Prozess ist, dass Eisen bei 500 °C in flüssiger Form vorliegt. Dies konnte in eigenen Untersuchungen 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 [4] [5] [3], bildet Kohlenstoffnester und erzeugt einen Kristallisationsdruck von 63 kbar [3]. Durch diesen inneren Druck wird das Gefüge der feuerfesten Erzeugnisse zerstört („CO-Bursting“). Dabei ist die Porosität der feuerfesten Erzeugnisse ohne Einfluss auf die Ausscheidung, da der Kohlenstoff sich grundsätzlich am Ort der Eisentröpfchen bildet und aufgrund des hohen Kristallisationsdrucks weder Poren zum Wachsen benötigt noch vorzieht. Diese These wird auch von Bost et al. vertreten [6], wobei Bonnet et al. die Kohlenstoffabscheidung qualitativ mit „Zementit (Fe_3C) → Graphit (C) + übersättigte Lösung ($\text{Fe}+\text{C}(\text{lsg.})$)“ zusammenfassen [7].

CO-Bursting tritt also immer dann auf, wenn Eisenverbindungen in feuerfesten Erzeugnissen in durch CO zu elementarem Eisen reduzierbarer Form, beispielsweise als Eisenoxide, vorliegen [3] [7]. Andere Eisenverbindungen führen nur zu CO-Bursting, wenn sie sich unter 700 °C zersetzen (beispielsweise Biotit, der als Verunreinigung in feuerfesten Rohstoffen vorkommt [8] [9]). Die chemische Bestimmung des Eisengehaltes in feuerfesten Erzeugnissen alleine liefert keine gesicherte Auskunft über die CO-Beständigkeit, da Eisen auch unreaktiv (z. B. silikatisch) gebunden sein kann [10].

Dabei ist die Ausscheidungsrate, also die Geschwindigkeit der Ausscheidung von Kohlenstoff, zu Beginn der Exposition an CO besonders hoch und sinkt dann ab (siehe Abbildung 1.1), geht aber auch nach sehr langer Exposition nicht auf null zurück [5]. Für die Ausscheidungsrate von Kohlenstoff in feuerfesten Erzeugnissen werden als Einflussfaktoren die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und die Zusammensetzung des Reaktionsgases sowie die Oxidationsstufe, die Konzentration und die Partikelgröße der reduzierbaren Eisenverbindungen genannt.

Allen voran definiert Baukloh [2] die höchste Ausscheidungsrate bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C. Bei höheren Temperaturen ist die Ausscheidungsrate wieder geringer. Dieses Ergebnis wurde von Walker et al, Turkdogan et al., Towhidi et al. und Krause und Pötschke bestätigt [11] [12] [13] [3].

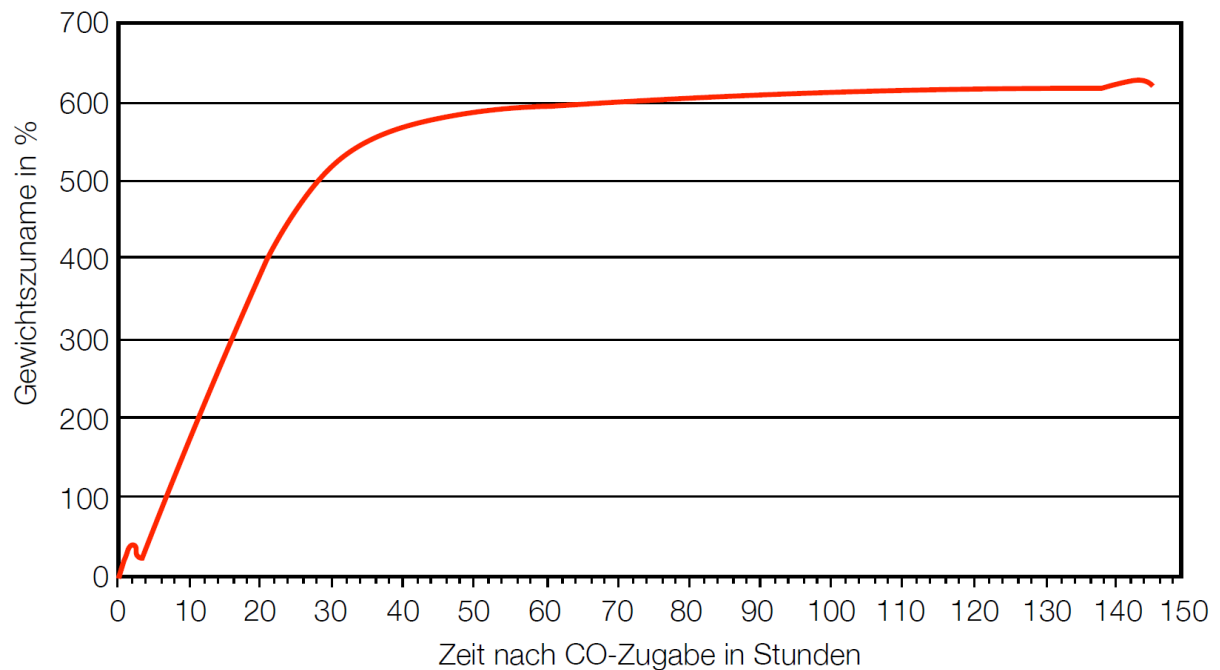


Abbildung 1.1: Gewichtszunahme in Abhängigkeit der Zeit in reiner CO-Atmosphäre nach [14]. Es wurde die Ausscheidung von Kohlenstoff an Hämatit untersucht. Die Kurve zeigt, dass die Ausscheidungsrate zu Beginn groß ist und nach 5...25 Stunden auf einen geringeren Wert abfällt, aber nicht auf null zurückgeht.

In eigenen Vorarbeiten (IGF-Vorhaben 14161 N und 15888 N) wurde angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit des CO-Gases an einem Prüfkörper einen erheblichen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Kohlenstoffwhisker, also die Ausscheidungsrate des Kohlenstoffs und damit den Zeitraum bis zur Zerstörung des keramischen Gefüges, hat. Diese Erfahrung deckte sich weitgehend mit Befunden aus Industrieanlagen, in denen ebenfalls mehr Kohlenstoff in Anlagenteilen mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit des CO-Gases ausgeschieden wird [8] [9].

Auch die Zusammensetzung des Reaktionsgases hat einen wesentlichen Einfluss auf die Ausscheidungsrate des Kohlenstoffs [11] [12] [13] [8] [9] [6]. Grundsätzlich steigt die Ausscheidungsrate mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im CO-Gas. Einerseits erhöht Wasserstoff die Reduktionsgeschwindigkeit von Fe_xO_y , wodurch der elementare Zustand des Eisens schneller erreicht wird, andererseits wird diskutiert, dass Wasserstoff die Permeabilität der Kohlenstoffabscheidungen dergestalt beeinflusst, so dass neben Wasserstoff verstärkt auch CO an die Oberfläche der reduzierbaren Eisenverbindungen geführt wird [3] [6].

Die Bedeutung der Oxidationsstufe der reduzierbaren Eisenverbindungen auf die Ausscheidungsrate wird unterschiedlich diskutiert. Während Baukloh für Magnetit die höchste Ausscheidungsrate identifiziert [2], zeigen Krause et al. eine höhere Ausscheidungsrate für Hämatit und begründen dies mit der Ausbildung einer schwammartigen Struktur des zunächst entstehenden Magnetits, die eine größere Dichte als Hämatit aufweist [15] [3]. Bost et al. konnten keine Korrelation hinsichtlich der Eisenspezies nachweisen [6].

Die Konzentration der reduzierbaren Eisenverbindungen beeinflusst naheliegenderweise die Ausscheidungsrate und auch die Ausscheidungsrate, da die Ausscheidung an allen Partikeln aus reduzierbaren Eisenverbindungen gleichzeitig abläuft. Unabhängig von der Konzentration der reduzierbaren Eisenverbindungen führt der hohe Kristallisationsdruck des Kohlenstoffs jedoch kurz- oder langfristig zur Zerstörung aller Materialien, die reduzierbare Eisenverbindungen enthalten und in CO-Atmosphäre eingesetzt werden [3].

Krause et al. und Bost et al. haben die Auswirkung der Partikelgröße auf die Ausscheidungsrate untersucht [15] [3] [6]. Grundsätzlich nimmt die Ausscheidungsrate mit größer werdender spezifischer Oberfläche der reduzierbaren Eisenverbindungen zu.

1.2 Kohlenstoffnanoröhren

Bei Kohlenstoffnanoröhren wird zwischen single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) und multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) unterschieden. Letztere bestehen aus verschachtelten SWCNTs, die in ringförmigen Strukturen durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden [16]. In der theoretischen technischen Anwendung zeichnen sich Kohlenstoffnanoröhren aufgrund der kovalenten Bindung der Kohlenstoffatome durch eine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit [17], sehr hohe Zugfestigkeiten [18] und eine hohe Wärmeleitfähigkeit [19] aus. Beim Einsatz feuerfester Erzeugnisse und der Abspaltung von Kohlenstoff aus der Atmosphäre entsprechend des Boudouard-Gleichgewichts sorgen sie aufgrund ihres Kristallisationsdrucks für die Zerstörung des Gefüges (siehe Abbildung 1.2).



Abbildung 1.2: Mit Hämatit dotierte feuerfeste Prüfkörper nach Auslagerung in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Hämatit-Gehalte von links nach rechts: 0,9 Ma.-%, 0,7 Ma.-%, 0,5 Ma.-%, 0,3 Ma.-% und 0,1 Ma.-%; Die Zerstörung durch Kohlenstoffabscheidung nimmt mit steigendem Gehalt des katalytisch wirksamen Materials (Hämatit) zu [14].

Durch raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen konnte die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren als Folge der Abscheidung von Kohlenstoff aus der Reaktionsatmosphäre in feuerfesten Erzeugnissen zweifelsfrei nachgewiesen werden (siehe Abbildungen 1.3 und 1.4). Es handelt sich hierbei um MWCNTs, die teilweise mit Zementit (Fe_3C) gefüllt sind und bambusstammartige Verwachsungen aufweisen können (Abbildung 1.4) [20].

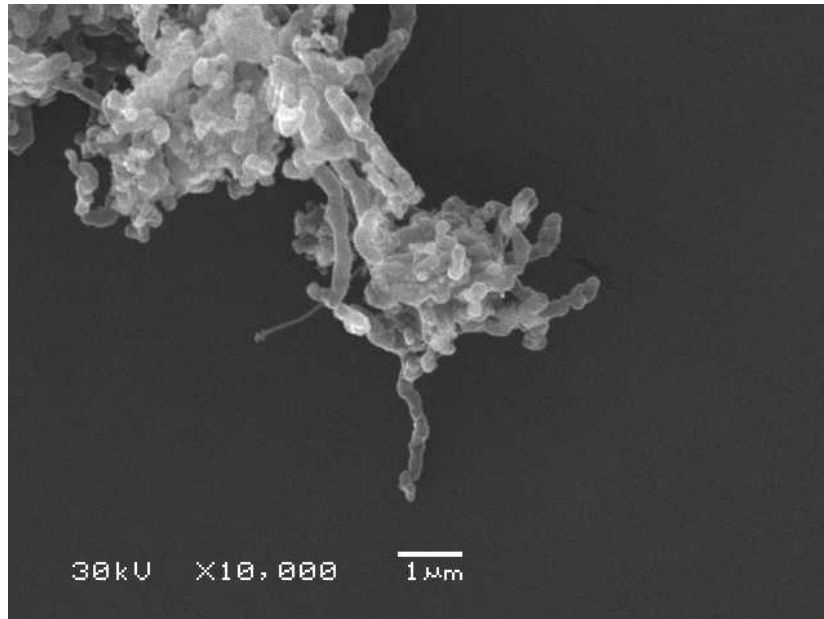


Abbildung 1.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei 500 °C vorbehandelten und für 30 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre ausgelagerten Probe bei 10.000facher Vergrößerung [20].

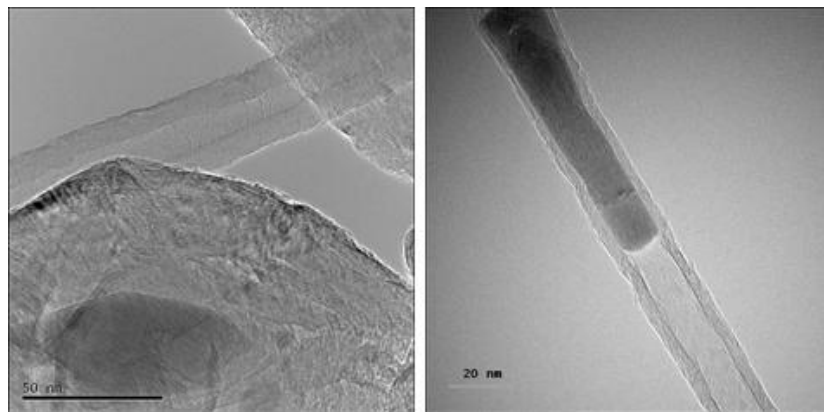


Abbildung 1.4: Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldabbildung; links: multi-walled carbon nanotubes mit bambusartigen Verwachsungen; rechts: teilweise gefüllte Nanoröhre [20].

1.2.1 Der Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren

Der Wachstumsmechanismus von SWCNTs lässt sich in drei Phasen einteilen:

- Lösung aller Kohlenstoff-Atome in einem Cluster
- Ausfällen von Kohlenstoff-Atomen auf der Cluster-Oberfläche durch Übersättigung
- Bildung von Kohlenstoff-Ketten sowie Polygonen unter Abnahme der Sättigung gelöster Kohlenstoff-Atome

Aufwendige Simulationen zum Wachstumsmechanismus von Ding et al. haben gezeigt, dass der Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen (< 800 K) die gebildeten FeC-Cluster umschließt, anstatt sich vom Cluster abzuheben und röhrenartige Strukturen auszubilden. Hohe Temperaturen (≥ 1600 K) hingegen führen zu einer erhöhten Anzahl an Defekten der ausgebildeten Nanoröhren und einer Ruß-ähnlichen Struktur. In einem intermediären Temperaturbereich von 800 bis 1400 K ist die Bildung von SWCNTs mit niedrigerer Defektrate stark begünstigt (siehe Abbildung 1.5) [21].

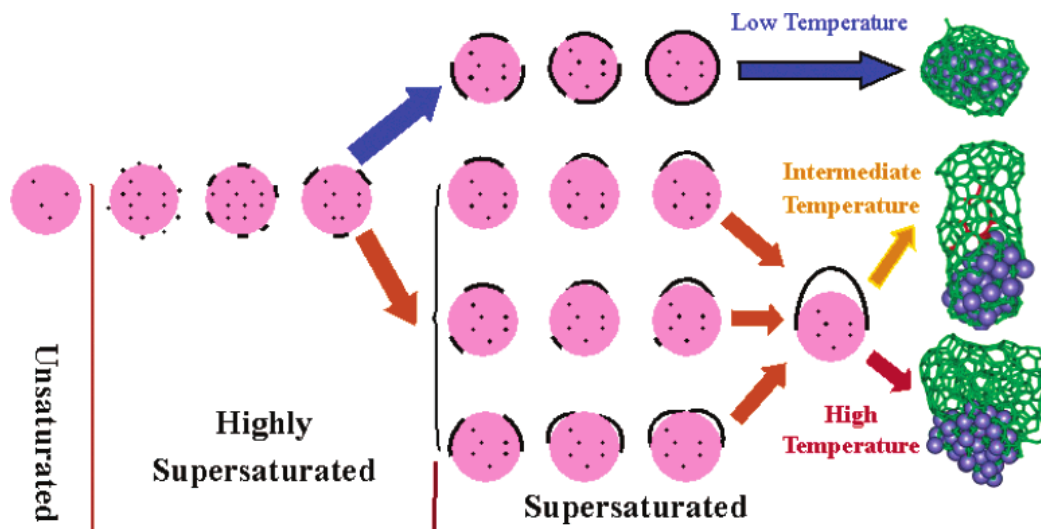


Abbildung 1.5: Vapor-liquid-solid-Modell für das Wachstum von SWCNTs bei unterschiedlichen Temperaturen [21].

Bei Vorhandensein einer Graphen-Insel in Folge der Kohlenstoffabscheidung hebt sich diese vom Cluster ab und bildet eine Graphen-Haube, die ein Wachstum bis zum Erreichen des Cluster-Durchmessers aufweist. Sobald der Durchmesser der Graphen-Haube den des Clusters erreicht hat, setzen sich Kohlenstoffatome an das offene Ende der entstandenen Röhren und sorgen somit für ein Längenwachstum (siehe Abbildung 1.6) [21].

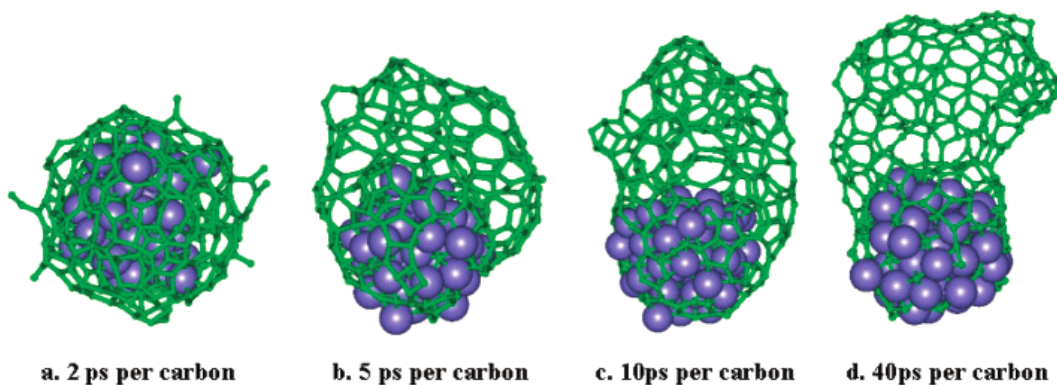


Abbildung 1.6: Einfluss der Zugaberate von Kohlenstoffatomen auf den Wachstumsprozess bei 800 K. Die Zugabe eines Atoms pro 2 ps sorgt für eine Umhüllung des Partikels (a), eine verminderte Rate der Atom-Zugabe führt hingegen zur Bildung von SWCNTs mit niedrigerer Defektrate ((b) bis (d)). Kohlenstoffatome und daraus resultierende Strukturen sind in dieser Abbildung grün dargestellt [21].

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Shibuta und Maruyama im Rahmen von molekulardynamischen Simulationen bei der Bildung von SWCNTs während eines CCVD-Prozesses (combustion chemical vapor deposition) [22].

Das Wachstum kann theoretisch auf zwei Arten stattfinden. Zum einen wachsen die Kohlenstoffnanoröhren an einem im Feuerbeton verankerten Eisenpartikel. Der Kohlenstoff wächst von dem Eisenpartikel weg und bildet eine Kohlenstoffnanoröhre (Wurzelwachstum). Bei der zweiten Variante wächst der Eisenpartikel mit der sich bildenden Kohlenstoffnanoröhre mit und befindet sich an der Spitze der Nanoröhre (Spitzenwachstum) [23].

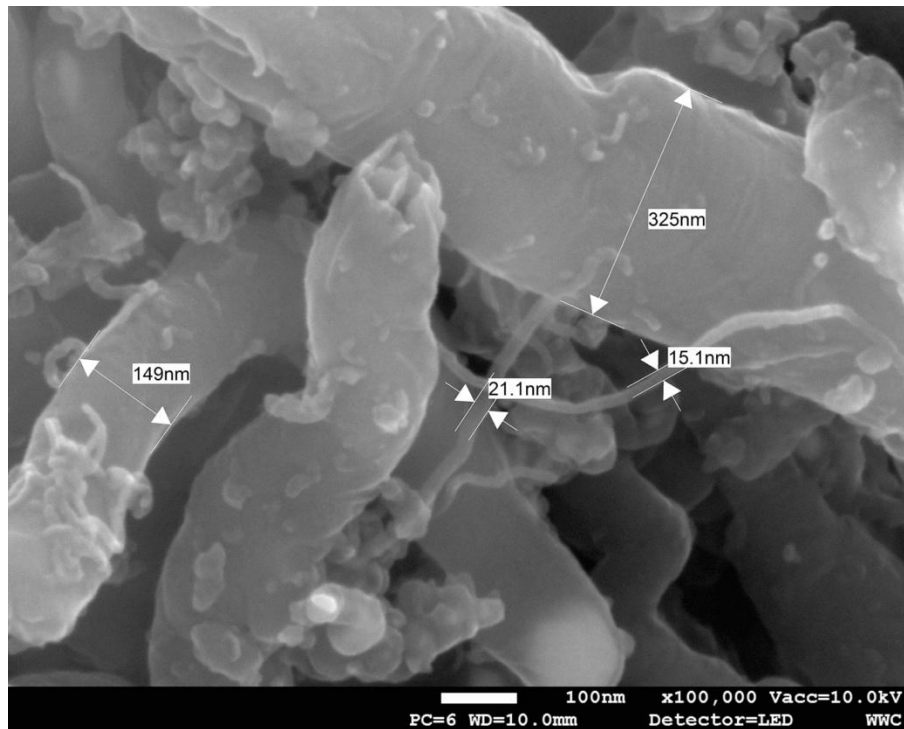


Abbildung 1.7: FE-SEM Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren in Hinblick auf die hohe Variabilität der Mächtigkeit und strukturellen Ausbildung. Die mächtigen MWCNT haben eine raue Oberflächenstruktur, an der die Lagenbildung der Kohlenstoffnanoröhren ersichtlich wird. Im Vergleich sind die dünnen CNT mit Durchmessern von 15-22 nm deutlich glatter und erscheinen durchsichtiger, was an der geringeren Anzahl an aufgerollten Graphenschichten liegen kann.

1.2.2 Einfluss der Partikelgröße des katalytisch wirksamen Materials auf die Morphologie entstehender Kohlenstoff-Strukturen

Bei der Bildung von Kohlenstoffnanoröhren besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Partikelgröße des katalytisch wirksamen Materials und dem Durchmesser der SWCNTs. Bei der Nukleation von Kohlenstoff-Adatomen zu Graphen-Schichten ist die Differenz der freien Energie (ΔG) die treibende Kraft. Lin et al. konnten in ihrer Arbeit eine Begünstigung bei der Entstehung von SWCNTs durch den Einsatz von kleinen Katalysator-Partikeln (< 6 nm) feststellen. Größere Katalysator-Partikel begünstigen hingegen die Entstehung von käfigartigen Strukturen, die sich als passivierende Schicht um die Katalysator-Partikel legen [24]. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Bost et al. bei einer Untersuchung des katalytischen Effekts von Eisenoxiden auf die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren durch die Boudouard-Reaktion in Feuerfestmaterial. Die Versuche wurden hierbei in einer industrienahen Atmosphäre bestehend aus 71 % CO, 3 % CO₂, 11 % H₂ und 15 % N₂ durchgeführt. Hierbei führten kleinere Katalysator-Partikel (Fe₂O₃) zu einer deutlich höheren Kohlenstoffabscheidungsrate als solche mit größerem Durchmesser. Diese deutlich erhöhte Kohlenstoffabscheidungsrate in Zusammenhang mit kleineren Partikeln deutet darauf hin, dass sich keine passivierende Schicht um die Katalysator-Partikel bildet, da das Wachstum und die damit verbundene Abscheidung von elementarem Kohlenstoff aus der Atmosphäre sonst rasch zum Erliegen käme (siehe Abbildung 1.8) [6].

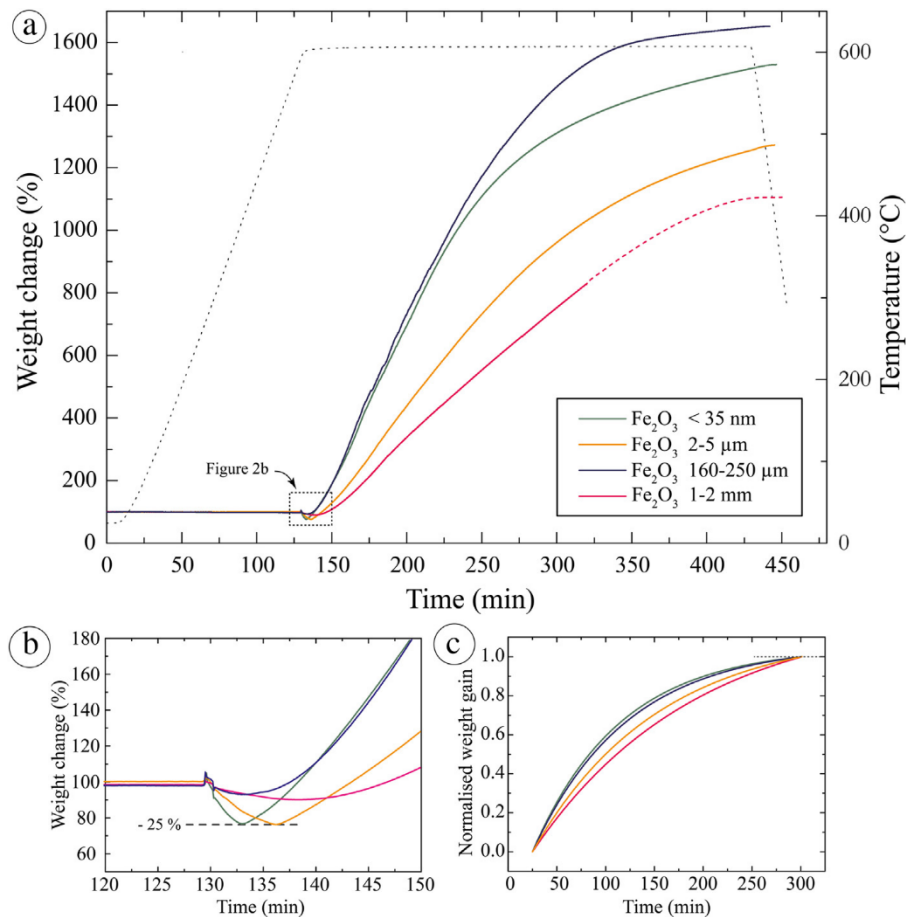


Abbildung 1.8: Überblick über die Kohlenstoffabscheidungsmengen in Abhängigkeit der Partikelgröße des katalytisch wirksamen Materials (Fe_2O_3). Variation der Partikelgrößen von < 35 nm bis 1-2 mm in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (a), eine Vergrößerung des Ausschnitts der Gewichtsabnahme nach erster Gaseinspeisung, bedingt durch Reduktion der Fe_2O_3 -Partikel vor der initialen Abscheidung von elementarem Kohlenstoff (b) sowie eine Zusammenfassung der idealisierten und normierten Kurvenverläufe aller Proben zum Ende des Reduktionsprozesses (c) [6].

Im Rahmen röntgendiffraktometrischer Untersuchungen der Proben nach Auslagerung von Fe_2O_3 mit unterschiedlichen Korngrößen konnten die Anwesenheit von β -sp²-Kohlenstoff (C) und δ -Zementit (Fe_3C) nachgewiesen werden. Die nachfolgende Abbildung enthält die Ergebnisse zur Röntgendiffraktometrie der jeweiligen Fe_2O_3 -Proben entsprechender Korngröße (Abbildung 1.9). Da innerhalb dieser Untersuchungen eine Kupferröhre und damit Cu K α -Strahlung zur Röntgenbeugung verwendet wurde, sind Überlagerungen der Wellenlänge für Cu K α -Strahlung und der Fluoreszenzstrahlung des angeregten Eisens zu erwarten [6] [25]. Dies führt zu erheblichem Untergrundrauschen und lässt keine aussagekräftigen Interpretationen bezüglich beteiligter eisenhaltiger Phasen zu. Um Überlagerungen entgegenzuwirken, sollen für röntgendiffraktometrische Untersuchungen an eisenhaltigen Proben Röhren auf Basis von Cobalt verwendet werden [25].

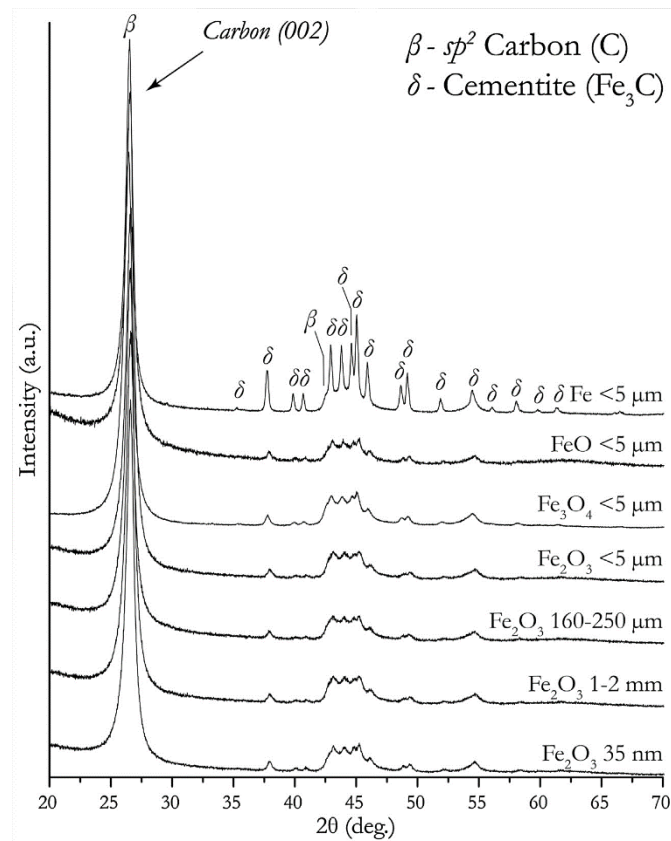


Abbildung 1.9: XRD-Diffraktogramme nach der Auslagerung von Fe_2O_3 mit unterschiedlicher Korngröße in einer Atmosphäre bestehend aus 71 % CO , 3 % CO_2 , 11 % H_2 und 15 % N_2 [6].

1.3 Prüfverfahren für die CO-Beständigkeit

Die CO-Beständigkeit bezieht sich auf die Widerstandsfähigkeit von Werkstoffen oder Systemen gegenüber Kohlenmonoxid (CO). In diesem Fall müssen Struktur und Funktion der feuerfesten Werkstoffe in einer CO -Atmosphäre ohne Schaden aufrechterhalten werden.

Die gängigen CO-Tests gemäß ASTM C 288 äquivalent zu DIN EN ISO 12676 beruhen auf vorgewählten Versuchsparametern (500 ± 10 °C, Prüfung unter CO -Atmosphäre mit mindestens 95 Ma.-% CO für 200 Stunden), die über die Versuchsdauer aufrecht zu halten sind. Als Vorgabe für Prüfapparaturen dient folgende Abbildung 1.10:

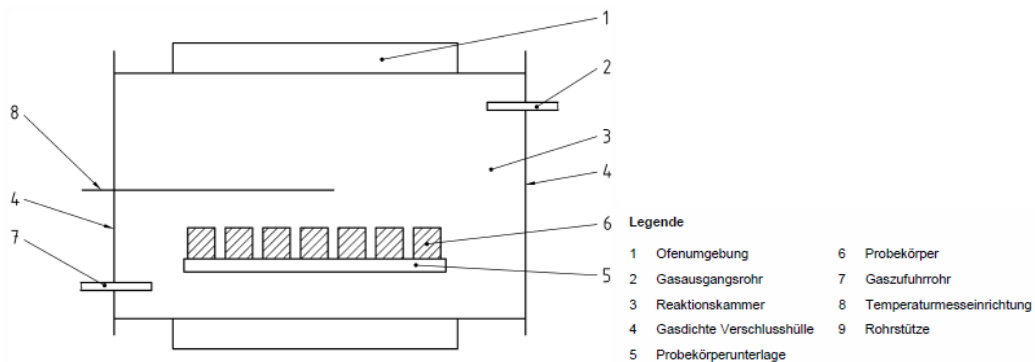


Abbildung 1.10: Beispiel für eine Prüfapparatur, Auszug aus DIN EN ISO 12676 (nicht maßstabsgerechte, schematische Darstellung).

Eine übliche Vorgehensweise ist, 15 Prüfkörper auf zwei Ebenen in eine Prüfapparatur einzubauen. Die Norm fordert dabei einen Mindestabstand von 20 mm zwischen den Prüfkörpern. Dieser Abstand ist für eine homogene Anströmung aller Prüfkörper eher unzureichend, wie eine eigene Simulation (siehe Kapitel 5.1.1) ergeben hat, da das Reaktionsgas von einer Seite eingespeist und an der gegenüberliegenden Seite abgeführt wird. In eigenen Vorarbeiten (IGF-Vorhaben 14161 N und 15888 N) konnte nachgewiesen werden, dass die Anströmbedingungen um die Prüfkörper in der bislang normativ eingesetzten Prüfapparatur nicht homogen sind, obwohl diese Faktoren maßgeblich die Ausscheidungsrate bestimmen. Die Prüfkörper in der Nähe der Einspeisung sind einer anderen Anströmung mit anderer Strömungsgeschwindigkeit ausgesetzt als die Prüfkörper, die durch den geringen Abstand zu anderen Prüfkörpern nicht optimal angeströmt werden. Dieser Missstand ist auch durch die lange Versuchszeit nicht zu beheben. Die Ursachen hierfür liegen im Aufbau der Prüfapparatur und im ungeeigneten Prüfkörperformat.

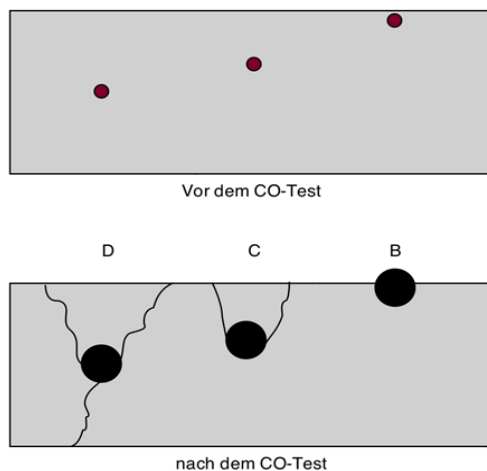


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Kohlenstoffeinlagerung. Es wird angenommen, dass über einen Reaktionszeitraum von 200 Stunden gleich große Partikel von reduzierbaren Eisenverbindungen zu ähnlich großen Kohlenstoffnestern führen. Die Kohlenstoffeinlagerung verursacht eine Zugspannung die sich durch eine kraterförmige Absprengung abbaut. Je nach Entfernung (Tiefe) des Partikels, respektive Kohlenstoffnests, von der Oberfläche entstehen so unterschiedlich große Sprengkrater. Gemäß ISO 12676 werden die Ausmaße der Absprengungen vermessen. Je tiefer ein Partikel liegt, desto größer ist der Sprengkrater und umso schlechter ist folglich die Klassifizierung.

Die Auswertung bzw. Klassifizierung der Prüfkörper nach der Prüfung erfolgen anhand optischer Aspekte, nämlich anhand der Größe der Krater, die aufgrund von Absprengungen an der Oberfläche zu erkennen sind. Eine Einteilung erfolgt in die vier Klassen „A“ bis „D“, wobei „A“ keine Veränderung des Prüfkörpers beschreibt und die Größe der Krater auf der Oberfläche von „B“ bis „D“ klassifiziert wird. Bei der Reaktion der katalytisch wirksamen, reduzierbaren Eisenverbindungen entscheidet jedoch deren Lage in den Prüfkörpern die Größe der Sprengkrater und verfälscht so die Klassifikation. Geht man von Eisenverbindungen mit gleicher Partikelgröße aus so haben eigene Untersuchungen (IGF-Vorhaben 15888 N) gezeigt, dass sich eine definierte Kohlenstoffmenge innerhalb eines festgelegten Untersuchungszeitraumes ausscheidet. Die resultierende Volumenzunahme ist also für alle Partikel mit gleicher Größenordnung identisch und übt einen in allen Fällen vergleichbaren Druck auf das umliegende Material aus. Je näher an der Oberfläche des Prüfkörpers jedoch der Partikel liegt, desto wahrscheinlicher ist eine Druckentlastung, bei der ein Krater an der Oberfläche ausgesprengt wird. Je nach Lage des reaktiven Partikels im Prüfkörper können so unterschiedlich große Abplatzungen entstehen, obwohl die Schädigung zufällig über die Lage der

Partikel der reduzierbaren Eisenverbindungen bestimmt wird. Dies führt zu Streuungen in der Klassifizierung zwischen „B“ und „D“, so dass die Ergebnisse der Prüfung nicht völlig reproduzierbar sind [8, 9].

Eine Klassifikation in vier Klassen, wie sie von ISO 12676 vorgesehen ist, erscheint auch unter dem Aspekt der fehlenden Reproduzierbarkeit wenig sinnvoll, zumal zwischen den Klassen „B“ und „C“ nur über den Durchmesser der Abplatzungen entschieden wird. Gemäß der Norm sind Prüfkörper mit „C“ zu bewerten, wenn der Kraterdurchmesser größer 1 cm ist. Die

ursprüngliche Normvorlage ASTM C 288 sieht hier 1,3 cm (0,5 Inch) vor und orientiert sich an den amerikanischen Maßeinheiten. Die Festlegung und Klassifizierung muten willkürlich an.

Die Klassifizierung erscheint auch deshalb nicht sinnvoll, da selbst mit „B“ klassifizierte Erzeugnisse nicht dauerhaft in CO-Atmosphäre einsetzbar sind. In Gegenwart von reduzierbaren Eisenverbindungen wird auch über die 200stündige Prüfdauer hinaus (und erst recht beim Einsatz der Materialien) weiter Kohlenstoff ausgeschieden. Dies wird von der Prüfsystematik nicht abgebildet. Die Prüfsystematik nach dem Stand der Technik erlaubt also keine Prognose der Lebensdauer der geprüften feuerfesten Erzeugnisse.

1.4 Grundlagen der Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) als Methode der Thermoanalytik (TA) dient zur Messung von Massenänderungen eines Probenmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur (dynamische Messung) oder der Zeit (isotherme Messung). Hierbei ermittelte Messkurven werden als Thermogramm (TG-Kurve), deren zeitliche Ableitung als Differenzthermogravimetrie (DTG) bezeichnet. Auf diese Weise können Informationen über physikalische und chemische Phänomene im Probenmaterial gesammelt werden. Hierzu gehören beispielsweise die thermische Zersetzung, Oxidations- oder Reduktionsvorgänge, Phasenübergänge sowie Absorption und Desorption. Die wichtigsten Bestandteile einer thermogravimetrischen Einheit sind Ofen samt Steuerung zur Regelung der gewünschten Temperatur, Waage mit ausreichender Auflösung und Ablesbarkeit sowie Einrichtungen zur gezielten Herstellung der geforderten Ofenatmosphäre und zur Aufzeichnung der Messsignale.

Bei thermogravimetrischen Messungen gibt es eine Vielzahl an möglichen Störeinflüssen, die abseits von probenspezifischen Massenänderungen eine scheinbare Massenänderung hervorrufen. Unter atmosphärischen Druckbedingungen können folgende physikalische Phänomene und technologische Parameter einen Einfluss auf die aufgezeichneten Messkurven haben [26] [27]:

- Scheinbare Massenzunahme durch verringerten Auftrieb der Probe und des Probenhalters infolge von Wärmebehandlung
- Scheinbare Massenänderungen durch auftretende Reibungskräfte an Probe und Probenhalter infolge von Gasströmung
- Unkontrollierte Konvektionsströme in Abhängigkeit von der Aufheizrate des Ofens
- Entstehende Temperaturgradienten in der Probe durch hohe Aufheizraten oder scheinbarer Temperaturnachlauf durch zu geringe Aufheizraten
- Zeitliche Verzerrung der beobachteten Phänomene durch erschwerte Gasdiffusion als Resultat einer differierenden Packungsdichte von Pulverproben
- Verschlechterung des Stofftransports in Probennähe durch geringe Strömungsgeschwindigkeiten oder Verschlechterung des Wägesignals (Drifts, Grundrauschen, etc.) als Folge von zu hohen Gasvolumenströmen

Um die innerhalb eines Versuchsaufbaus auftretenden Einflüsse von den tatsächlich durch das Probenmaterial bedingten Massenänderungen separieren zu können, ist die Erstellung von Blindkurven notwendig. Im Rahmen von Blindmessungen wird auf Inertproben zurückgegriffen, die unter den gewünschten Versuchsbedingungen keine Reaktionen aufweisen.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die aktuell verwendete normierte Prüfmethodik zur Beurteilung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe stellt nicht ausreichende Aussagen bereit, die Feuerfesthersteller in die Lage versetzen, die CO-Beständigkeit ihrer Produkte zu verbessern.

Die Aussagekraft des bestehenden normierten Prüfverfahrens ist aufgrund seiner schlechten Reproduzierbarkeit unzureichend und stützt sich nicht auf objektive Auswertungskriterien, sondern auf subjektive visuelle Bewertungen. Dies führt typischerweise zu unterschiedlichen Klassifizierungen für Prüfkörper aus einer Charge, da große Abplatzer (d.h. erhebliche Beschädigungen durch CO) unmittelbar neben einem völlig intakten keramischen Gefüge zu finden sind. Die fehlende Aussagekraft hindert Feuerfesthersteller an der gezielten Entwicklung CO-beständiger Materialien, was letztlich zum Einsatz ungeeigneter Bauteile und damit zu Stillstandzeiten, notwendigen Reparaturmaßnahmen und daraus resultierenden erheblichen Kosten führen kann.

In der Zukunft wird sich der Bedarf an einer zuverlässigen Prüfmethodik aufgrund der zunehmenden Knappheit und des steigenden Preises hochwertiger Rohstoffe noch deutlich erhöhen. Das Problem ist, dass keine quantitative Prüfmethodik zur Beurteilung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe existiert, die Feuerfesthersteller in die Lage versetzt, gezielt CO-beständige Werkstoffe zu entwickeln.

3 Zielsetzung

Um also die notwendige quantitative Prüfmethodik zur Beurteilung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe zu entwickeln verfolgte das Forschungsvorhaben folgende Ziele:

1. Ziel: Entwicklung einer neuen Prüfmethodik, die aussagekräftige und zuverlässige Untersuchungsergebnisse auf Basis quantitativer Daten produziert. Der Lösungsansatz war, die durch die Kohlenstoffabscheidung in CO-haltiger Atmosphäre verursachte, zeitabhängige Massenzunahme in-situ mittels Thermogravimetrie zu ermitteln.

2. Ziel: Die Prüfung der CO-Beständigkeit nach Norm ist neben einer unzureichenden Aussagekraft ebenfalls mit einer erheblichen Prüfzeit von 200 h verbunden. Um die Akzeptanz der neuen Prüfmethodik zu erhöhen sollte die Prüfzeit daher signifikant verringert werden. Dies verringert ebenfalls den Bedarf an Energie und Gas und trägt somit zur Energie- und Ressourceneffizienz bei.

3. Ziel: Die aktuelle Klassifizierung der Werkstoffe auf Basis der visuellen Merkmale nach Auslagerung in CO-Atmosphäre gibt keine wirkliche Aussage über die Eignung der Materialien für die Anwendung in Prozessen mit CO-haltiger Atmosphäre. Daher sollte die Unterteilung der Werkstoffe in 4 Klassen nach bestehender Norm durch eine Prognose der Beständigkeit bzw. der Lebensdauer in CO-Atmosphäre ersetzt werden. Basis hierfür stellt die Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung innerhalb der ersten Prüfstunden dar, auf deren Grundlage der weitere Verlauf der Kohlenstoffabscheidung mittels geeigneter Fit-Funktionen postuliert werden sollte. Durch die Ermittlung dieser Fit-Funktionen und einer für die feuerfesten Werkstoffe kritischen Kohlenstoffabscheidungsmenge - die zur Zerstörung des Werkstoffs führt - sollte die Lebensdauer der Werkstoffe prognostiziert werden.

Durch die Bereitstellung einer auf quantitativen Daten basierenden Prüfmethodik zur Beurteilung der CO-Beständigkeit feuerfester Werkstoffe (1. Ziel) und die signifikante Verkürzung der Prüfdauer, bis aussagekräftige Ergebnisse vorliegen (2. Ziel), sollten erstmals verlässliche Daten zur Eignung feuerfester Werkstoffe für die Anwendung in Prozessen mit CO-Atmosphäre zur Verfügung gestellt werden. Mit Hilfe einer neuen Klassifizierung in Form einer Lebensdauerprognose (3. Ziel) sollte es Feuerfestherstellern ermöglicht werden, zukünftig gezielt CO-beständige Feuerfestmaterialien zu entwickeln.

4 Lösungsweg und Forschungsstrategie

In der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (FGF, FE 1) wurde ein Konzept für den Aufbau eines CO-Prüfstands mit thermogravimetrischer Messeinheit entwickelt. Die Auslegung der Reaktionskammer und die ideale Anzahl und Geometrie der Prüfkörper ergab sich aus strömungsmechanischen Simulationen. Entsprechend den Erkenntnissen aus der Literatur ist der Einfluss der gleichmäßigen Anströmung der Prüfkörper entscheidend, um aussagekräftige und reproduzierbare Daten zur Abscheidung von Kohlenstoff im feuerfesten Gefüge zu erhalten [15]. Aus diesem Grund lag das Hauptaugenmerk aller strömungstechnischen Simulationen auf einer homogenen und gleichmäßigen Anströmung der gesamten Prüfkörperoberfläche. Ein CO-Prüfstand wurde aufgebaut, der unter dem Gesichtspunkt der Sicherheit in ein gasdichtes Metallgehäuse integriert wurde. Damit wird der Austritt von Kohlenstoffmonoxid, aber auch das Eindringen von Falschlufte unterbunden. Im Anschluss wurde der CO-Prüfstand hinsichtlich der Plausibilität der thermogravimetrischen Messergebnisse verifiziert.

Hierfür und für weitere Untersuchungen im FuE-Vorhaben wurde von der Hochschule Koblenz (HSK, FE 2) ein Basis-Modellversatz aus Feuerbeton entwickelt, der gezielt mit unterschiedlichen Mengen an Hämatit (Zugabemengen von 0,1 und 0,5 Ma.-%) verunreinigt wurde. Dieser Basis-Modellversatz wurde in Form eines PCE-verflüssigten Feuerbetons auf Basis von Tabulartonerde mit einer maximalen Korngröße von 3 mm entwickelt. Aus den gezielt mit Hämatit verunreinigten Materialien wurden zylindrische Prüfkörper für die Auslagerung im neuen CO-Prüfstand hergestellt. Zur Sicherstellung der gleichbleibenden Materialeigenschaften und damit zum Ausschluss von unerwünschten Quereinflüssen auf das Verhalten der Materialien während der Prüfung im CO-Prüfstand, wurde das Abbindeverhalten der hergestellten Materialien umfassend charakterisiert und dokumentiert.

Die Prüfkörper wurden über definierte Zeiträume und bei einem konstanten CO-Durchfluss im neuen CO-Prüfstand ausgelagert und die zeitabhängige Massenänderung thermogravimetrisch erfasst. Anhand der Ergebnisse wurde die Reproduzierbarkeit der thermogravimetrischen Messungen im neuen CO-Prüfstand ermittelt. Auch wurde reines Hämatit-Pulver im CO-Prüfstand ausgelagert und im Anschluss daran röntgenografisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht, um den korrekten angestrebten Reaktionsmechanismus durch Verifizierung der beteiligten Reaktionsprodukte und der entstehenden Kohlenstoffmorphologien zu bestätigen. Zur Ermittlung von für Thermogravimetrie typischen Massenänderungen infolge physikalischer Effekte durch Temperaturänderung (Auftriebskräfte, Dichteänderung der Atmosphäre, Konvektionsströme) wurden zusätzliche Untersuchungen mit Inertproben, bestehend aus tabulartonerdehaltigem Feuerbeton ohne eingebrachte Verunreinigung, durchgeführt (Blindkurven). Damit wurde einer möglichen Verfälschung Messergebnisse durch scheinbare Massenänderungen, die nicht auf eine Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen sind, vorgebeugt (FGF).

Anschließende Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kohlenstoffabscheidung hatten das Ziel, ein mögliches Maximum der Kohlenstoffabscheidung bei einer spezifischen Strömungsgeschwindigkeit zu ermitteln. Dies sollte zu einer potenziellen Verkürzung der notwendigen Prüfdauer durch schnellstmögliche Zerstörung des Materials beitragen. Hierzu wurde die CO-Durchflussrate als relatives Maß für die Strömungsgeschwindigkeit des Gases variiert und die zeitabhängige Massenänderung für drei Materialien mit unterschiedlichen Hämatit-Mengen untersucht (FGF). Um einen möglichen Einfluss unterschiedlicher CO-Durchflussraten auf die entstehende Morphologie des abgeschiedenen Kohlenstoffs zu untersuchen, wurden alle im CO-Prüfstand ausgelagerten Prüfkörper nach den Versuchen umfassend rasterelektronenmikroskopisch untersucht (HSK).

Zur Erstellung eines geeigneten, auf quantifizierbaren Daten basierenden Klassifikationssystems sollte die Lebensdauer der feuerfesten Werkstoffe durch Ermittlung einer allgemeingültigen maximalen Kohlenstoffabscheidungsmenge, welche unweigerlich zur Zerstörung des Gefüges führt, prognostiziert werden. Hierzu wurden Auslagerungsversuche im neuen CO-Prüfstand mit Materialien durchgeführt, die sich sowohl durch verschiedene Mengen an eingebrachtem Hämatit als auch durch unterschiedliche Anmachwassergehalte auszeichneten, was letztendlich zu einer Veränderung der offenen Porosität des Materials führte. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die maximale Kohlenstoffabscheidungsmenge tatsächlich allgemeingültig ist und sich nicht nur auf eine kleine Auswahl an Materialien mit marginalen Unterschieden hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften und ihrer Zusammensetzung bezieht.

5 Methodik und verwendete Materialien

5.1 Entwicklung eines CO-Prüfstands zur Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung

Die Arbeiten zur Entwicklung des CO-Prüfstands gliedern sich in zwei Teilabschnitte: Zuerst erfolgten thermodynamische Strömungssimulationen zur Evaluation einer geeigneten Anzahl an Prüfkörpern, ihrer Geometrie und der Geometrie der Reaktionskammer des CO-Prüfstands. Im Anschluss daran erfolgte der Aufbau des CO-Prüfstands auf Basis dieser Erkenntnisse sowie die iterative Optimierung des Prüfstands. Der entwickelte CO-Prüfstand wurde nach Fertigstellung verifiziert indem Blindmessungen mit Inertmaterial (zur Ermittlung scheinbarer Massenänderungen, die nicht auf Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen sind) und Auslagerungsversuche an reinem Hämatit-Pulver (zur Bestätigung des angestrebten Reaktionsmechanismus) durchgeführt wurden.

5.1.1 Thermodynamische Strömungssimulationen

Zur Ermittlung einer geeigneten Prüfkörpergeometrie wurden zunächst quadratische und zylindrische Geometrien untersucht. In Abbildung 5.1 ist zu erkennen, dass es bei der Anströmung von quadratischen Geometrien zu differierenden Strömungsgeschwindigkeiten entlang der Oberfläche des Quaders kommt. Diese Differenzen der Strömungsgeschwindigkeit sind bei der Anströmung von zylindrischen Körpern nur in geringem Ausmaß zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass die Verwendung zylindrischer Prüfkörper zu einer deutlichen Steigerung der Reproduzierbarkeit der Strömungsbedingungen am Prüfkörper infolge von homogener und gleichmäßiger Anströmung entlang der Prüfkörperoberfläche führt.

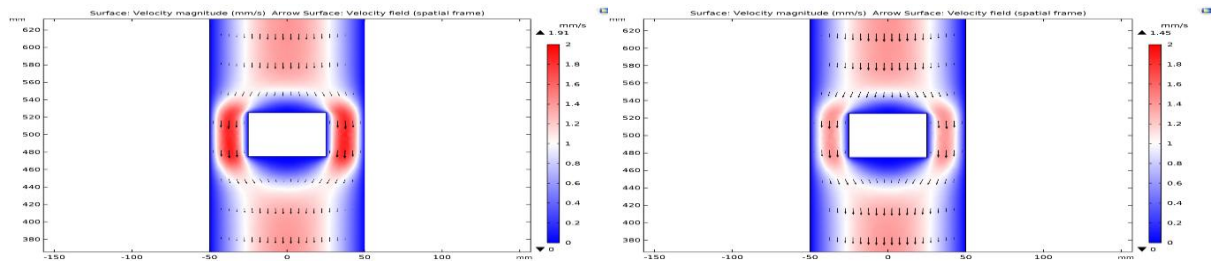


Abbildung 5.1: Thermodynamische Strömungssimulationen mit COMSOL Multiphysics zur Ermittlung einer allgemein geeigneten Prüfkörpergeometrie für die Anströmung von Gasen; Links: Strömungssimulation an einem quadratischen Prüfkörper. Es wird deutlich, dass es bei der Anströmung des Körpers entlang der Oberfläche zu differierenden Strömungsgeschwindigkeiten (farblicher Unterschied entsprechend der Geschwindigkeitsskala) kommt; Rechts: Strömungssimulation an einem zylindrischen Prüfkörper. Es lässt sich eine deutlich geringere Abweichung der Strömungsgeschwindigkeit entlang der Oberfläche des Zylinders erkennen. Dies deutet auf eine homogene Anströmung entlang der Oberfläche hin.

Um eine geeignete Reaktionskammergeometrie sowie die ideale Anzahl an Prüfkörpern innerhalb der Reaktionskammer zu bestimmen, wurden Strömungssimulationen mit COMSOL Multiphysics© durchgeführt. Da sich Zylinder aufgrund der gleichmäßigen Anströmbedingungen aus den vorangehenden Simulationen als geeignet erwiesen, wurde die Reaktionskammergeometrie im Sinne der Konsistenz von Formfaktor und der damit verbundenen Strömungsverhältnisse ebenfalls als Zylinder ausgelegt. Abbildung 5.2 zeigt die strömungstechnische Simulation einer zylindrischen Reaktionskammer mit vier gleichzeitig von Gas angeströmten Zylindern sowie mit einem von Gas angeströmten Zylinder. Hierbei wurde ersichtlich, dass die vier Zylinder nicht homogen angeströmt werden und es gerade in den Zwischenräumen und der Reaktorkammermitte zu Verwirbelungen durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten kommt. Eine reproduzierbare und gleichmäßige Anströmung aller vier Proben ist hierdurch nicht möglich, womit die gleichzeitige Untersuchung von vier Proben innerhalb der Reaktionskammer nicht in Betracht gezogen wurde.

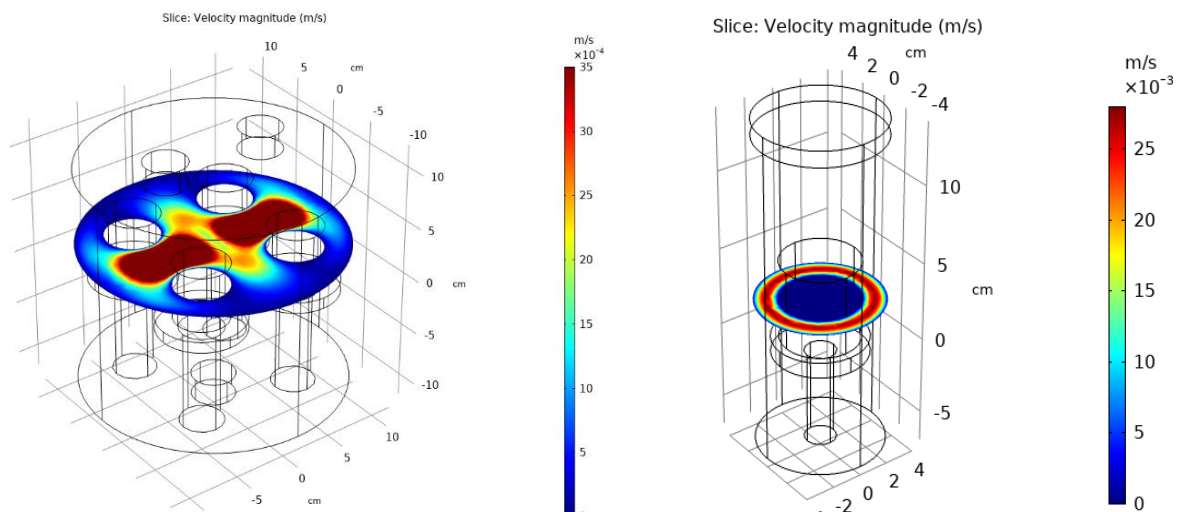


Abbildung 5.2: Thermodynamische Strömungssimulationen mit COMSOL-Multiphysics© zur Ermittlung einer geeigneten Reaktionskammergeometrie und der optimalen Anzahl an Prüfkörpern innerhalb der Reaktionskammer für die Auslegung des Versuchsaufbaus.

Die Simulation mit nur einem angeströmten Zylinder zeigte hingegen eine homogene und gleichmäßige Anströmung der gesamten Oberfläche. Aufgrund der Annahme, dass die Reproduzierbarkeit und damit die Qualität des Prüfverfahrens stark mit der Homogenität der Anströmbedingungen korreliert, wurde das hierbei simulierte Szenario mit nur einer zylindrischen Probe als Grundlage für die Reaktionskammer des neuen Ofens genutzt.

5.1.2 Versuchsaufbau – CO-Prüfstand

Die für den Versuchsaufbau entworfene Reaktionskammer besteht aus einem zylindrischen Rohr mit den Maßen 101,6 mm x 1000 mm. Als Werkstoff für das Rohr wurde 4 mm starker Permodur 4841, ein nichtrostender austenitischer Stahl der Zusammensetzung X15CrNiSi25-21 mit einem Anwendungsbereich bis 1120 °C ausgewählt. Diese Chrom-Nickel-Stahl-Legierung zeichnet sich durch eine gute Beständigkeit gegen Oxidation und gute Festigkeits-eigenschaften bei hohen Temperaturen aus. An Ober- und Unterseite des Rohres und damit der Reaktionskammer befindet sich jeweils eine Stahlplatte, um die Gasdichtigkeit der Reaktionskammer zu gewährleisten und das Eindringen von Falschluf zu unterbinden. In der Platte am oberen Ende der Reaktionskammer sind Öffnungen für die Gaseinspeisung in Form von Kupferleitungen eingelassen. In der unteren Platte ist eine Öffnung für ein Korundrohr mit einem Durchmesser von 10 mm eingelassen, welches als Probenhalter für die thermogravimetrischen Messungen dient und direkt mit der Präzisionswaage im unteren Teil des Ofengehäuses verbunden ist. An der Platte am oberen Ende der Reaktionskammer ist ein Zwischenrohr aus Stahl angebracht, um CO-Gas aus der Reaktionskammer abzuführen.

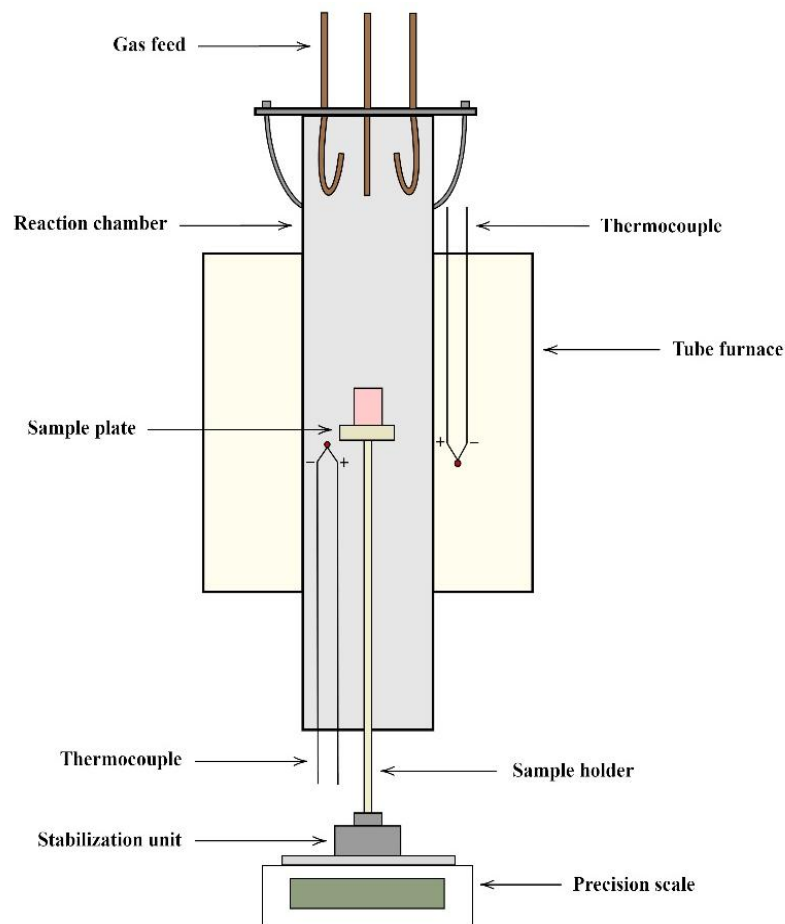


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Prüfstands zur in situ Ermittlung der zeitabhängigen Kohlenstoffabscheidung in feuerfesten Werkstoffen in CO-haltiger Atmosphäre.

Während die Reaktionskammer nach Erreichen einer Ofeninnentemperatur von 500 °C und einer anschließenden Haltezeit von einer Stunde mit reinem Kohlenmonoxid geflutet wird, werden die außerhalb der Reaktionskammer befindlichen Heizelemente des Rohrofens mit reinem Stickstoff gespült, um unerwünschten Reaktionen und damit verbundenen Kohlenstoffabscheidungen auf der Heizelement-Oberfläche vorzubeugen. Sowohl die Zufuhr von Stickstoff als auch die des Kohlenstoffmonoxids erfolgt über Massendurchflussregler, welche

mittels einer SPS-Ofensteuerung geregelt werden. Um die Massenzunahme während des Versuchsablaufs zu messen, kommt eine Präzisionswaage der Firma Mettler Toledo (New Classic MF, Modell: MS4002S) mit einem Wägesystem auf Basis von Dehnungsmessstreifen, einem maximalen Wägebereich von 4200 g und einer Ablesbarkeit [d] von 0,01 g zum Einsatz. Die Weiterleitung der Messdaten der Gewichtsänderung erfolgt über ein serielles Nullmodemkabel, welches als Verbindung zwischen Waage und COM-Port-Schnittstelle der zentralen Recheneinheit fungiert.

Parallel dazu wird die Erfassung der Temperatur im Rahmen der thermogravimetrischen Messung durch Thermoelemente des Typs K auf Nickel Chrom/Nickel-Basis realisiert. Diese sind für einen Temperaturbereich von -40 °C bis 750 °C ausgelegt und sind durch einen Thermoelement-USB-Konverter der Firma Omega Engineering Inc. mit den COM-Port-Schnittstellen der zentralen Recheneinheit des Versuchsaufbaus verbunden.



Abbildung 5.4: Entwickelter Prüfstand zur in situ-Ermittlung der Kohlenstoffabscheidungsmenge (links: geöffnet zum Ein- und Ausbau des Probenmaterials; rechts: geschlossener Aufbau zum sicheren Betrieb der Prüfanlage).

Im Ofeninneren wurde ein Gasdruckregelventil installiert, das für gleichmäßige Druckverhältnisse im Laufe der Versuchsdurchführung sorgt. Die Regelung des Drucks erfolgt hierbei mit Hilfe einer Stauscheibe. Um die Druckverhältnisse überprüfen zu können, wurde hierzu ein Gasdrucksensor implementiert, der mit einem analogen Eingang der verwendeten SPS-Hardware des Prüfstandes gekoppelt ist und damit eine kontinuierliche Anzeige des Gasdrucks über die gesamte Versuchsdauer ermöglicht.

Zur Gewährleistung der Sicherheit der Mitarbeitenden wird der CO-Prüfstand in einem Raum mit Sicherheitsmaßnahmen (Gaswarnanlage, Umwälzanlage) betrieben.

5.1.3 Blindmessungen zur Ermittlung unerwünschter Einflüsse auf die Messergebnisse

Abbildung 5.5 zeigt Blindkurven zur Bestimmung von Strömungs- und Auftriebseffekten innerhalb der thermogravimetrischen Untersuchungen bei der Auslagerung von Inertproben unter Versuchsbedingungen (siehe Organigramm aus Abbildung 5.11). Hierbei wurden 0,5 g reines Aluminiumoxid-Pulver und bei 540 °C thermisch vorbehandelte Feuerbeton-Zylinder (hergestellt aus dem Basis-Modellversatz, vorgestellt in Abschnitt 5.2) ohne eingebrachte eisenhaltige Phasen als Inertproben ausgelagert.

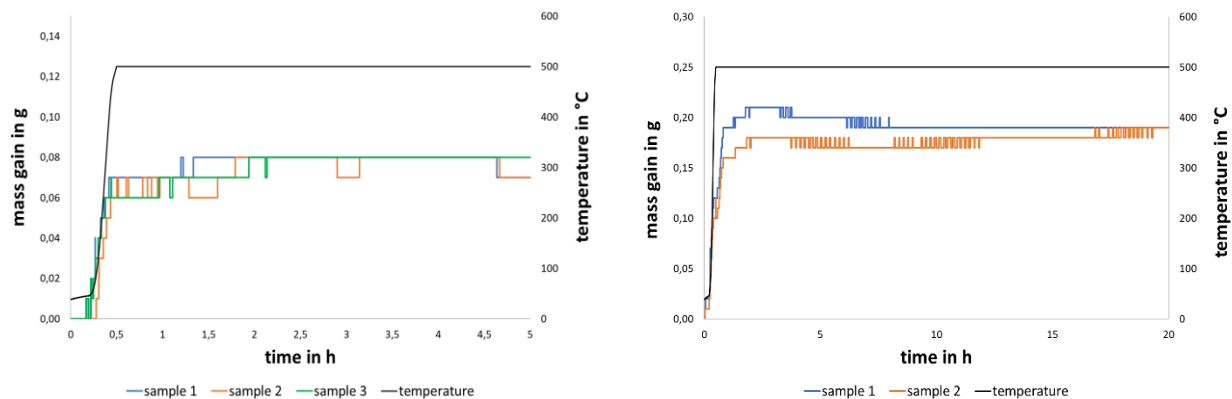


Abbildung 5.5: Blindkurven zur Ermittlung von Störeinflüssen im Rahmen der thermogravimetrischen Untersuchungen; Links: Auslagerung einer inerten Pulverprobe, bestehend aus 0,5 g hochreiner Tabulartonerde für 4 h bei einer Temperatur von 500 °C; Rechts: Auslagerung von Inertproben in Form von Feuerbeton-Zylindern ohne Zugabe von Hämatit für 20 h bei einer Temperatur von 500 °C; Bei beiden Messreihen erfolgte die Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid ab einer Temperatur von 430 °C. Bis zu dieser Temperatur wurde die Reaktionskammer mit Stickstoff gespült.

Aufgrund der vermeintlichen Massenzunahme beider Blindmessreihen (infolge physikalischer Effekte die bei thermogravimetrischen Messungen zum Tragen kommen, siehe entsprechender Abschnitt in Kapitel 1) wird die daraus resultierende Phase der scheinbaren Massenzunahme zwischen 0 und 0,5 h Versuchszeit in den nachfolgenden Ergebnissen nicht berücksichtigt. Da die Massenzunahme zwischen 0,5 und 0,8 h innerhalb der Blindmessungen an Feuerbeton-Zylindern durch bereits eingeführtes Kohlenmonoxid keiner eindeutigen Ursache zugeordnet werden kann, erfolgt die Beschreibung der nachfolgenden Ergebnisse ab einer Versuchsdauer von 0,5 h. Dies gewährleistet, dass eine potenzielle Kohlenstoffabscheidung zwischen 0,5 und 0,8 h nicht übergangen wird und Teil der ganzheitlichen Betrachtung der zeitabhängigen Massenzunahmen bleibt. Der durch die Blindkurven ermittelte Offset in Bezug auf die Massenzunahmen nach Erreichen eines konstanten Maximalwerts (der scheinbaren Massenzunahme durch physikalische Effekte im Rahmen thermogravimetrischer Messungen, die nicht auf Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen ist) wurde infolgedessen von den finalen Werten der Kohlenstoffabscheidung aller Messreihen subtrahiert. Hierbei handelt es sich allerdings um den Maximalwert der Blindkurven bei Auslagerung von reinem Al₂O₃-Pulver, da die hierbei auftretenden Massenzunahme definitiv den bereits bekannten Störeinflüssen bei thermogravimetrischen Messungen zuzuordnen ist.

5.1.4 Verifizierung des CO-Prüfstands durch Vorversuche mit reinem Hämatit-Pulver

Zur Verifizierung des entwickelten Prüfstands und des angestrebten Reaktionsmechanismus wurden Vorversuche mit reinem Hämatit-Pulver in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre durchgeführt. Da Hämatit (Fe₂O₃) als relevanteste katalytisch wirksame Eisenverbindung im

Zusammenhang mit der Boudouard-Reaktion gilt, ist sie prädestiniert, um die reverse Boudouard-Reaktion hervorzurufen und den korrekten Reaktionsmechanismus für die Hauptversuchsreihen an den entwickelten Feuerbetonen zu verifizieren. Zu diesem Zweck wurden jeweils 0,5 g Hämatit-Pulver für 4 h bei 500 °C in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre ausgelagert und die Temperatur sowie die zeitabhängige Massenänderung der Probe aufgezeichnet. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurde dieser Versuch dreimal unter identischen Randbedingungen und mit gleichen Betriebsparametern wiederholt.

Das Material wurde im Anschluss an die thermogravimetrischen Untersuchungen sowohl röntgenografisch als auch rasterelektronenmikroskopisch untersucht um die gewünschten Reaktionsprodukte im Rahmen des Reaktionsmechanismus zur Kohlenstoffabscheidung und die morphologische Ausprägung des Kohlenstoffs (Kohlenstoffnanoröhren) zu verifizieren.

5.1.4.1 Thermogravimetrische Untersuchungen an reinem Hämatit-Pulver

Abbildung 5.6 gewährt einen Überblick über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen an reinem Fe_2O_3 -Pulver bei einer Auslagerung für 4 Stunden bei 500 °C in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Bei allen drei Proben ist nach 0,5 h und damit zu Beginn der Haltezeit ein Massenverlust zu verzeichnen, der nach ca. 0,6 h zum Erliegen kommt und in eine Phase ohne sichtbare Massenänderung übergeht. Diese Phase endet nach einer Versuchszeit von 1 h mit einer erstmaligen Zunahme der zeitabhängigen Massenzunahme aller Proben innerhalb dieser Versuchsreihe. Für die ersten beiden Proben lässt sich bis zu einer Versuchsdauer von etwa 2,8 h eine kontinuierliche Steigerung der Massenzunahme beobachten, gefolgt von einer konstanten zeitabhängigen Massenzunahme bis zum Ende der Haltezeit nach 4,5 h. Probe III zeigt hierbei im Vergleich zu den ersten beiden Proben eine zeitlich verzögerte Steigerung der Massenzunahme. Der Übergang in eine konstante zeitabhängige Massenzunahme durch Abscheidung von Kohlenstoff erfolgt bei Probe III daher erst nach etwa 3,3 h und bleibt analog zu den anderen Proben dieser Versuchsreihe bis zum Ende der Haltezeit nach 4,5 h bestehen. Zum Versuchsende und der damit einhergehenden Absenkung der Temperatur sinken die zeitabhängigen Massenzunahmen aller Proben noch einmal deutlich. Trotz der bis zu diesem Zeitpunkt sehr ähnlichen zeitabhängigen Massenänderungen zeigen die Proben I und II kurz vor Versuchsende geringfügige Abweichungen eben dieser. Dadurch beträgt die finale Kohlenstoffausbeute für Probe I 1,45 g, für Probe II liegt sie bei 1,42 g. Die dritte Probe weist im Vergleich hierzu eine deutlich geringere Massenzunahme infolge der Kohlenstoffabscheidung auf und beträgt 1,28 g. Die Abweichung vom Mittelwert innerhalb dieser Vorversuchsreihe beläuft sich auf 4,98 %.

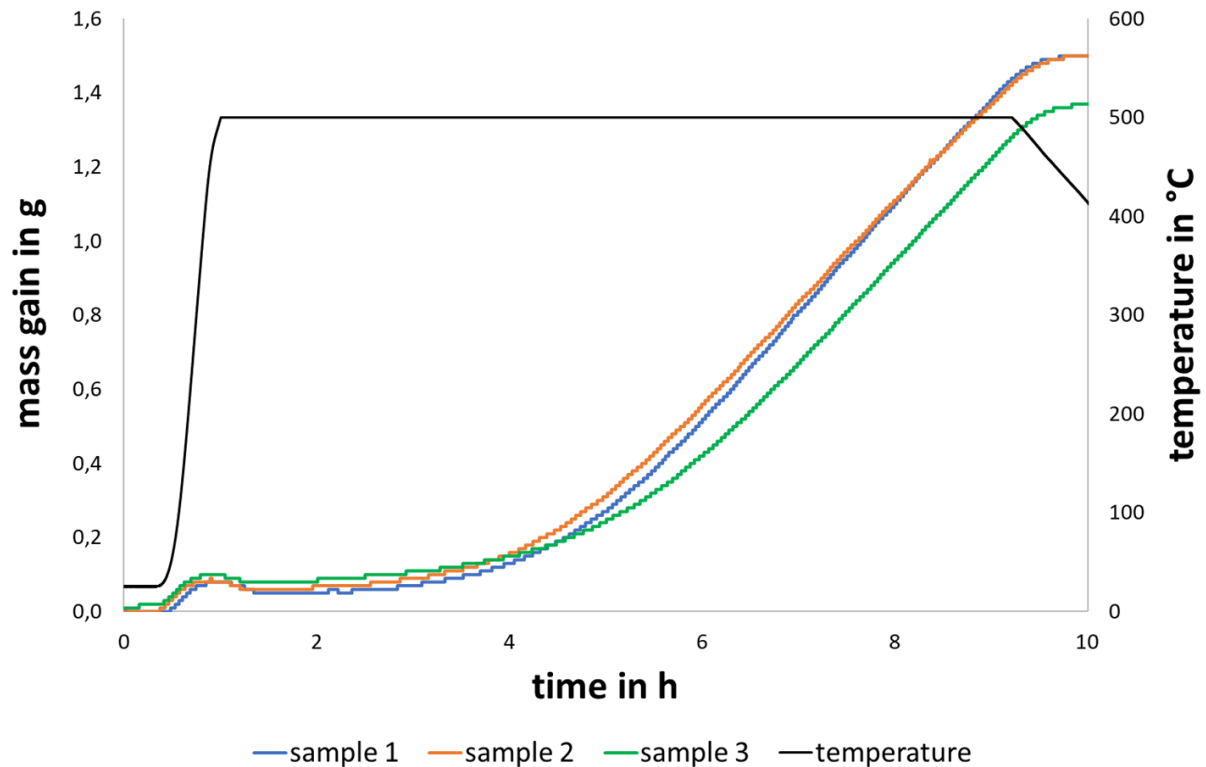


Abbildung 5.6: Vorversuchsreihe mit 0,5 g Fe_2O_3 -Pulver: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung einer Fe_2O_3 -Pulverschüttung in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die Auslagerung der Proben erfolgte für 4 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid erfolgte ab einer Temperatur von 430 °C. Bis zu dieser Temperatur wurde die Reaktionskammer mit Stickstoff geflutet.

5.1.4.2 Röntgenografische Untersuchungen an reinem Hämatit-Pulver

Für das innerhalb der Vorversuche ausgelagerte Hämatit-Pulver wurde vom Labor für Werkstoffprüfung der thyssenkrupp Steel Europe AG eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Im Rahmen der XRD-Untersuchungen zur Verifizierung des Reaktionsmechanismus konnten die beiden Phasen Zementit (Fe_3C) und Magnetit (Fe_3O_4) sicher identifiziert werden. Während sich freier Kohlenstoff in Graphit-Modifikation fast vollständig mit den Beugungssignalen des Zementits überlagert und somit röntgenografisch nicht zu identifizieren ist, lässt das Wissen um die Reaktionsprodukte jedoch die sichere Annahme zu, dass auch eine Graphitphase vorliegt. Die Anwesenheit von Wüstit (FeO) kann anhand des Röntgenspurenbereichs vermutet, jedoch nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Ferner enthält die Probe einen geringen Teil amorpher Phase. Der nachfolgenden Abbildung 5.7 ist das Diffraktogramm des in CO-Atmosphäre ausgelagerten Hämatit-Pulvers zu entnehmen.

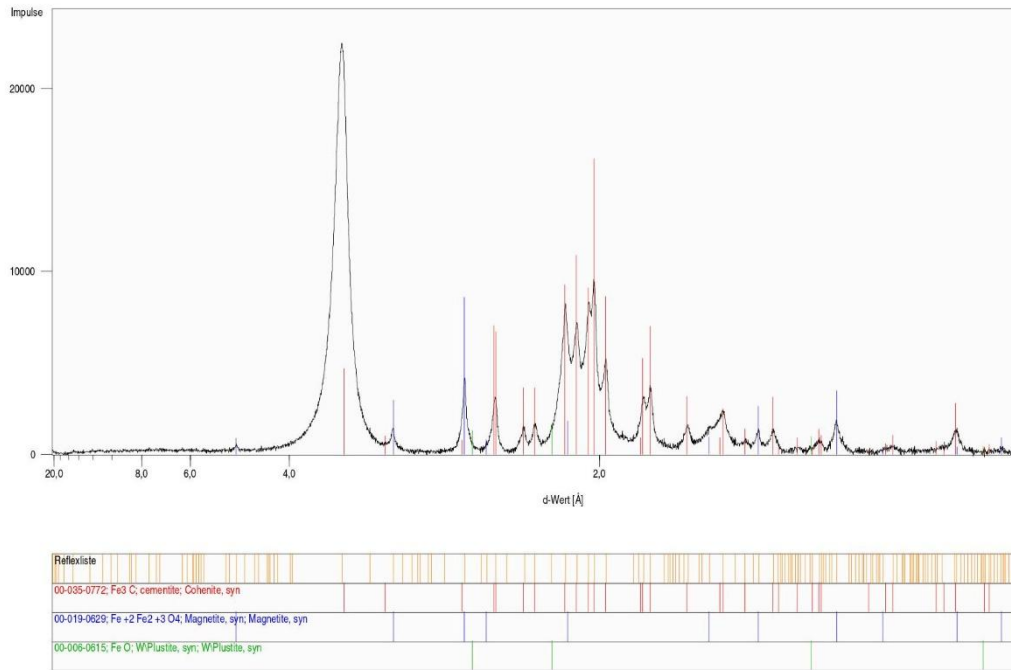


Abbildung 5.7: XRD-Diffraktogramm des reinen Fe_2O_3 -Pulvers nach vierständiger Auslagerung in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre bei 500 °C.

5.1.4.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an reinem Hämatit-Pulver

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten in dem im CO-Prüfstand ausgelagerten Hämatit-Pulver die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren in verschiedensten Längen, Durchmessern und Ausprägungen bestätigen. Abbildung (5.8) zeigt die im Rahmen der Auslagerung in CO-Atmosphäre entstandenen Kohlenstoffnanoröhren, die als charakteristische Morphologie des Kohlenstoffs im feuerfesten Gefüge in CO-haltigen Prozessen vorliegen.

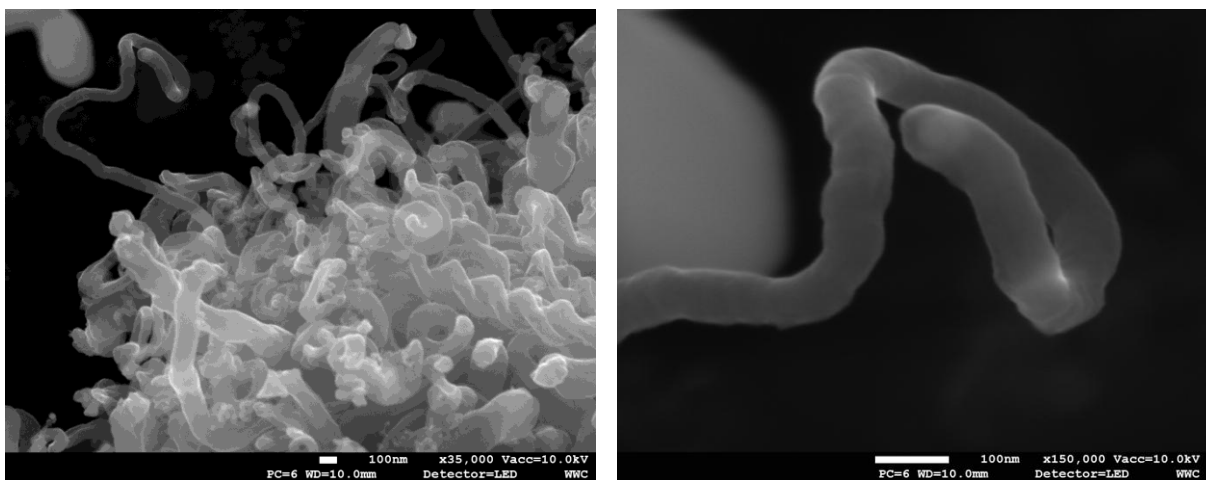


Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Fe_2O_3 -Pulver nach Auslagerung für 4 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre und bei einer Temperatur von 500 °C; links: Agglomerate von Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlicher Größe und Morphologie (35.000-fache Vergrößerung, Sekundärelektronenbild); rechts: Nahaufnahme einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre (150.000-fache Vergrößerung, Sekundärelektronenbild).

Durch die Zusammenführung der Untersuchungsergebnisse aus Thermogravimetrie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie gilt der angestrebte Reaktionsmechanismus als bestätigt, die Prüfmethode sowie die Funktionsweise des CO-Prüfstands als verifiziert und für die Untersuchungen an gezielt mit Hämatit verunreinigten Modellfeuerbetonen geeignet.

5.2 Entwicklung von Materialien zur Prüfung im CO-Prüfstand

Um eine homogene Anströmung des Prüfkörpers im neu entwickelten CO-Prüfstand zu gewährleisten, wurde für die Prüfkörper eine zylindrische Form von 50 x 50 mm gewählt (siehe Kapitel 5.1.1). Hierzu wurde ein geeigneter Feuerbeton-Basis-Modellversatz entwickelt. Basis dieses Basis-Modellversatzes bildete hochreine Tabulartonerde mit einer maximalen Korngröße von 3 mm. Hierdurch wird gewährleistet, dass keine rohstofftypischen Verunreinigungen in das Material eingebracht werden, die sich unkontrolliert auf die Kohlenstoffabscheidung auswirken könnten. Die Korngrößenverteilung der Tabulartonerde wurde so konzipiert, dass die rheologischen Eigenschaften eines freifließenden Feuerbetons gute Grundlage bieten, um mit dem Eintrag der Verunreinigung (Hämatit) nach wie vor fließfähige Feuerbetone zu generieren. Zudem wurden reaktive Tonerden in Form von CTC20 und RG4000 in das System eingebracht, um eine für industrieübliche Feuerbetone entsprechende Korngrößenverteilung zu realisieren und eine Anpassung der Mengen vorgenommen, bis eine optimale Korngrößenverteilung erreicht wurde. Die Bindung des Feuerbetons basiert auf Calciumaluminat-Zement (CAC), welcher auch bei der industriellen Versatzentwicklung von Feuerbetonen Verwendung findet. Da FS60, also ein -Verflüssiger, als bewährtes Dispergationsmittel für CAC-gebundene Feuerbetone mit hohem Tabulartonerde-Gehalt gilt, wurde dieser als Verflüssiger für den Basis-Modellversatz ausgewählt. Um eine für industrieübliche Feuerbetone entsprechende Korngrößenverteilung zu realisieren, wurden reaktive Tonerden in Form von CTC20 und RG4000 in das System eingebracht und eine Anpassung der Mengen vorgenommen, bis eine optimale Korngrößenverteilung erreicht wurde. Der im Rahmen dieser Arbeiten entwickelte Basis-Modellfeuerbeton war wie folgt zusammengesetzt:

Tabelle 5.1: Basis-Modellversatz mit Eisenoxid- und Wasservariationen.

	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Tabulartonerden	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
1,0-3,0 mm	25	25	25
0,5-1,0 mm	21	21	21
0,2-0,6 mm	11	11	11
0,0-0,2 mm	12	12	12
0,0-0,045 mm	9	9	9
CTC20	10	10	10
RG4000	7	7	7
Eisenoxid	0,1	0,25	0,5
CA-Zement	5	5	5
Polycarboxylatether	0,15	0,15	0,15
Wasser	4,5 / 5	4,5 / 5 / 5,5	4,5

Die katalytisch wirksamen Eisenoxid-Partikel zur Begünstigung der Kohlenstoffabscheidung in CO-Atmosphäre wurden in Form von Hämatit in das System eingebracht. Hierbei wurden insgesamt drei Verunreinigungsgrade (0,1 - 0,25 - 0,5 Ma.-% definiert (Abb. 5.9). Das Hämatitpulver hatte eine Reinheit von ~99,5 % und einen Partikeldurchmesser von ca. 0,03 mm.

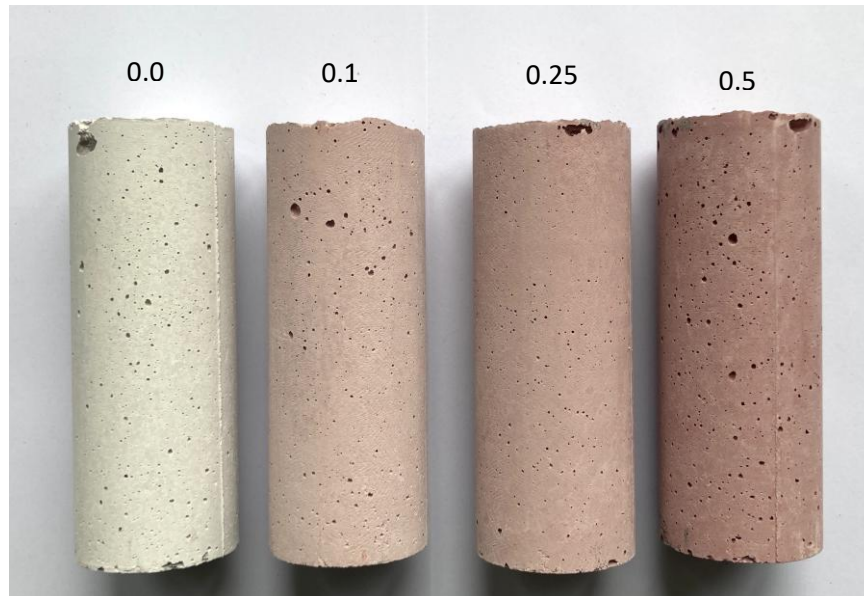


Abbildung 5.9: Modellbetone mit unterschiedlichen Eisenoxidgehalten in zylindrischer Form mit einem Durchmesser von 50 mm (Angaben in der Abbildung in Ma.-%). Die hier abgebildeten Zylinder mit einer Höhe von 100 mm werden in zwei Prüfkörper mit einer Höhe von 50 mm gesägt und im Anschluss für 24 h bei 300 °C getrocknet, um die Restfeuchte vor der Auslagerung im CO-Prüfstand komplett zu entfernen und damit unerwünschten Massenänderungen, die nicht auf die Reaktion in CO-Atmosphäre zurückzuführen sind, vorzubeugen.

5.2.1 Probenherstellung und Nachbereitung

Die Feuerbetone wurden in Chargen zu 9 kg für 1 min trocken und 3 min nach Wasserzugabe mit einem Intensivmischer (Typ R02, EIRICH) und Sternwirbler im Gleichstrom mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 250 U/min homogenisiert und für die Untersuchungen des Abbindeverhaltens eingeformt. Dies dient wie bereits angemerkt der Qualitätskontrolle der hergestellten Materialien und zur Sicherstellung gleichbleibender Materialeigenschaften. Aus diesem Grund wurde für jede im Labor hergestellte Charge der Formprozess zur Untersuchung des Abbindeverhaltens durchgeführt. Das Abbindeverhalten wurde anhand von Änderungen der Schallgeschwindigkeit in den ersten 48 h nach Abbinden, sowie der Kaltbiegezugfestigkeit und der offenen Porositätsmessung untersucht. Ziel war die Herstellung und Überprüfung einheitlicher Prüfkörper zur Gewährleistung von reproduzierbaren Messergebnissen mit dem neuen CO-Prüfstand.

Für die Kaltbiegezugfestigkeit und offene Porosität wurden jeweils 3 Riegel gemäß DIN EN ISO 1927 im Format D hergestellt. Die Prismen wurden bei 20 °C und einer relativen Feuchte von 95 % für 24 h im Klimaschrank aufbewahrt, danach ausgeformt und weitere 24 h bei gleichen Bedingungen im Klimaschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Proben bei 110 °C für 24 h im Trockenschrank getrocknet.

Die Schallgeschwindigkeit wurde alle 30 s im Bereich der Ultraschallwellen über 48 h an einer zylindrischen Form gemessen. Bei dem Verfahren wurde das in der Betonforschung etablierte Messgerät der Firma UltraTest GmbH vom Typ IP8 verwendet. Das Prinzip beruht auf der Änderung der Festigkeit des abbindenden Feuerbetons und der daraus resultierenden Änderung der Ultraschallgeschwindigkeit.

Die Zylinder für den Test der CO-Beständigkeit im neu entwickelten Ofen wurden in eine dafür angefertigte Form gegeben und gemäß ASTM C 288 äquivalent DIN EN ISO 12676 für 48 h bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % aufbewahrt, danach ausgeformt und weitere 24 h bei gleichen Bedingungen im Klimaschrank gelagert. Es folgten 24 h im Trockenschrank bei 110 °C zur Trocknung der Proben. Im Anschluss wurden diese bei 540 °C mit einer Haltedauer von 5 h getempert.

Für alle der untersuchten Werkstoffeigenschaften konnten vergleichbare Werte ermittelt und somit die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses verifiziert werden (siehe Abbildung 5.10). Damit gelten die hergestellten Materialien als geeignet für die Prüfung im CO-Prüfstand, da keine herstellungsbedingten Abweichungen der Materialeigenschaften als Störeinfluss bei thermogravimetrischen Messungen zu erwarten sind. Die erreichten Biegezugfestigkeiten betragen bei den Werkstoffen mit 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 23 MPa mit einer Standardabweichung von 1,2 MPa und bei Werkstoffen mit 0,1 Gew.-% Fe_2O_3 20 MPa mit einer Standardabweichung von 1,0 MPa.

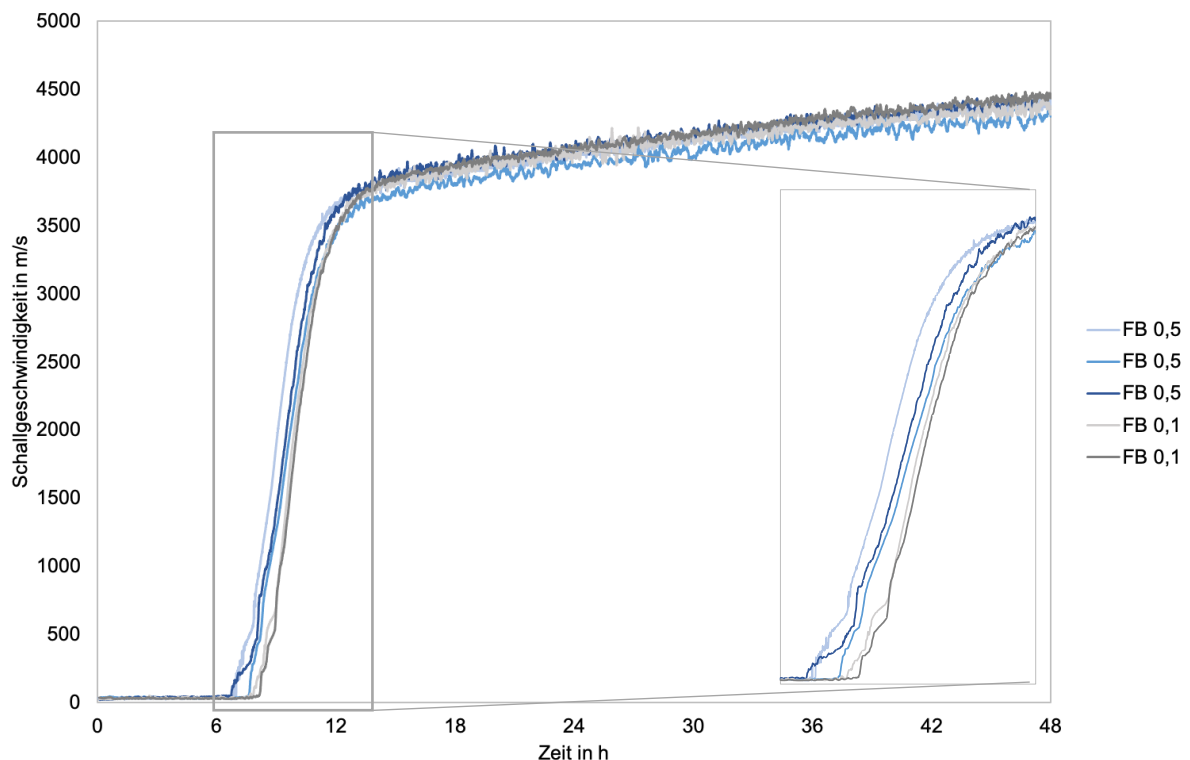


Abbildung 5.10: Schallgeschwindigkeiten der Feuerbetone (FB) mit 0,1 Gew.-% Fe_2O_3 in grau und mit 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 in blau. Die Messungen weisen eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

5.3 Versuchsdurchführung zur Prüfung ungeformter feuerfester Erzeugnisse im CO-Prüfstand

Die Herstellung von Prüfkörpern aus ungeformten feuerfesten Erzeugnissen für die Prüfung im CO-Prüfstand erfolgte entsprechend der Beschreibung in Kapitel 5.2.1. Die so hergestellten zylindrischen Prüfkörper werden vor der Auslagerung im CO-Prüfstand noch einmal für 24 h bei 300 °C getrocknet, um mögliche Restfeuchte, die sich auf die thermogravimetrische Messung der Kohlenstoffabscheidung auswirken könnte, vollständig zu entfernen.

Im Anschluss an den Trocknungsprozess erfolgt der Einbau in den CO-Prüfstand und der Start des Ofenprogramms sowie der thermogravimetrischen Messung. Abbildung 5.11 stellt den

Verlauf der Versuchsdurchführung im CO-Prüfstand dar. Über die gesamte Versuchsdauer wird hierbei Stickstoff in den Bereich der Heizelemente eingeleitet, um eine lokale Kohlenstoffabscheidung und damit verbundene Schäden an den Heizelementen zu verhindern. Im Temperaturbereich von 110 bis 500 °C während des Aufheizens wird zusätzlich Stickstoff in die Reaktionskammer eingeleitet, um vorhandene Luft innerhalb der Kammer zu verdrängen. Auf diese Weise sollen unerwünschte Oxidationsreaktionen während des Versuchs unterbunden werden. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur von 500 °C an der Probe wird zunächst 1 h unter konstanter Zufuhr von Stickstoff gehalten. Dies sorgt dafür, dass das System keinerlei scheinbaren Massenänderungen durch den Aufheizprozess mehr unterliegt und so scheinbare von tatsächlichen Massenänderungen durch Kohlenstoffabscheidung eindeutig separiert werden können. Dass nach einer Stunde ein konstanter Wert der scheinbaren Massenzunahme erreicht wird, konnte in den in Kapitel 5.1.3 vorgestellten Blindmessungen festgestellt werden. Nach der einstündigen Haltezeit wird die Zufuhr von Stickstoff unterbrochen und die Reaktionskammer wird mit Kohlenstoffmonoxid geflutet. Dieses wird mit unterschiedlichen Durchflussraten von 10 bis 60 l h⁻¹ in die Reaktionskammer eingeleitet. Der Gasfluss des Kohlenstoffmonoxids wird bis zum Erreichen einer Prüfkörpertemperatur von 430 °C in der Abkühlphase aufrechterhalten. Ist das Ofenprogramm abgeschlossen und das System unter kontinuierlicher Zufuhr von Stickstoff auf eine Temperatur von 50 °C abgekühlt, wird die Probe ausgebaut und für die nachfolgenden mikrostrukturellen Untersuchungen präpariert.

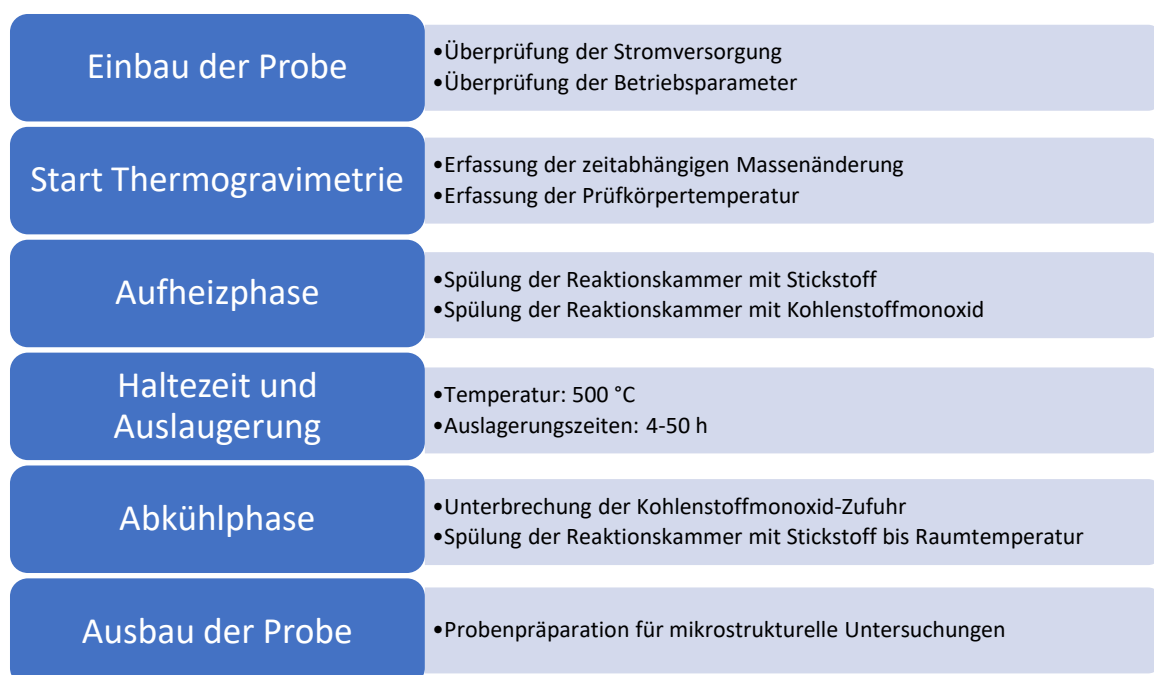


Abbildung 5.11: Organigramm zur thermogravimetrischen Prüfung von mit Fe₂O₃ dotierten Feuerbeton-Prüfkörpern in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre bei einer Temperatur von 500 °C.

Für die mikrostrukturelle Analyse der im CO-Prüfstand ausgelagerten Prüfkörper mittels der Rasterelektronenmikroskopie wurde eine Homogenisierung der mit CO behandelten Proben angestrebt. Aus diesem Grund wurden die im neuen CO-Prüfstand ausgelagerten Proben zuerst mit einer Scheibenschwingmühle für 1 min bei 1000 U/min zerkleinert.

Das so entstandene Pulver wurde anschließend auf ein Kohlenstoffpad geklebt, welches auf einem Probenhalter mit einem Durchmesser von 9 cm befestigt wurde. Es folgte eine Beschichtung von 1 nm Iridium, was die Aufladung der Proben im Rasterelektronenmikroskop

verringert. Es wurde ein JEOL JSM 7200 F Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) für die mikroskopischen Analysen der Kohlenstoffabscheidungen verwendet. Für die Abbildung der Morphologie und Analyse der Kohlenstoffnanoröhren wurde der Sekundärelektronendetektor verwendet. Die Darstellung und Untersuchung der Eisenoxidpartikel als Katalysator für die Kohlenstoffablagerung fand mittels Rückstreuelektronendetektor statt, da Elemente mit höherer Kernladungszahl heller erscheinen und dadurch das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren untersucht werden konnte. Es wurden Vergrößerungen bis zu 200.000x genutzt, um die teilweise sehr feinen (Durchmesser von >10 nm) Kohlenstoffnanoröhren zu analysieren.

6 Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der Untersuchungen an den gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.2 entwickelten Modellwerkstoffe vor. Diese umfassen sowohl die thermogravimetrischen Untersuchungen im neu entwickelten CO-Prüfstand als auch die mikrostrukturellen Untersuchungen der im CO-Prüfstand ausgelagerten Prüfkörper. Es erfolgt eine Unterteilung in Untersuchungen zur Eignung des CO-Prüfstands im Sinne der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zur potenziellen Verkürzung der Prüfdauer und zur Ermittlung einer potenziellen kritischen Kohlenstoffabscheidungsmenge zur Prognostizierung der Lebensdauer feuerfester Erzeugnisse in CO-Atmosphäre. Aufgrund gewonnener Erkenntnisse aus den Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurden zusätzliche Untersuchungen zum möglichen Einfluss der Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung durchgeführt und die Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt. Zuletzt werden Untersuchungsergebnisse zur Prüfung von Pulverschüttungen im CO-Prüfstand gezeigt, die im ergänzend auf Wunsch des „Projektbegleitenden Ausschusses“ durchgeführt wurden.

6.1 Reproduzierbarkeitsmessungen am neuen CO-Prüfstand

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem CO-Prüfstand und damit zur Evaluation der Eignung der Prüfmethodik wurden Untersuchungen an zwei Materialien mit unterschiedlichem Hämatit-Gehalt (0,1 und 0,5 Ma.-%) durchgeführt. Die Materialien wurden hierbei für je 4, 8 und 20 h im CO-Prüfstand ausgelagert und die zeitabhängige Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung erfasst. Die drei Auslagerungszeiten und beide Verunreinigungsgrade (niedrig und hoch) wurden ausgewählt, um die Mikrostruktur des Materials und entstehende Kohlenstoff-Strukturen in Abhängigkeit der Verweilzeit in CO-Atmosphäre und des Verunreinigungsgrades untersuchen zu können. Im Anschluss an die thermogravimetrischen Untersuchungen im CO-Prüfstand wurden die Prüfkörper mikrostrukturell mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie auf die morphologische Ausprägung des Kohlenstoffs untersucht und die entstehenden Strukturen charakterisiert.

Bei der mikroskopischen Analyse der Reproduzierbarkeitsmessungen der Modellfeuerbetone wurden bei der Ergebnisdarstellung alle Auslagerungszeiten von 4, 8 und 20 h beschrieben um eine Einschätzung der Methode für qualitative und quantitative Aussagen der morphologischen Ausprägung der Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Verweildauer in CO-Atmosphäre zu verifizieren.

6.1.1 Reproduzierbarkeitsmessungen an Modellfeuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,5 Ma.-% (Versuchsreihe FB_0.5H)

Abbildung 6.1 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen von Feuerbeton-Zylindern mit 0,5 Ma.-% Hämatit und einer Auslagerungszeit von 20 h in CO-Atmosphäre. Die Einwaage der in dieser Messreihe verwendeten Prüfkörper ergab für Probe I vor der Untersuchung eine Masse von $m = 293,28$ g, für Probe II eine Masse von $m = 290,81$ g und für Probe III eine Masse von $m = 294,00$ g. Während bei den Proben I und III während der Untersuchung zu Beginn der Haltezeit eine moderate Massenzunahme zu verzeichnen ist, weist die zweite Probe mit Beginn der Haltezeit einen Massenverlust auf, der nach 0,6 h zum Erliegen kommt. Auf diesen Massenverlust folgt eine kurze Phase ohne sichtbare Massenänderung bis zu einer Versuchsdauer von etwa 0,65 h, gefolgt von einer moderaten Massenzunahme. Die Proben I und III zeigen ab einer Versuchszeit von 0,6 h bereits eine deutliche Zunahme der zeitabhängigen Massenzunahme, wohingegen diese bei Probe II erst nach 0,7 h eine signifikante Erhöhung aufweist. Trotz der bis zu diesem Zeitpunkt differierenden zeitabhängigen Massenzunahmen, lässt sich bei allen drei Proben eine deutliche Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme nach etwa 1,2 h beobachten. Im weiteren Verlauf der Versuchsdurchführung ist eine Annäherung der zeitabhängigen Massenzunahmen der ersten beiden Proben zu verzeichnen, bis sich nach einer Versuchsdauer von 8 h eine identische zeitabhängige Massenzunahme beider Proben einstellt. Probe III zeigt hierbei im Vergleich eine allgemein höhere zeitabhängige Massenzunahme als die beiden zum Vergleich stehenden Proben. Für alle drei Proben lässt sich die zeitabhängige Massenänderung nach 8 h zunächst als konstant bezeichnen, bis sich nach 14 h eine Steigerung der zeitabhängigen Massenzunahme aller Proben dieser Versuchsreihe feststellen lässt. Diese Erhöhung der zeitabhängigen Massenzunahme aller beteiligten Proben ist von kontinuierlicher Natur und besteht bis zum Ende der Haltezeit nach 20 h fort. Nach einer Versuchsdauer von 17 h wird ersichtlich, dass Probe I innerhalb der letzten 3 h der Haltezeit einen höheren Anstieg der zeitabhängigen Massenzunahme aufweist und die zeitabhängigen Massenzunahmen der ersten beiden Proben zum Versuchsende deutliche Differenzen aufweisen. Als Resultat dieser Differenz ist die finale Kohlenstoffausbeute für Probe II mit 2,97 g deutlich geringer als die von Probe I mit 3,05 g. Im Vergleich hierzu verzeichnet Probe III mit 3,18 g die höchste Massenzunahme im Rahmen dieser Versuchsreihe. Zum Ende der Haltezeit und der damit verbundenen Temperatursenkung ist eine deutliche Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme zu beobachten. Bei allen drei Prüfkörpern zeigte sich nach Versuchsende eine fortgeschrittene Rissbildung an der Oberfläche und im Gefüge. Fotografische Aufnahmen dieser Prüfkörper nach Auslagerung sind in Kapitel 7.3 (Abbildung 7.1) zu finden. Die Mittelwertabweichung der ermittelten Massenzunahmen liegt für diese Versuchsreihe bei 2,46 %.

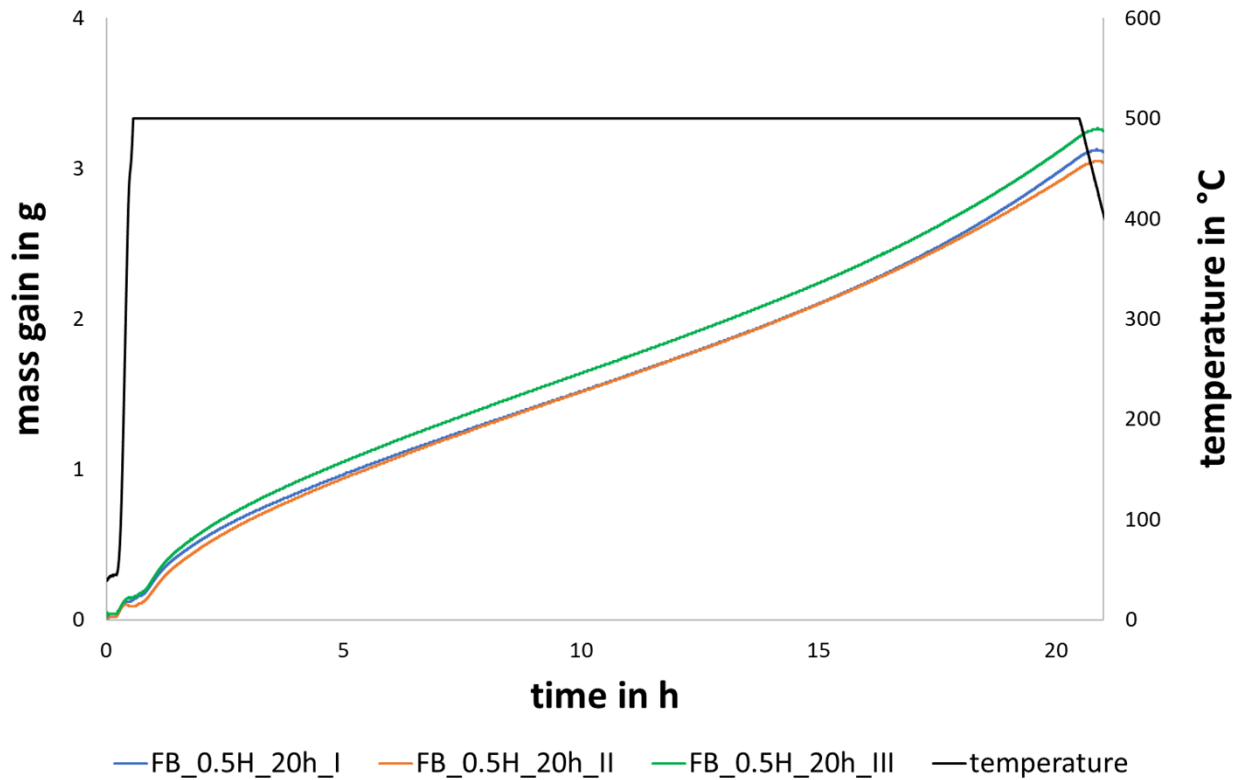


Abbildung 6.1: Versuchsreihe FB_0.5H_20h: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,5-Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die Auslagerung der Prüfkörper erfolgte für 20 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid erfolgte ab einer Temperatur von 430 °C. Bis zu dieser Temperatur wurde die Reaktionskammer mit Stickstoff geflutet.

In der nachfolgenden Tabelle sind die finalen Massenänderungen durch Kohlenstoffabscheidung und die resultierenden Mittelwertabweichungen für alle Messreihen mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Übersicht der ermittelten Massenänderungen von im CO-Prüfstand ausgelagerten Prüfkörpern (0,5 Ma.-% Hämatit) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und des Hämatit-Gehalts. Auf Basis dieser finalen Massenänderungen wurde die entsprechende Mittelwertabweichung in % ermittelt.

Auslagerungszeit	Probenbezeichnung	Massenzunahme nach Versuchsende	Mittelwertabweichung
4 h	FB_0.5H_4h_I	1,02 g	3,43 %
	FB_0.5H_4h_II	1,09 g	
	FB_0.5H_4h_III	1,00 g	
8 h	FB_0.5H_8h_I	1,68 g	1,90 %
	FB_0.5H_8h_II	1,62 g	
	FB_0.5H_8h_III	1,60 g	
20 h	FB_0.5H_20h_I	3,05 g	2,46 %
	FB_0.5H_20h_II	2,97 g	
	FB_0.5H_20h_III	3,18 g	

Um die Kohlenstoffablagerung im Weiteren zu untersuchen, wurden mikroskopische Analysen von Modellwerkstoffen nach 4, 8 und 20 h Auslagerung unter CO-Atmosphäre untersucht. Die Änderung der Auslagerungszeit von 4 auf 8 h erzielt keinen ersichtlichen Unterschied in der mikroskopischen Untersuchung der Kohlenstoffnanoröhrenbildung. Die quantitative Auswertung ist schwer mit dieser optischen Methode darzustellen, vor allem da zu Beginn der Bildung der Kohlenstoffnanoröhren eine so geringe Anzahl und schlechte Ausbildung der CNTs vorhanden ist. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind beispielhaft zwei Modellfeuerbetone mit einem Hämatitgehalt von 0,5 Ma.-% dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich in den ersten vier Stunden in CO-Atmosphäre keine bis vereinzelt Kohlenstoffnanoröhren bilden. Die Morphologie der Nanoröhren ist nur selten zu erkennen und weist eine raue und strukturierte Oberfläche mit großen Durchmessern im Bereich von 150 – 300 nm auf. Die

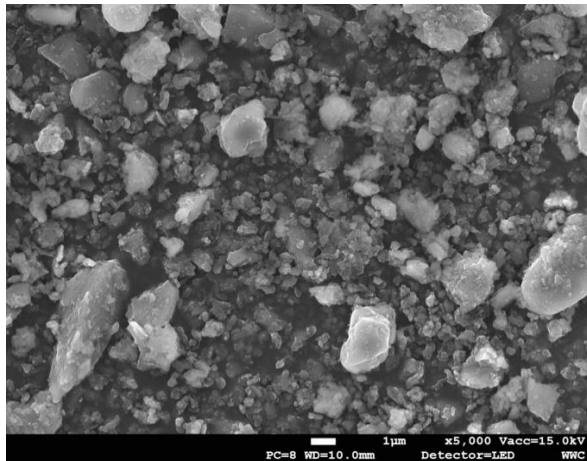


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren eines Modellbetons mit 0,5 Ma.-% Fe_2O_3 nach 4 h Auslagerung. Es sind nur wenige ausgebildete Kohlenstoffnanoröhren vorzufinden.

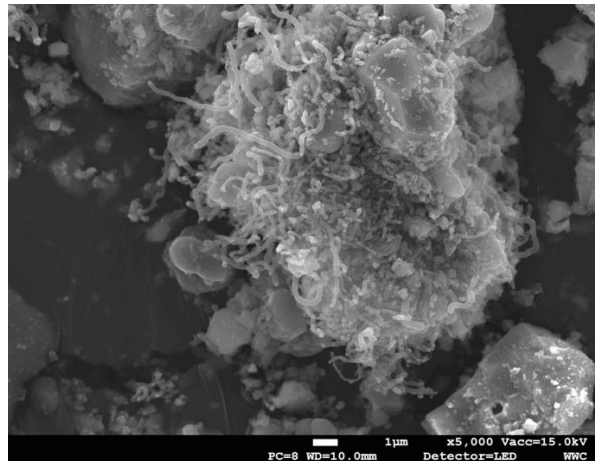


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren eines Modellbetons mit 0,5 Ma.-% Fe_2O_3 nach 20 h Auslagerung. Es sind lokal viele Kohlenstoffnanoröhren in sämtlicher Morphologie vorzufinden.

Länge ist dementsprechend sehr kurz mit bis zu 1 µm, was eine kurze Bildungsphase der CNTs nahelegt. Dies entspricht dem ersten Stadium zur Bildung von CNTs, bei dem eine durch Abscheidung von Kohlenstoff herbeigeführte Umwandlung des Katalysatorpartikels in Zementit stattfindet. Die darauffolgende Übersättigung an Kohlenstoff lässt sich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen, ohne dass sich bereits sichtbare

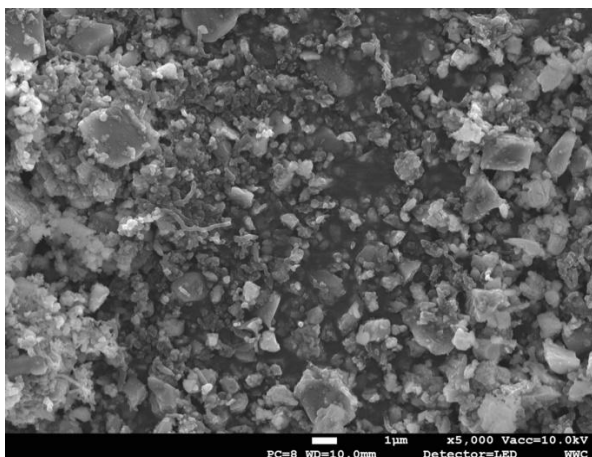
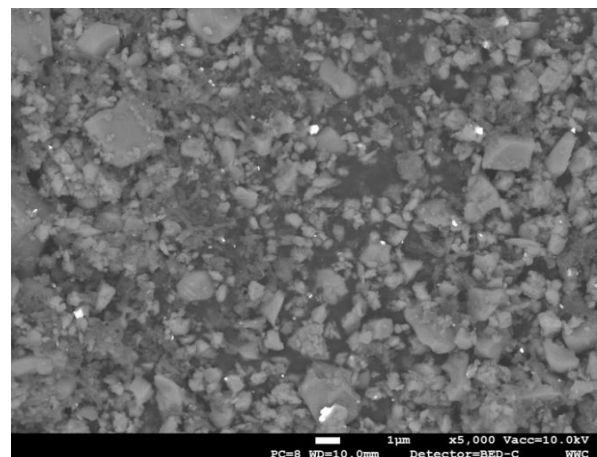


Abbildung 6.4: REM-Aufnahme eines Modellfeuerbetons mit Ansätzen von Kohlenstoffnanoröhren. Zur Bestätigung, dass es sich bereits um Kohlenstoffablagerungen handelt wurden das morphologische Bild (linke Seite) erneut mit dem Rückstreuendetektor (rechtes Bild) aufgenommen. Auf diesem wird der Materialunterschiede durch variierende Helligkeiten deutlich. Je höher die atomare Masse/Ordnungszahl desto heller ist das Material in der REM-Aufnahme. Der Kohlenstoff ist hier dunkler als Alumina, Zement und Eisenpartikel.



Kohlenstoffnanoröhren gebildet haben. In den Proben wurden zudem auch vereinzelt sehr dünne Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 20 nm gefunden. Dies wiederum zeigt die Notwendigkeit der Methode für die qualitative Analyse der Proben, die eine sehr gute Einordnung der CNT-Ausbildung zu Beginn der Auslagerung darstellt.

Wie in Abbildung 6.4 veranschaulicht, treten nach 20 h Auslagerung unter CO-Atmosphäre bereits deutliche Änderungen auf. Die Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren ist stark angestiegen. Die Oberflächenstrukturen der Nanoröhren variieren mit den verschiedenen Durchmessern und ihrer Länge. Zudem treten deutlich feinere CNTs mit Durchmessern von 50 – 120 nm auf, die eine glatte Oberflächenstruktur aufweisen und dünnwandiger wirken. Das Wachstum der CNTs kann nicht eindeutig bestimmt werden, da Eisentröpfchen in allen Proben sowohl in der Spitze, in der Mitte der CNTs und auch am Ansatz der CNTs eingebaut sind. Darüber hinaus sind offene und geschlossene Nanoröhren vorhanden. Dies lässt keine weitere Eingrenzung des Bildungsmechanismus zu.

6.1.2 Reproduzierbarkeitsmessungen an Modellfeuerbetonen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% (Versuchsreihe FB_0.1H)

Die durch Kohlenstoffabscheidung bedingten zeitabhängigen Massenzunahmen von Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% sind der nachfolgenden Abbildung 6.5 zu entnehmen. Die Auslagerung erfolgte hierbei für 20 h bei 500 °C und in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die Einwaage der in dieser Messreihe verwendeten Prüfkörper ergab für Probe I im Vorfeld der thermogravimetrischen Untersuchungen eine Masse von $m = 307,63$ g, für Probe II eine Masse von $m = 303,99$ g und für Probe III eine Masse von $m = 310,94$ g. Analog zu den vorangehenden Versuchsreihen mit kürzerer Auslagerungszeit zeigen alle drei Proben zu Beginn der Haltezeit eine deutliche Massenzunahme bis zu einer Versuchsdauer von etwa 0,8 h, gefolgt einer deutlichen Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme. Diese Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme ist von kontinuierlicher Natur und dauert bei allen zum Vergleich stehenden Proben bis zum Ende der Versuchsdurchführung an. Über den verbleibenden Versuchszeitraum weist Probe II die geringste zeitabhängige Massenzunahme auf, wohingegen die Proben I und III eine deutlich höhere, durch Kohlenstoffabscheidung bedingte zeitabhängige Massenzunahme aufweisen. Die erste Probe zeigt hierbei bis zu einer Versuchszeit von etwa 8 h die größte zeitabhängige Massenzunahme. Ab diesem Zeitpunkt gleichen sich die Massenzunahmen der ersten und dritten Probe jedoch an und zeigen im weiteren Verlauf eine identische zeitabhängige Massenzunahme. Nach ca. 11,5 h weist Probe III sogar eine marginal höhere zeitabhängige Massenzunahme auf als Probe I. Diese geringe Differenz der zeitabhängigen Massenzunahmen bleibt bis zum Ende der Haltezeit bestehen und sorgt für Massenzunahmen von 0,84 g bei Probe III und 0,83 g bei Probe I. Die Kohlenstoffausbeute von Probe II ist aufgrund der niedrigeren zeitabhängigen Massenzunahme mit 0,81 g die geringste innerhalb dieser Versuchsreihe. Wie in allen thermogravimetrischen Messungen dieser Arbeit sinkt nach Beendigung der Haltezeit und der damit verbundenen Senkung der Temperatur die zeitabhängige Massenzunahme aller Proben noch einmal signifikant. Die errechnete Mittelwertabweichung in Bezug auf die finalen Werte der Kohlenstoffausbeute beträgt 1,34 %.

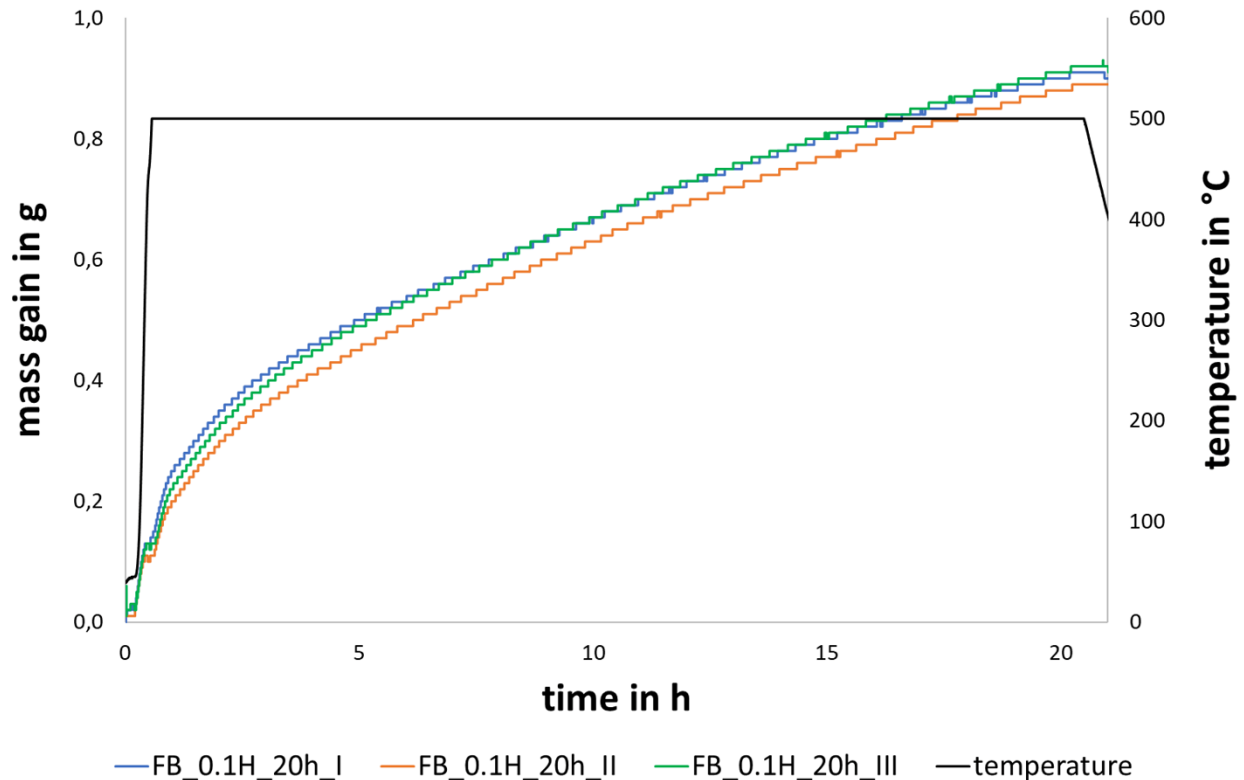


Abbildung 6.5: Versuchsreihe FB_0.1H_20h: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderungen bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,1-Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die Auslagerung der Prüfkörper erfolgte für 20 h bei einer Temperatur von 500 °C. Die Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid erfolgte ab einer Temperatur von 430 °C. Bis zu dieser Temperatur wurde die Reaktionskammer mit Stickstoff geflutet.

In der nachfolgenden Tabelle sind die finalen Massenänderungen durch Kohlenstoffabscheidung und die resultierenden Mittelwertabweichungen für alle Messreihen mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Übersicht der ermittelten Massenänderungen von im CO-Prüfstand ausgelagerten Prüfkörpern (0,1 Ma.-% Hämatit) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und des Hämatit-Gehalts. Auf Basis dieser finalen Massenänderungen wurde die entsprechende Mittelwertabweichung in % ermittelt.

Auslagerungszeit	Probenbezeichnung	Massenzunahme nach Versuchsende	Mittelwertabweichung
4 h	FB_0.1H_4h_I	0,38 g	4,64 %
	FB_0.1H_4h_II	0,36 g	
	FB_0.1H_4h_III	0,41 g	
8 h	FB_0.1H_8h_I	0,51 g	2,16 %
	FB_0.1H_8h_II	0,53 g	
	FB_0.1H_8h_III	0,50 g	
20 h	FB_0.1H_20h_I	0,83 g	1,34 %
	FB_0.1H_20h_II	0,81 g	
	FB_0.1H_20h_III	0,84 g	

Die mikroskopische Analyse der Modellwerkstoffe mit 0,1 Ma.-% Hämatitgehalt zeigt für 4, 8 und 20 h dieselben Kohlenstoffablagerungen wie in Kapitel 5.4.1. bereits beschrieben wurde und beinhaltet nur Ansätze von CNTs und Zementit aufweisen (Abbildungen 6.6 und 6.7).

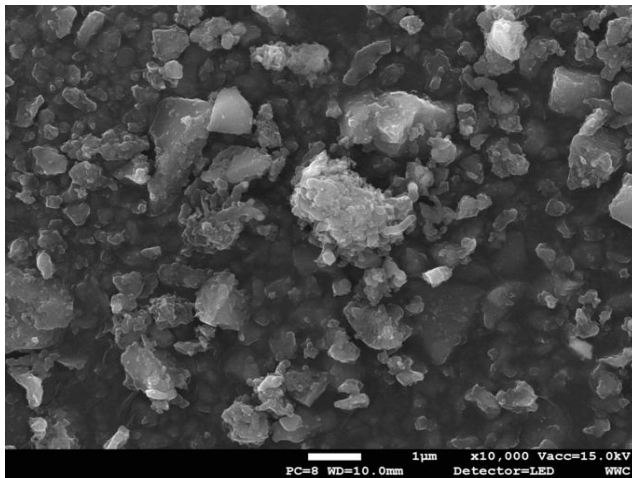


Abbildung 6.6: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,1 Ma.-% Fe_2O_3 nach 4 h Auslagerung. Es sind überwiegend Ansätze von Kohlenstoffnanoröhren sichtbar und vereinzelt Eisentröpfchen in den Spitzen der Nanoröhren.

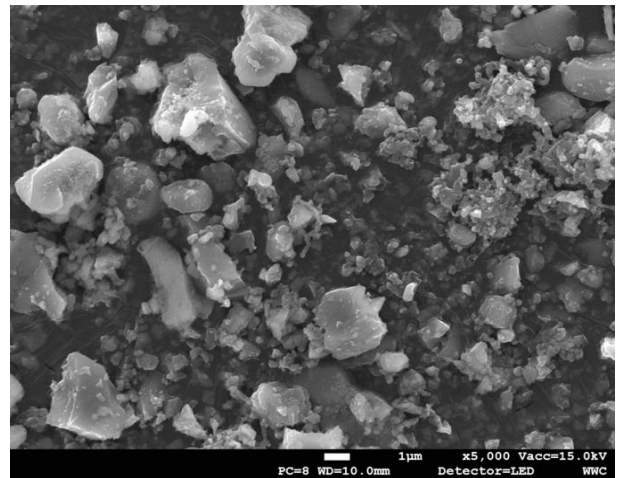


Abbildung 6.7: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,1 Ma.-% Fe_2O_3 nach 20 h Auslagerung. Es ist kein Unterschied zu kürzer ausgelagerten Proben (Vergleich Abbildung 6.6) zu erkennen. Erneut sind hauptsächlich Ansätze von Kohlenstoffnanoröhren sichtbar.

Der Unterschied zum höheren Eisenoxidgehalt zeigt sich bei der 20 h Auslagerung, die mit dem 0,1 Ma.-% Hämatitgehalt auch eine verminderte Kohlenstoffnanoröhrenausbildung zeigt. Die CNTs bestehen hier wie bei den kürzeren Auslagerungszeiten nur aus kurzen, stark oberflächenstrukturierten Nanoröhren mit Mächtigkeiten von 130 – 200 nm. Der Wachstumsmechanismus ist auch hier nicht einzugrenzen, da erneut geschlossene und offene Kohlenstoffnanoröhren mit und ohne Eisentröpfchen vorhanden sind.

6.2 Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kohlenstoffabscheidung

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse zu Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kohlenstoffabscheidung in Prüfkörpern aus Feuerbeton. Hiermit wird mit Hilfe einer spezifischen Strömungsgeschwindigkeit, die zur maximalen zeitabhängigen Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung führen soll, eine Verkürzung der notwendigen Prüfzeit angestrebt. Als relatives Maß für die Strömungsgeschwindigkeit wurde im Rahmen dieser Untersuchungen eine Variation der CO-Durchflussraten (10, 20, 30 und 40 l h⁻¹) während der Auslagerung im CO-Prüfstand vorgenommen. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde innerhalb dieser Untersuchungen an Materialien mit insgesamt drei verschiedenen Mengen an eingebrachtem Hämatit untersucht. Hiermit sollte sichergestellt werden, dass der potenzielle Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kohlenstoffabscheidung für niedrige, intermediäre und höhere Verunreinigungsgrade übertragbar ist.

6.2.1 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% und variierenden CO-Durchflussraten

Die nachfolgende Abbildung 6.8 zeigt die zeitabhängige Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung in Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,1 Ma.-% und CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung erfolgte hierbei für 50 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Das Kohlenstoffmonoxid-Gas wurde nach

einer Haltezeit von einer Stunde bei 500 °C eingeleitet, während zuvor die Probekammer mit Stickstoff gespült wurde. Hierdurch überlagern sich Störeinflüsse und scheinbare Massenänderungen infolge physikalischer und thermischer Effekte während des Aufheizens nicht mehr mit der tatsächlichen Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung. Bei allen weiteren thermogravimetrischen Untersuchungen, die in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben werden, wurde analog verfahren. Wie schon bei den Reproduzierbarkeitsmessungen aus dem vorherigen Abschnitt 6.1 ist bei allen Prüfkörpern zu Beginn der Haltezeit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre eine deutliche Massenzunahme bis zu einer Versuchsdauer von ca. 1 h zu erkennen, gefolgt von einer deutlichen Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme. Diese Abnahme lässt sich für alle CO-Durchflussraten gleichermaßen erkennen und resultiert in einem annähernd linearen Verlauf der Massenzunahme aller Prüfkörper nach einer Versuchsdauer von etwa 30 h. Nach einer Versuchsdauer von ca. 15 h sind geringfügige Unterschiede hinsichtlich der zeitabhängigen Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung und der zugrundeliegenden CO-Durchflussrate zu erkennen. Bis zum Ende der Versuchsdurchführung zeigt die Probe mit einer CO-Durchflussrate von 30 l h⁻¹ die geringste zeitabhängige Massenzunahme, während eine Durchflussrate von 20 l h⁻¹ die höchste Massenzunahme infolge von Kohlenstoffabscheidung zur Folge hat. Grundsätzlich lässt sich hierbei keine Tendenz ableiten, dass höhere bzw. niedrigere Durchflussraten zu einer Begünstigung oder Hemmung der Reaktionskinetik beitragen.

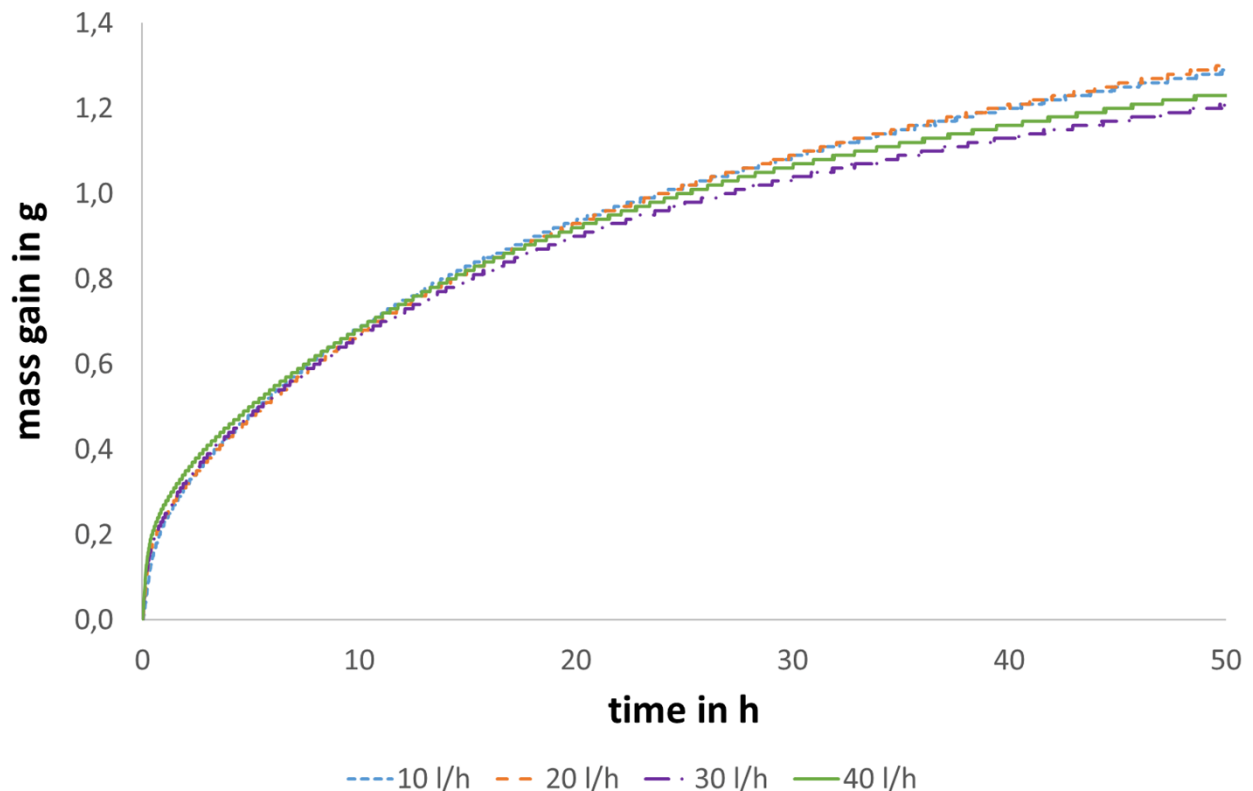


Abbildung 6.8: Versuchsreihe FB_0.1H_10-40CO: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderung bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,1 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre und differierenden CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung der Prüfkörper erfolgte für 50 h bei einer Temperatur von 500 °C.

Die mikroskopische Analyse der Modellbetone mit 0,1 Ma.-% Hämatit bestätigen die thermogravimetrischen Messungen. Es ist keine Abhängigkeit der Bildung der Kohlenstoffnanoröhren von der Gasdurchflussrate festzustellen. In den Abbildungen 6.9 und 6.10 sind zwei Beispiele der Kohlenstoffabscheidungen bei den Durchflussraten 10 und 30 l h⁻¹ dargestellt. Bei allen vier Durchflussraten sind überwiegend nur Ansätze von CTNs bzw. erste Kohlenstoffablagerungen, die die typische Nanoröhrenstruktur noch nicht gebildet haben, zu erkennen. Zementit und Kohlenstoff sind beide sichtbar in den Aufnahmen.

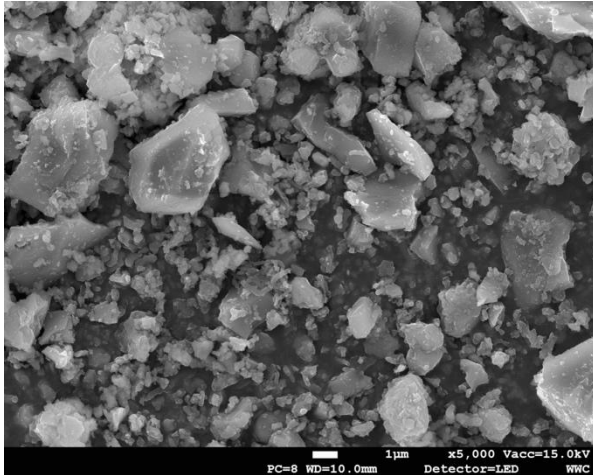


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,1 Ma.-% Fe₂O₃ nach 50 h Auslagerung mit einer Durchflussrate von 10 l h⁻¹. Es sind nur sehr wenige CNTs ausgebildet mit kurzen und mächtigen Strukturen.

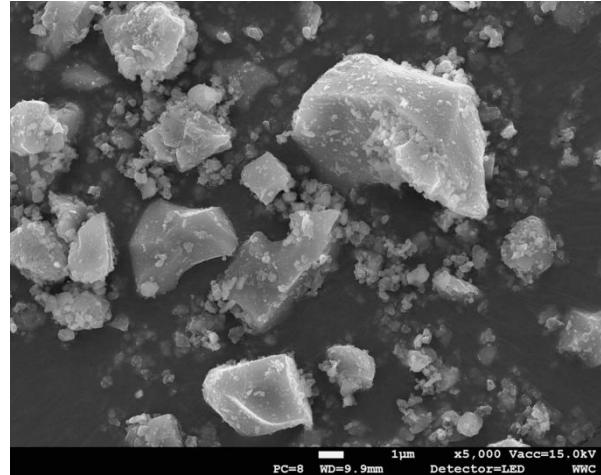


Abbildung 6.10: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,1 Ma.-% Fe₂O₃ nach 50 h Auslagerung mit einer Durchflussrate von 30 l h⁻¹. Erneut sind kaum CNTs ausgebildet, sondern nur Ansätze vorhanden.

6.2.2 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,25 Ma.-%

Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten

Abbildung 6.11 zeigt die zeitabhängige Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung in Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% und CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung erfolgte für 50 h in CO-Atmosphäre. Analog zur Versuchsreihe mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,1 Ma.-% zeigen alle Proben zu Beginn der Haltezeit eine deutliche Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung bis zu einer Versuchsdauer von etwa 1 h. Im weiteren Verlauf nimmt die zeitabhängige Massenänderung ab und verläuft bei allen untersuchten Proben ab einer Versuchsdauer von etwa 20 h linear. Während dieses lineare Verhalten bei Proben mit geringerem Verunreinigungsgrad (Versuchsreihe FB_0.1H_10-40CO) bis zum Ende der Versuche zu beobachten ist, trifft dies bei Proben mit einem Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% nicht zu. Hier zeigt sich nach einer Auslagerungszeit von 40 h ein Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme, welcher bis zum Ende der Versuche anhält. Nach den Versuchen wurden eine deutliche Rissbildung an der Oberfläche und eine Volumenexpansion der Prüfkörper beobachtet. Die entsprechenden Bilder dieser Prüfkörper nach Auslagerung für 50 h sind Kapitel 7.3 zu entnehmen (Abbildung 7.1). Analog zu den Versuchen mit 0,1 Ma.-% Hämatit sind keine signifikanten Unterschiede der zeitabhängigen Massenänderung in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden CO-Durchflussrate zu erkennen. Lediglich eine CO-Durchflussrate von 40 l h⁻¹ zeigt geringfügige Abweichungen in Bezug auf die zeitabhängige Massenzunahme. Hierbei zeigt die Messung mit 40 l h⁻¹ bis zu einer Versuchsdauer von 40 h die geringste zeitabhängige Massenzunahme, im Anschluss hieran die höchste zeitabhängige Massenzunahme bis zum Ende der Versuchsdauer. Ein gerichteter Einfluss der Durchflussrate auf die Abscheidung von Kohlenstoff ist innerhalb dieser Versuchsreihe nicht zu identifizieren.

6.2.3 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,25 Ma.-%

Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten

Abbildung 6.11 zeigt die zeitabhängige Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung in Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% und CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung erfolgte für 50 h in CO-Atmosphäre. Analog zur Versuchsreihe mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,1 Ma.-% zeigen alle Proben zu Beginn der Haltezeit eine deutliche Massenzunahme durch Kohlenstoffabscheidung bis zu einer Versuchsdauer von etwa 1 h. Im weiteren Verlauf nimmt die zeitabhängige Massenänderung ab und verläuft bei allen untersuchten Proben ab einer Versuchsdauer von etwa 20 h linear. Während dieses lineare Verhalten bei Proben mit geringerem Verunreinigungsgrad (Versuchsreihe FB_0.1H_10-40CO) bis zum Ende der Versuchsdurchführung zu beobachten ist, trifft dies bei Proben mit einem Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% nicht zu. Hier zeigt sich nach einer Auslagerungszeit von 40 h ein Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme, welcher bis zum Ende der Versuchsdauer anhält. Nach Ausbau der Proben konnten sowohl eine deutliche Rissbildung an der Oberfläche als auch eine Volumenexpansion der Prüfkörper beobachtet werden. Die entsprechenden Bilder dieser Prüfkörper nach Auslagerung für 50 h sind Abschnitt 7.3 zu entnehmen (Abbildung 7.1). Analog zu den Versuchen mit 0,1 Ma.-% Hämatit sind keine signifikanten Unterschiede der zeitabhängigen Massenänderung in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden CO-Durchflussrate zu erkennen. Lediglich eine CO-Durchflussrate von 40 l h⁻¹ zeigt geringfügige Abweichungen in Bezug auf die zeitabhängige Massenzunahme. Hierbei zeigt die Messung mit 40 l h⁻¹ bis zu einer Versuchsdauer von 40 h die geringste zeitabhängige Massenzunahme, im Anschluss hieran die höchste zeitabhängige Massenzunahme bis zum Ende der Versuchsdauer. Ein gerichteter Einfluss der Durchflussrate auf die Abscheidung von Kohlenstoff ist innerhalb dieser Versuchsreihe nicht zu identifizieren.

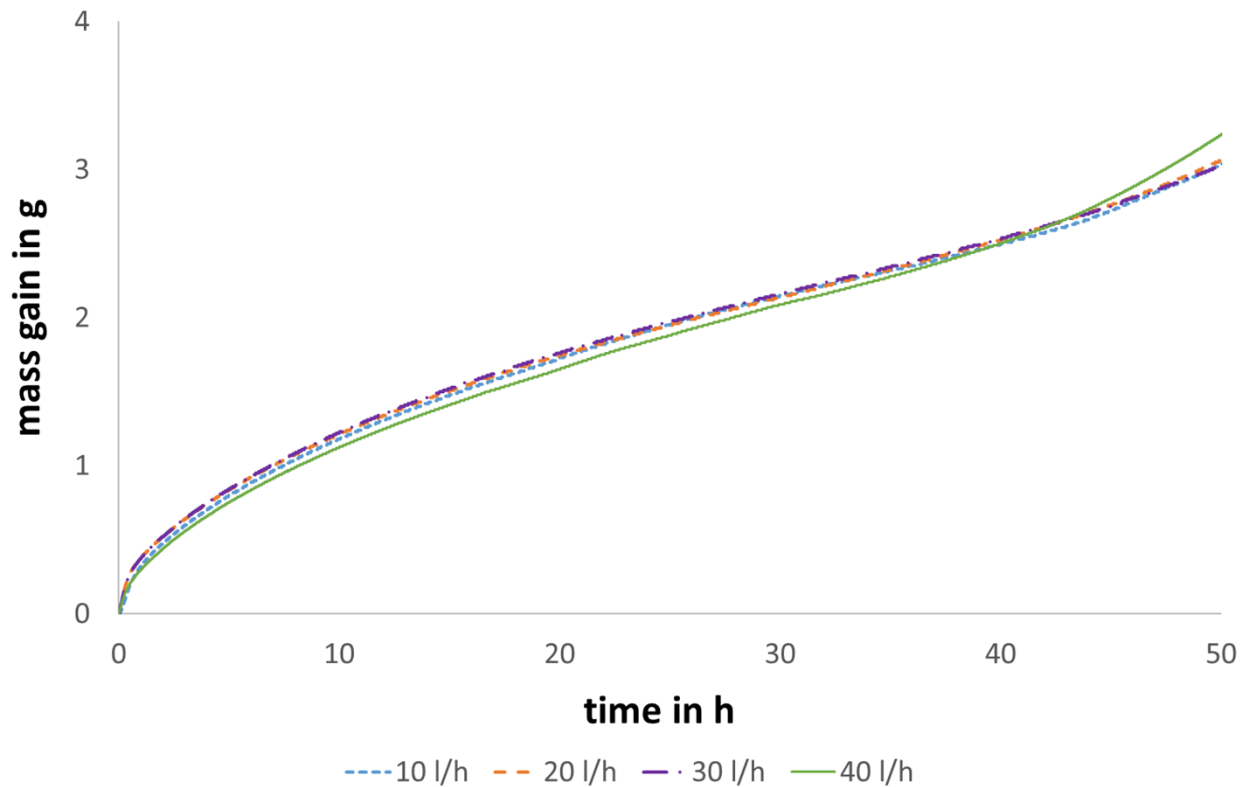


Abbildung 6.11: Versuchsreihe FB_0.25H_10-40CO: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderung bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,25 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre und differierenden CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung der Prüfkörper erfolgte für 50 h bei einer Temperatur von 500 °C.

Das bildgebende Analyseverfahren des REMs unterstützt das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse, wie beschrieben. Die Durchflussrate hat bei den Modellbetonen mit 0,25 Ma.-% Hämatit keinen Einfluss auf die Ausbildung und Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren, wie in den Abbildungen 6.12 und 6.13 deutlich wird. Vereinzelt Cluster oder Kohlenstoffnanoröhren sind mit durchschnittlichen Durchmessern von ca. 200 nm vorzufinden. Das Wachstum ist variabel und zeigt offene und geschlossene Röhren mit und ohne Eisentröpfchen.

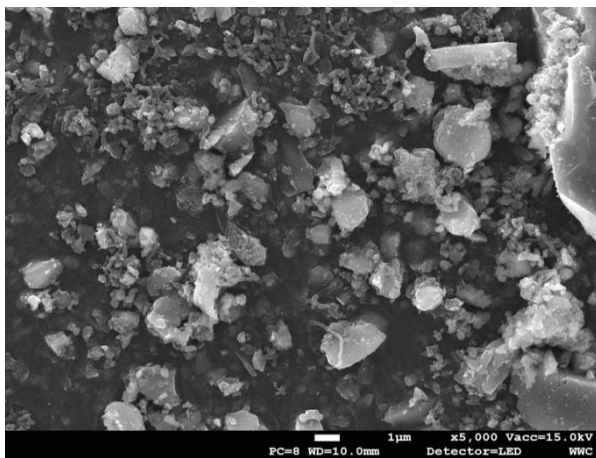


Abbildung 6.12: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,25 Ma.-% Fe₂O₃ nach 50 h Auslagerung mit einer Durchflussrate von 10 l h⁻¹. Erneut sind wenige CNTs vorhanden und zeigen kurze Nanoröhren mit Durchmessern von ~200 nm.

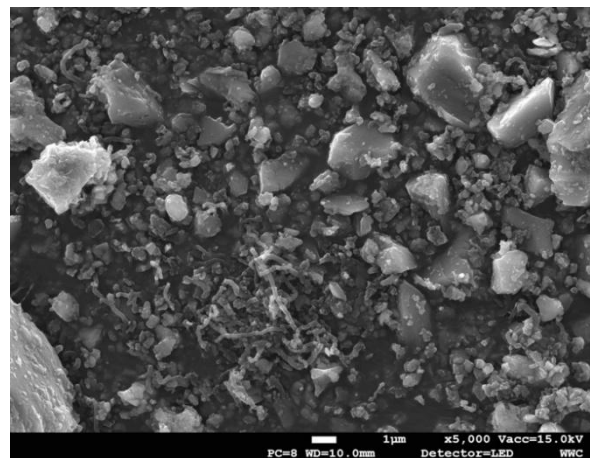


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme eines Modellbetons mit 0,25 Ma.-% Fe₂O₃ nach 50 h Auslagerung mit einer Durchflussrate von 30 l h⁻¹. Vereinzelt und selten sind kleine Cluster (Kreis) aus CNTs vorzufinden.

6.2.4 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,5 Ma.-%

Hämatit und variierenden CO-Durchflussraten

Abbildung 6.14 zeigt die zeitabhängige Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung in Feuerbeton-Zylindern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,5 Ma.-% und CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung erfolgte hierbei für 25 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Wie bei den Versuchsreihen mit niedrigerem Verunreinigungsgrad, zeigen alle Proben zu Beginn der Haltezeit eine signifikante zeitabhängige Massenzunahme, welche nach einer Versuchsdauer von etwa 1 h deutlich abnimmt. Der darauffolgende lineare Verlauf der Massenzunahme ist innerhalb dieser Versuchsreihe nur bis zu einer Versuchsdauer von ca. 10 h zu beobachten. Wie auch bei Proben mit 0,25 Ma.-% Hämatit setzt im Anschluss an das lineare Wachstum ein Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme ein. Dieser beginnt bei Proben mit einem Verunreinigungsgrad von 0,5 Ma.-% Hämatit bereits nach etwa 10 h. Hierbei wird ersichtlich, dass – analog zur Massenzunahme zu Beginn der Versuchsdurchführung – zuerst eine erneute signifikante zeitabhängige Massenzunahme einsetzt und im weiteren Verlauf in ein lineares Verhalten übergeht. Verglichen mit dem ersten linearen Verhalten im Rahmen der Kohlenstoffabscheidung, ist die zeitabhängige Massenzunahme nach dem angesprochenen Wiederanstieg deutlich erhöht. Dieses lineare Verhalten wird bei allen untersuchten Proben in Form eines Ordinatensprungs und der damit zusammenhängenden Zerstörung des Prüfkörpers beendet. Die Zerstörung setzt hierbei jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten und bei unterschiedlichen Kohlenstoffabscheidungsmengen ein. Die Probe mit einer CO-Durchflussrate von 10 l h⁻¹ zeigt über die gesamte Versuchsdauer die geringste zeitabhängige Massenzunahme und den spätesten Zeitpunkt der Zerstörung nach ca. 25 h und einer Kohlenstoffabscheidung von etwa 6,5 g. Eine CO-Durchflussrate von 30 l h⁻¹ sorgt – verglichen mit 10 l h⁻¹ – für eine höhere zeitabhängige Massenzunahme und einen früheren Zeitpunkt der Zerstörung nach etwa 22 h und einer Kohlenstoffabscheidung von ca. 6 g. Die Versuche mit CO-Durchflussraten von 20 und 40 l h⁻¹ verlaufen bis zu einer Versuchsdauer von etwa 12,5 h nahezu identisch. Im weiteren Verlauf des Versuchs weist die Probe mit 40 l h⁻¹ eine marginal geringere zeitabhängige Massenzunahme, aber einen früheren Zeitpunkt der Zerstörung nach ca. 18 h und einer abgeschiedenen Menge an Kohlenstoff von etwa 5 g auf. Bei 20 l h⁻¹ setzt die Zerstörung der Probe hingegen nach etwa 19 h und einer Kohlenstoffabscheidungsmenge von ca. 5,5 g ein. Analog zu den vorherigen Untersuchungen zum Einfluss der CO-Durchflussrate lässt sich auch bei Proben mit einem Verunreinigungsgrad von 0,5 Ma.-% keine klare Tendenz erkennen.

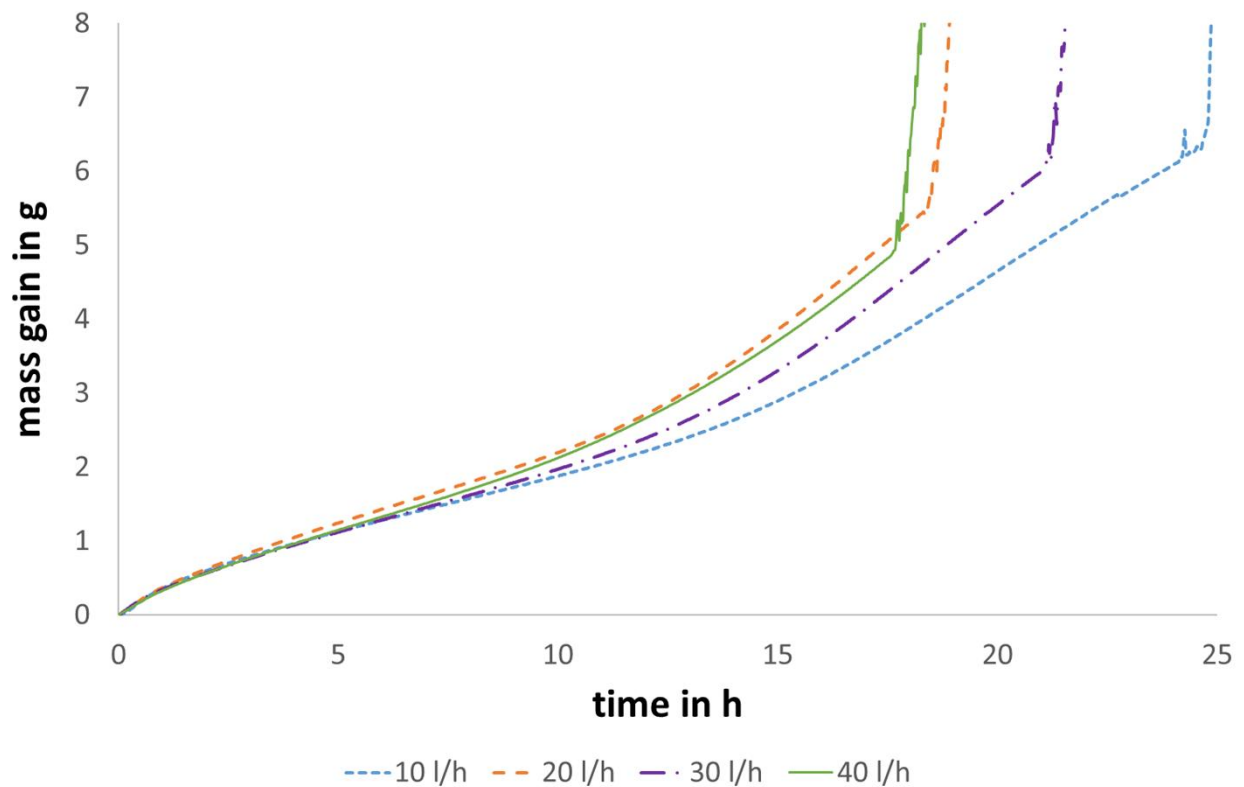


Abbildung 6.14: Versuchsreihe FB_0.5H_10-40CO: Übersicht der zeitabhängigen Massenänderung bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,5 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre und differierenden CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹. Die Auslagerung der Prüfkörper erfolgte für 50 h bei einer Temperatur von 500 °C.

Entgegen der thermogravimetrischen Ergebnisse zeigt die mikroskopische Analyse der Modellfeuerbetone mit 0,5 Ma.-% Fe₂O₃ eine Abhängigkeit der CO-Durchflussrate. Die Menge der Kohlenstoffabscheidung steigt mit Zunahme der Gasdurchflussrate. Abbildung 6.15 präsentiert eine stetige Zunahme sowohl der Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren als auch der vermehrten Bildung von dünnen und langen Nanoröhren von 10 – 40 l h⁻¹. Bei 10 l h⁻¹ sind wie bei den vorherigen Hämatitkonzentrationen (0,1 und 0,25 Ma.-%) nur wenig ausgebildete und lange Kohlenstoffnanoröhren vorhanden. Mit Steigerung auf 20 und 30 l h⁻¹ ist ebenfalls eine deutliche Zunahme an Kohlenstoffnanoröhren zu verzeichnen. Die Nanoröhren haben vermehrt glatte Oberflächen und sind länger. Die Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren steigt bei einer Durchflussrate von 40 l h⁻¹ verhältnismäßig noch mehr. Die Proben waren, wie in Abbildung 5.22 unten rechts deutlich wird, mit CNTs gefüllt. Viele feine und glatte sowie strukturierte Nanoröhren bauen ein Gerüst zwischen den Alumina-Partikeln. Nach wie vor sind offene und geschlossene CNTs mit und ohne Eisentröpfchen vorhanden.

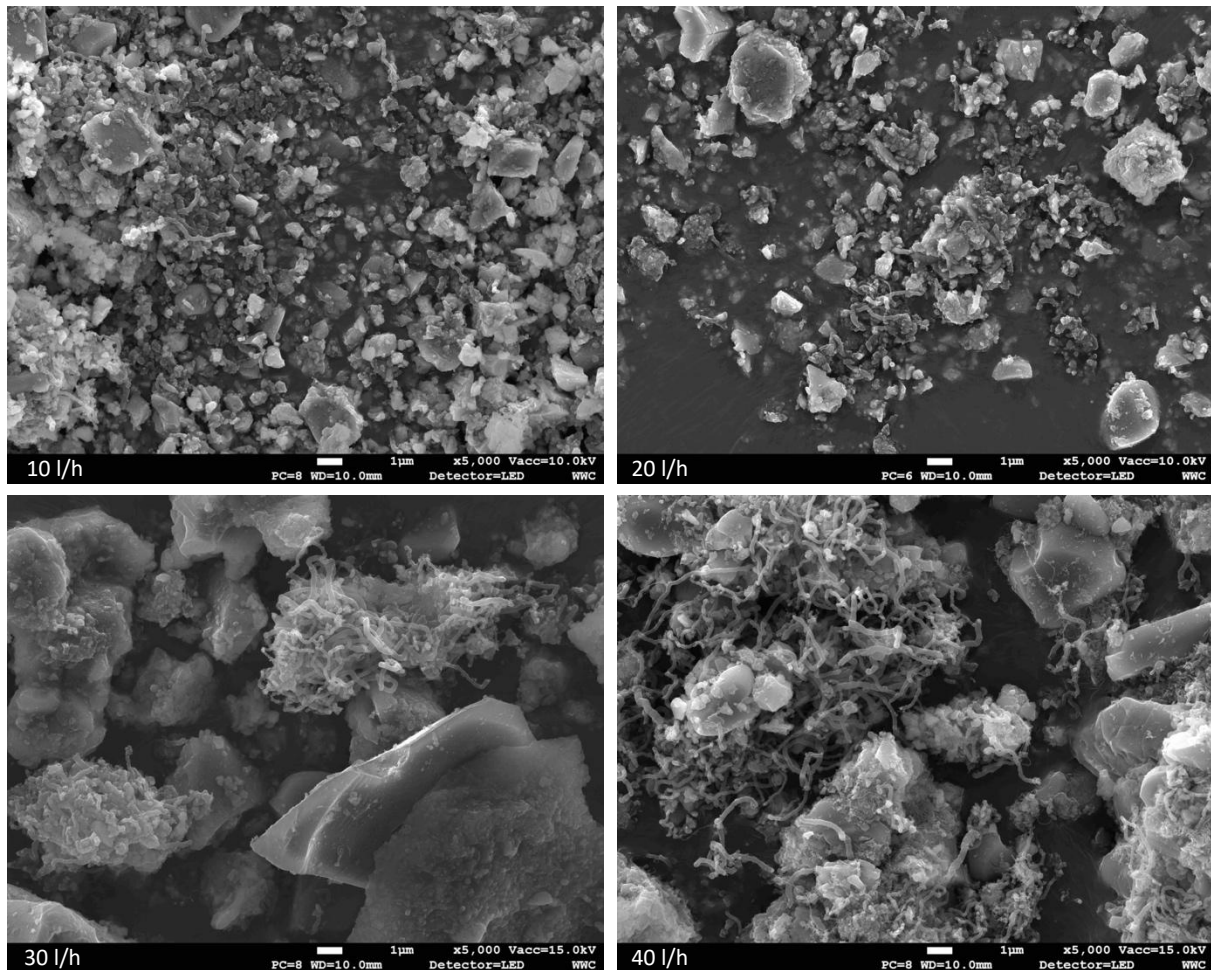


Abbildung 6.15: REM-Aufnahmen der Modellfeuerbetone mit 0,5 Ma.-% Fe_2O_3 bei unterschiedlichen Gasdurchflussraten von oben links 10 l h^{-1} bis unten rechts 40 l h^{-1} . Auffällig ist die stetige Zunahme der Kohlenstoffnanoröhren, sowie die verhältnismäßige Zunahme an dünnen ($\varnothing 10 - 80 \text{ nm}$) Nanoröhren.

6.3 Untersuchungen zum Einfluss der Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung

Auf Basis der in Kapitel 6.2 beschriebenen Ergebnisse und dem beobachteten Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme nach Rissbildung an der Prüfkörperoberfläche wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt. Diese basieren auf der Annahme, dass die Rissbildung mit einer Erhöhung der Permeabilität des Prüfkörpers gleichzusetzen ist. Daher wurden Untersuchungen an Materialien mit unterschiedlichen Mengen an Anmachwasser (4,5 und 5,0 % zur Steuerung der offenen Porosität und der Permeabilität) und verschiedenen Mengen an eingebrachtem Hämatit (0,1 und 0,25 Ma.-%) durchgeführt. Die Variation des Hämatit-Gehalts soll dabei helfen, auszuschließen, dass der beobachtete Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme nur bei einem spezifischen Verunreinigungsgrad einsetzt.

6.3.1 Untersuchungen an Feuerbeton Zylindern mit 0,1 Ma.-% Hämatit und variierendem Wassergehalt

Abbildung 6.16 zeigt die zeitabhängigen Massenänderungen von zylindrischen Feuerbeton-Prüfkörpern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,1Ma.-%, CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h^{-1} sowie Anmachwassergehalten von 4,5 bzw. 5,0 %. Die Auslagerung aller Proben erfolgte für 50 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Die zeitabhängige Massenänderung der Proben mit einem Wassergehalt von 4,5 % wurde bereits im vorangehenden

Kapitel 6.2 für die Versuchsreihe FB_0.1H_10-40CO (Abbildung 6.16 graue Kurven) beschrieben. Die farbigen Kurven von Abbildung 6.16 zeigen die durch Kohlenstoffabscheidung bedingte Massenänderung in Abhängigkeit von der CO-Durchflussrate nach Erhöhung des Anmachwassergehalts um 0,5 %, welche eine höhere offene Porosität von 5,1% für die Feuerbetone mit den Durchflussraten 10 – 30 l h⁻¹ und 4,4 % für den Feuerbeton mit einer Durchflussrate von 40 l h⁻¹ generiert. Bereits zu Beginn der Versuchsdurchführung zeigen sich im Vergleich zu Proben mit geringerer Porosität allgemein stark erhöhte zeitabhängige Massenzunahmen. Diese liegen bis zu einer Versuchsdauer von etwa 25 – 30 h konstant über den zeitabhängigen Massenzunahmen von Proben mit einem Anmachwassergehalt von 4,5 % und geringerer Porosität. Im weiteren Verlauf gleichen sich die zeitabhängigen Massenzunahmen einander an und zeigen bis zum Ende der Versuchsdurchführung ein vergleichbares Verhalten. Analog zur Versuchsreihe mit niedrigerem Anmachwassergehalt lässt sich auch innerhalb dieser Versuchsreihe kein gerichteter Einfluss der CO-Durchflussraten auf die zeitabhängige Massenänderung durch Kohlenstoffabscheidung beobachten.

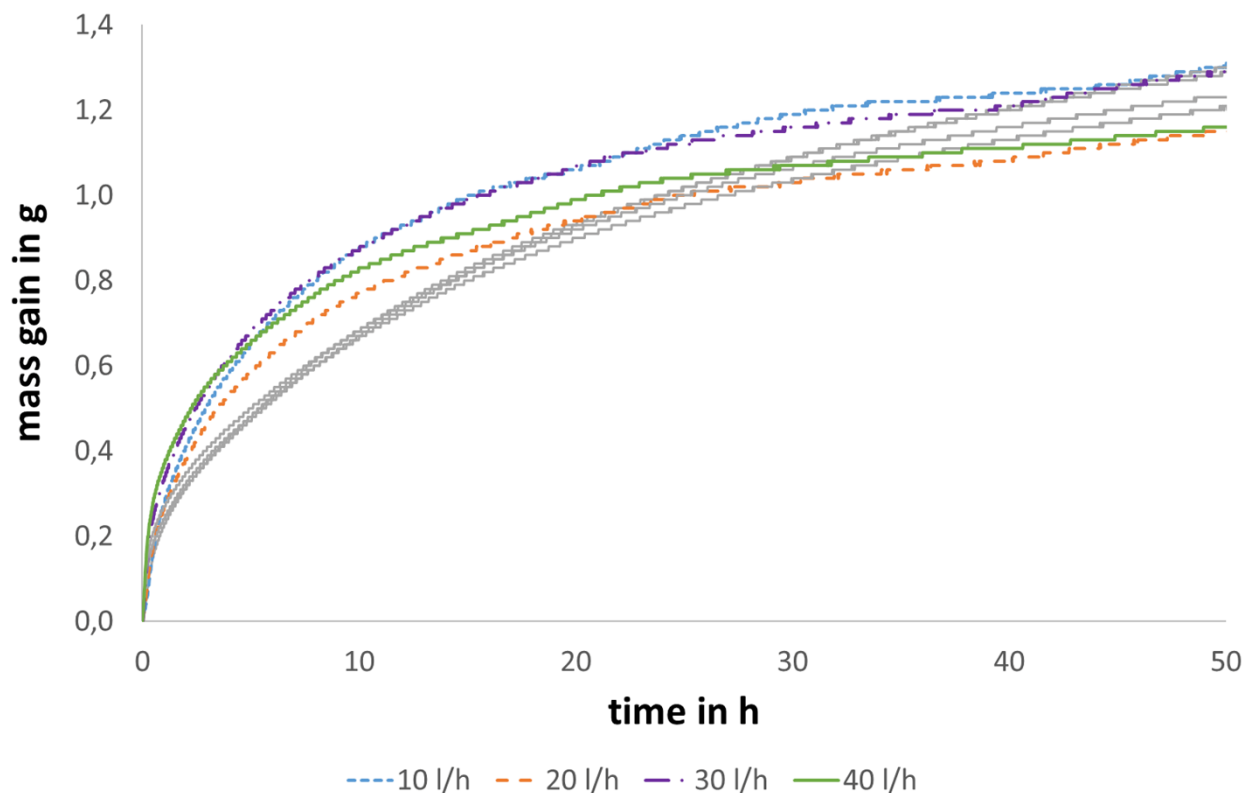


Abbildung 6.16: Versuchsreihen FB_0.1H_10-40CO (ausgegraute Kurven) und FB_0.1H_10-40CO_5.0H2O (farbige Kurven): Übersicht der zeitabhängigen Massenänderung bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,1 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Zur Variation der Permeabilität wurde der Anmachwassergehalt um 0,5 % erhöht (FB_0.1H_10-40CO_5.0H2O). Die Auslagerung erfolgte für 50 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre, bei differierenden CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹ und einer Temperatur von 500 °C.

Bei der mikroskopischen Analyse der Modellfeuerbetone mit 0,1 Ma.-% Fe₂O₃ werden keine Unterschiede zwischen 5 % und 4,5 % Anmachwasser bzw. zwischen geringerer und höherer Porosität deutlich. Die Kohlenstoffnanoröhren in den REM-Aufnahmen (Abbildung 6.17) besitzen ähnliche Durchmesser im Bereich von 150 – 200 nm. Die Oberflächenstruktur ist rau und verwachsen, was auch typisch für die kurzen CNTs ist. Die Anzahl von ausgebildeten CNTs ist sehr gering und daher auch unabhängig vom Wassergehalt und damit dem erhöhten Porenvolumen.

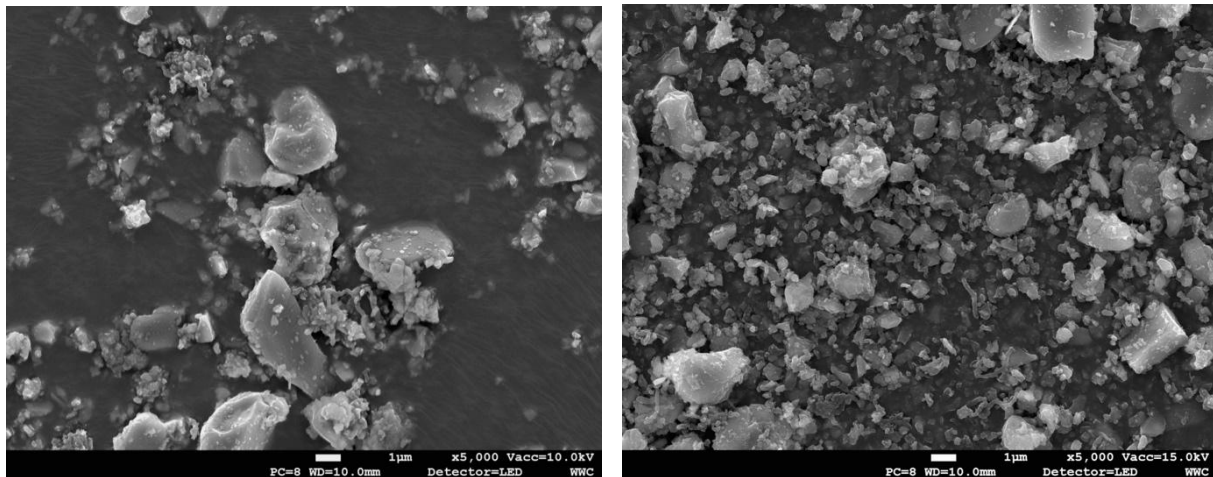


Abbildung 6.17: REM-Aufnahme von Modellfeuerbetonen mit 0,1 Ma.-% Hämatit und einer CO-Durchflussrate von 10 l h^{-1} . Es wurden unterschiedliche Anmachwassergehalte eingesetzt, links 4,5 % und rechts 5 %. Ein Unterschied bei der Ausbildung der Kohlenstoffnanoröhren ist nicht gegeben. Es sind kurze und strukturierte Nanoröhren mit Durchmessern von 150 – 200 nm zu erkennen.

6.3.2 Untersuchungen an Feuerbeton-Zylindern mit 0,1 Ma.-%

Hämatit und variierendem Wassergehalt

Abbildung 6.18 zeigt die zeitabhängigen Massenänderungen von zylindrischen Feuerbeton-Prüfkörpern mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-%, CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h^{-1} sowie Anmachwassergehalten von 4,5 bzw. 5,0 %. Die Auslagerung aller Proben erfolgte für 50 h in CO-Atmosphäre. Die zeitabhängige Massenänderung der Proben mit einem Wassergehalt von 4,5 % wurde bereits im vorangehenden Kapitel 6.2 für die Versuchsreihe FB_0.25H_10-40CO (Abbildung 6.18 graue Kurven) beschrieben. Die farbigen Kurven in Abbildung 6.18 zeigen die durch Kohlenstoffabscheidung bedingte Massenänderung in Abhängigkeit von der CO-Durchflussrate nach Erhöhung des Anmachwassergehalts um 0,5 % und der daraus resultierenden Erhöhung der Porosität des Materials. Analog zu den Versuchen mit 0,1 Ma.-% Hämatit und einem erhöhten Anmachwassergehalt bzw. erhöhter Porosität lässt sich direkt zu Beginn eine stark erhöhte zeitabhängige Massenzunahme beobachten. Anders als bei den Vergleichsmessungen mit niedrigerem Verunreinigungsgrad, zeigt sich bei dieser Versuchsreihe eine bis zum Ende der Versuchsdauer fortbestehende, deutlich erhöhte zeitabhängige Massenzunahme ohne sich den Massenzunahmen mit niedrigerem Anmachwassergehalt bzw. niedrigerer Porosität anzugleichen. Zudem verkürzt sich die Zeit des bereits zuvor beschriebenen Wiederanstiegs der zeitabhängigen Massenzunahme von ca. 40 h auf etwa 25 bis 30 h. Innerhalb dieser Versuchsreihe ist eine Tendenz zu erkennen, nach welcher niedrigere CO-Durchflussraten zu einer erhöhten Kinetik der Kohlenstoffabscheidung führen.

Bei einem Gehalt von 0,25 Ma.-% Hämatit in den Modellbetonen ist ein minimaler Unterschied in der Anzahl der gebildeten Kohlenstoffnanoröhren und der Ansätze für diese zu verzeichnen. Die offene Porosität im Grünzustand beträgt hier 5 %, die im Vergleich zu den Feuerbetonen mit 4,5 % Anmachwasser mit einer offenen Porosität von 3,5 % höherer ausfällt. Die Ausbildung der Kohlenstoffnanoröhren ist allerdings unverändert, es sind unabhängig von der offenen Porosität raue und eher kurze CNTs vorhanden. Damit unterstützt die mikroskopische Analyse der Kohlenstoffablagerung die TGA-Messungen in Bezug auf die erhöhte Kohlenstoffablagerung. Die Abhängigkeit der CO-Durchflussraten wurde mikroskopisch aus Zeitgründen nicht untersucht.

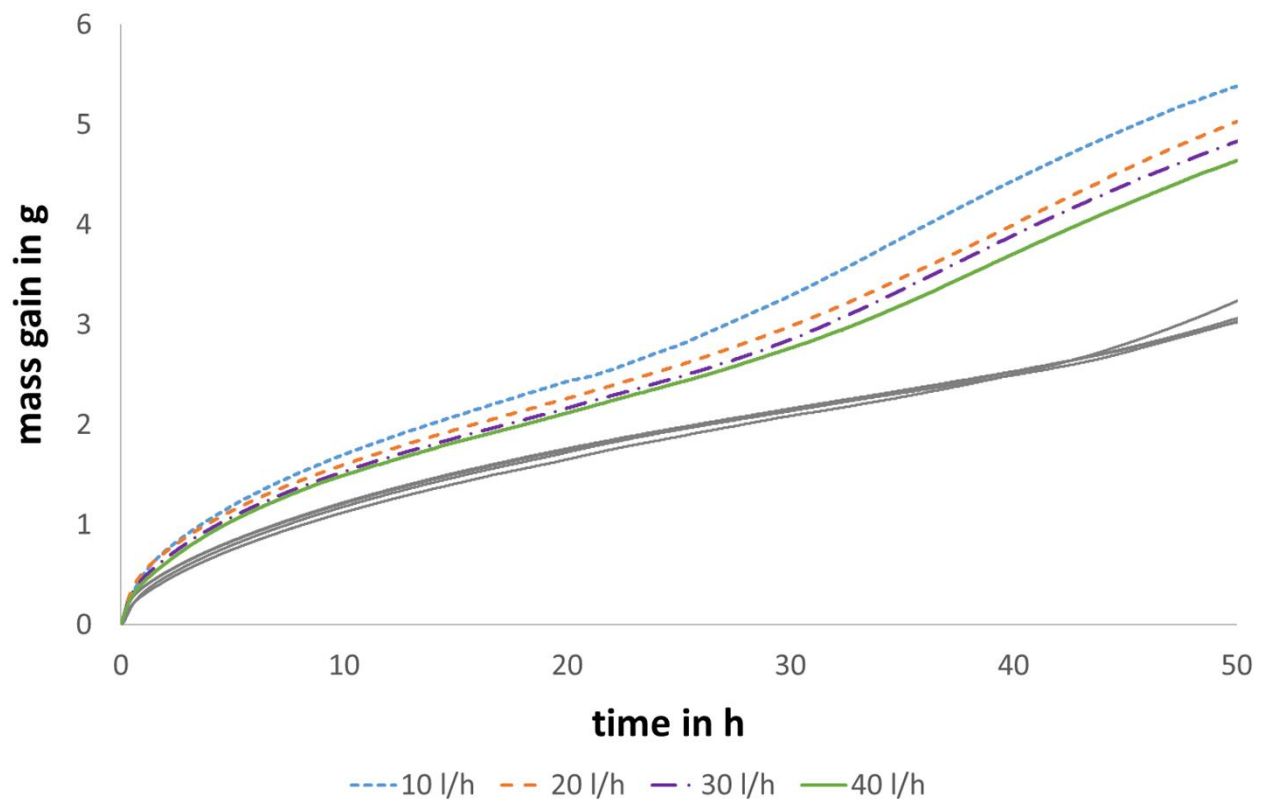


Abbildung 6.18: Versuchsreihen FB_0.25H_10-40CO (ausgegraute Kurven) und FB_0.25H_10-40CO_5.0H2O (farbige Kurven): Übersicht der zeitabhängigen Massenänderung bei Auslagerung zylindrischer Feuerbeton-Prüfkörper mit 0,25 Ma.-% Hämatit in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. Zur Variation der Permeabilität wurde der Anmachwassergehalt um 0,5 % erhöht (FB_0.25H_10-40CO_5.0H2O). Die Auslagerung erfolgte für 50 h in CO-Atmosphäre, bei differierenden CO-Durchflussraten von 10, 20, 30 und 40 l h⁻¹ und einer Temperatur von 500 °C.

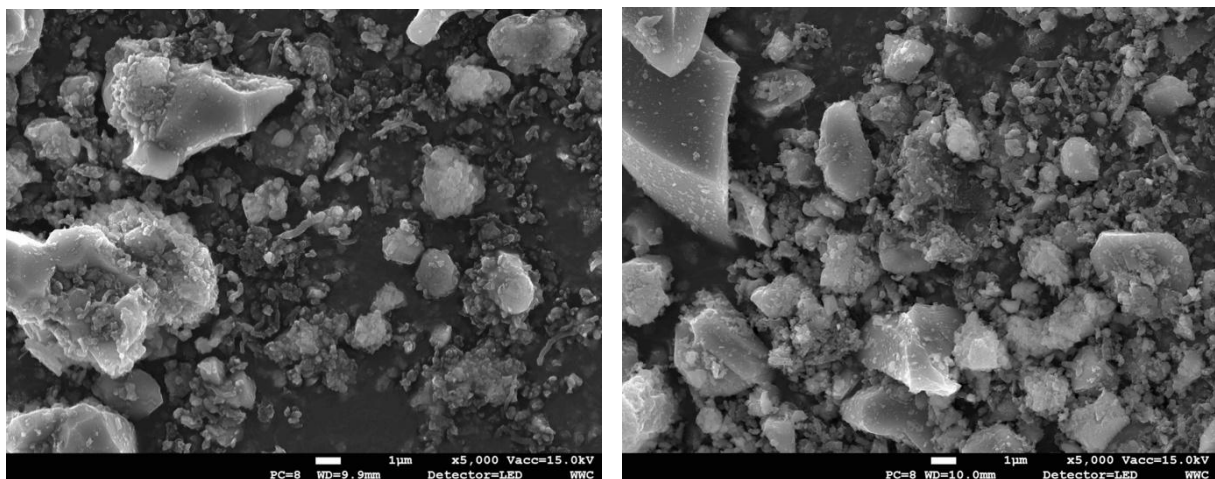


Abbildung 6.19: REM-Aufnahme von Modellfeuerbetonen mit 0,25 Ma.-% Hämatit und einer CO-Durchflussrate von 40 l h⁻¹. Es wurden unterschiedliche Anmachwasser verarbeitet, links 4,5 % und rechts 5 %. Ein Unterschied bei der Ausbildung der Kohlenstoffnanoröhren ist nicht gegeben. Die Anzahl an CNTs ist bei erhöhtem Wassergehalt leicht erhöht.

6.3.3 Untersuchung zur Kohlenstoffabscheidung an Materialschüttungen

Auf Wunsch des „Projektbegleitenden Ausschusses“ wurden zusätzliche Untersuchungen an losen Schüttungen mit definiertem Eisengehalt durchgeführt. Hierzu wurden zuvor hergestellte Feuerbeton-Zylinder mechanisch zerkleinert und in einem nach oben hin geöffneten und von oben angeströmten Zirkon-Tiegel in CO-Atmosphäre bei 500 °C für insgesamt 50 h ausgelagert. Die CO-Durchflussrate für die Untersuchungen betrug 10 l h^{-1} . Abbildung 6.20 zeigt die zeitabhängigen Massenänderungen dieser zerkleinerten Proben in Abhängigkeit vom zugrundeliegenden Verunreinigungsgrad und vom Anmachwassergehalts und der damit veränderten Porosität des Materials. Hierbei lässt sich ein nahezu identisches Abscheidungsverhalten wie bei zylindrischen Prüfkörpern beobachten. Unabhängig vom Verunreinigungsgrad zeigt sich zu Beginn der Auslagerungszeit eine Massenzunahme infolge erster Kohlenstoffabscheidung. Im weiteren Verlauf nimmt die Rate der Kohlenstoffabscheidung konstant ab und geht in ein lineares Wachstum über. Während sich dieses lineare Wachstum bei Schüttungen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 Ma.-% bereits nach etwa 25 h einstellt, tritt es bei Schüttungen mit einem Hämatit-Gehalt von 0,25 Ma.-% erst nach einer Versuchsdauer von etwa 40 h auf. Analog zu den Untersuchungen zum Einfluss der Permeabilität auf die Kohlenstoffabscheidung führt ein erhöhter Anmachwassergehalt und die daraus resultierende erhöhte Porosität auch zu einer deutlich erhöhten zeitabhängigen Massenzunahme. Diese Unterschiede der Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit des Anmachwassergehalts bzw. der Porosität werden mit zunehmendem Verunreinigungsgrad signifikanter.

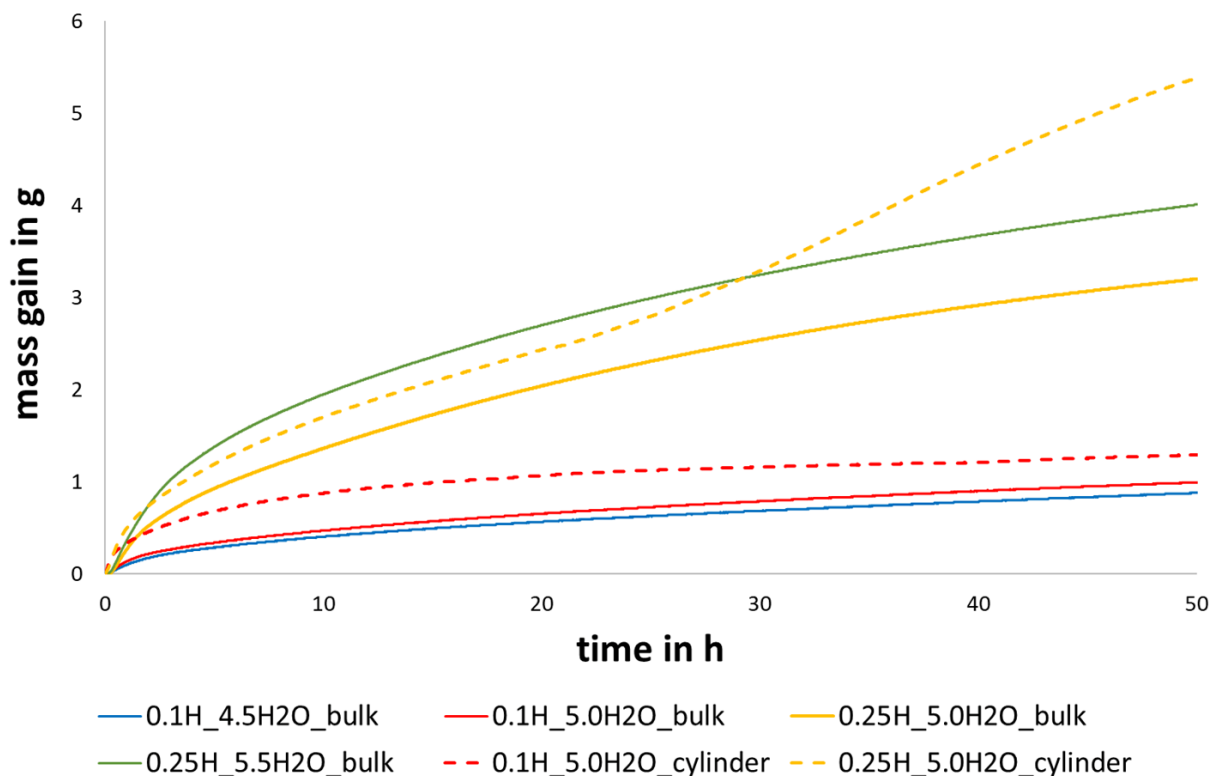


Abbildung 6.20: Versuchsreihen zur Untersuchung der zeitabhängigen Massenänderungen an losen Schüttungen in CO-Atmosphäre. Ausgelagert wurden zerkleinerte Feuerbeton-Proben mit einem Hämatit-Gehalt von 0,1 bzw. 0,25 Ma.-% und Anmachwassergehalten von 4,5 (Versuchsreihe 0.1H_4.5H2O_bulk) und 5,0 % (Versuchsreihe 0.1H_5.0H2O_bulk) bzw. 5,0 (Versuchsreihe 0.25H_5.0H2O_bulk) und 5,5 % (Versuchsreihe 0.25H_5.5H2O_bulk). Zum direkten Vergleich der zerkleinerten Proben mit den zylindrischen Proben desselben Anmachwassergehalts, wurden die entsprechenden Messungen der Abbildung als gestrichelte Kurven derselben Farbe hinzugefügt. Die Auslagerung erfolgte in einem Zirkon-Tiegel für 50 h in CO-Atmosphäre, bei einer CO-Durchflussrate von 10 l h^{-1} und einer Temperatur von 500 °C.

Der deutliche Einfluss der losen Schüttungen und damit die Erreichbarkeit der Eisenoxidpartikel ist auch in den mikroskopischen Analysen sehr deutlich erkennbar. Die Kohlenstoffnanoröhren sind in sehr großer Zahl vertreten, was für beide Hämatitkonzentrationen (0,1 und 0,25 Ma.-%) gilt (siehe Abbildung 6.21). Die Morphologie der CNTs ist variantenreich und beinhaltet sowohl dünne als auch mächtige CNTs. Die Oberflächenstruktur ist dabei rau bei den mächtigen und glatt bei den dünnen Nanoröhren. Zusätzlich sind auch zahlreiche helixförmige CNTs (Curls) vertreten, die besonders häufig bei den gut ausgebildeten CNTs (lang und dünn) und einer großen Anzahl an CNTs auftreten. Eine Abhängigkeit von der CO-Durchflussrate oder des Anmachwassergehaltes bzw. der Porosität ist nicht untersucht worden. Zudem war eine Eingrenzung des Bildungsmechanismus der Kohlenstoffnanoröhren aufgrund der hohen Anzahl und unterschiedlich ausgeprägten Strukturen sowie Morphologien nicht möglich.

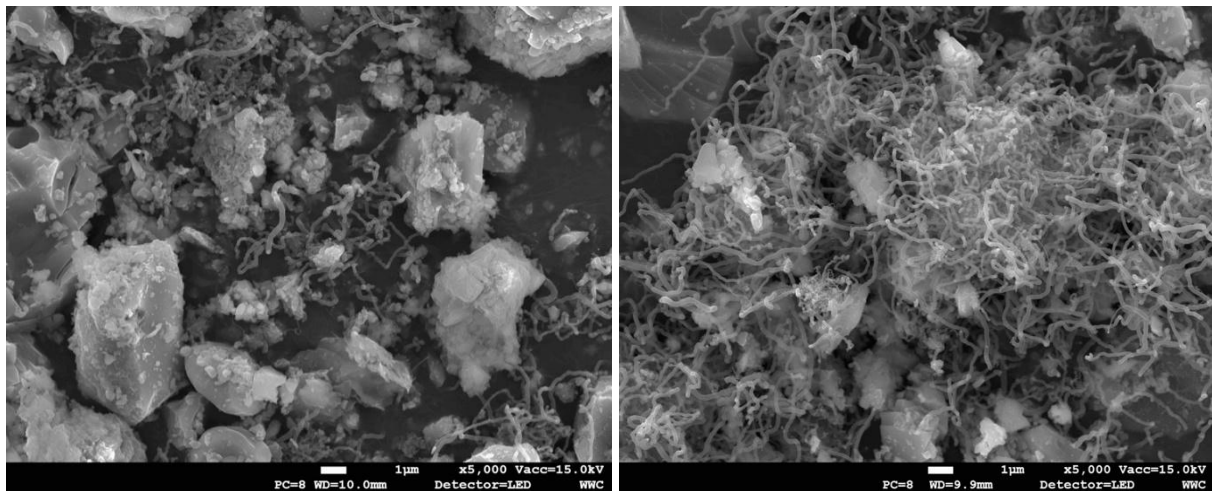


Abbildung 6.21: REM-Aufnahme von Schüttungen von Modellfeuerbetonen mit links 0,1 Ma.-% und rechts 0,25 Ma.-% Hämatit und einem Anmachwasser von 5 %. Die Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren ist stark gestiegen im Vergleich zu den Zylindern. Zudem ist die Ausbildung der CNTs in allen Varianten vertreten und zeigt eine im Verhältnis stark angestiegene Anzahl an dünnen und glatten CNTs.

7 Ergebnisdiskussion

7.1 Die Eignung des CO-Prüfstands zur in situ-Ermittlung der Kohlenstoffabscheidung

Die für die Verifizierung des Prüfstands ermittelten Blindkurven zeigen deutliche Einflüsse durch bereits in der Literatur beschriebene physikalische Phänomene und technologische Parameter. So ist während der Aufheizphase eine scheinbare Massenzunahme zu beobachten, die sich etwa auf verringerten Auftrieb durch eine abnehmende Dichte des Reaktionsgases, auf die Probe und den Probenhalter wirkende Reibungskräfte und unkontrollierte Konvektionsströme im Niedrigtemperaturbereich zurückführen lässt [26] [27]. Auffällig ist zudem, dass sich bei Auslagerung von vermeintlichen Inertproben, bestehend aus Feuerbeton-Zylindern ohne Zugabe von eisenhaltigen Phasen, eine zusätzliche Massenzunahme nach der Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid zeigt. Diese Massenänderung ist auf nicht vermeidbare rohstoffbedingte Verunreinigungen bzw. Hämatit-Reste innerhalb der Gießform zurückzuführen. Ebenfalls denkbar wäre der Einfluss der Boudouard-Reaktion, die als Gleichgewichtsreaktion immer zur Abscheidung geringer Mengen an Kohlenstoff führen kann. Da die Massenzunahme der Blindprobe nach Versuchsende mit 0,14 g jedoch etwa 16 % der finalen Kohlenstoffausbeute eines für 20 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre ausgelagerten

Feuerbeton-Zylinders mit 0,1 Ma.- % entspricht, ist eine Kombination der möglichen Ursachen anzunehmen. Da die ermittelten Blindkurven bei Auslagerung einer inerten Al_2O_3 -Pulverprobe keine nennenswerten Abweichungen aufweisen, deutet dies auf eine allgemein sehr gute Reproduzierbarkeit der Untersuchungen hin. Die Ergebnisse aus thermogravimetrischen Untersuchungen an reinem Hämatit-Pulver und an mit Hämatit dotierten Feuerbeton-Zylindern zeigen, dass der neue CO-Prüfstand quantifizierbare Daten im Hinblick auf die zeitabhängige Abscheidung von Kohlenstoff in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre liefert. Durch die hohe Genauigkeit der verwendeten Wägeeinheit lassen sich auch geringe zeitabhängige Massenzunahmen dokumentieren. Die geringen Mittelwertabweichungen der Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen unter Verwendung eines Werkstoffsystems mit unterschiedlichen Komponenten, Korngrößen und Additiven deuten auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Untersuchungen hin. Hierbei liegt die höchste errechnete Abweichung vom Mittelwert innerhalb einer Versuchsreihe bei nur 4,98 %, während die geringste errechnete Mittelwertabweichung innerhalb einer Messreihe 1,90 % beträgt. Um die Reproduzierbarkeit der Messdaten statistisch abzusichern und die Prüfmethodik allumfassend zu verifizieren, sind Messungen in weiteren Laboren vorgesehen.

Im Vergleich hierzu stehen die Abweichungen vom Mittelwert im Rahmen eines Vergleichs der Wachstumsraten der Hauptversuchsreihen über einen vierstündigen Versuchszeitraum. Hierbei wurden alle Messreihen einer Hauptversuchsreihe (FB_0.1H und FB_0.5H) miteinander verglichen und die Abweichung der Massenzunahmen infolge von Kohlenstoffabscheidung nach einer Versuchsdauer von 4 h ermittelt. Auffällig ist der deutliche Unterschied der beiden Werte der Mittelwertabweichung (7,36 % für FB_0.5H und 3,49 % für FB_0.1H). Durch den allgemein ähnlichen Verlauf der zeitabhängigen Kohlenstoffabscheidung besteht Grund zur Annahme, dass diese Abweichung nicht die Folge von messtechnischen Problemen ist, sondern durch variierende Gefügeeigenschaften der Feuerbetone hervorgerufen wird. Da auch Proben aus einem Batch, also aus einer Herstellungscharge, deutliche Gefügeunterschiede aufweisen können, sind differierende Transportwege des Reaktionsgases ins Probeninnere als mögliche Ursache denkbar. Dies wiederum könnte zu unterschiedlichen Strömungsbedingungen im Prüfkörper und als Resultat dessen zu uneinheitlichen Wachstumsraten durch Kohlenstoffabscheidung führen. Ein weiterer Vorteil des entwickelten Prüfstands liegt in der Vielfalt des zu untersuchenden Materials. Während bei den gängigen Prüfverfahren zur CO-Beständigkeit nur bereits fertige feuerfeste Erzeugnisse auf ihre CO-Beständigkeit untersucht werden können, bietet der in diesem Forschungsvorhaben entwickelte Prüfstand zusätzlich die Möglichkeit, Rohstoffschüttungen hinsichtlich ihrer enthaltenen Verunreinigungen und der damit verbundenen Tendenz zur Kohlenstoffabscheidung zu untersuchen. Dies gibt den Herstellern feuerfester Produkte die Möglichkeit, im Vorfeld bereits geeignete Rohstoffe für die Herstellung von CO-beständigen feuerfesten Erzeugnissen auszuwählen.

Die während der thermogravimetrischen Untersuchungen an reinem Fe_2O_3 -Pulver beobachtete Massenabnahme zu Beginn der Haltezeit lässt sich auf die Reduktion der Fe_2O_3 -Phase zurückführen. Diese zeitgleich zur ersten Bildung von Kohlenstoff auftretende Reduktion des Eisenoxids und der damit verbundene Massenverlust konnte bereits von Bost et al. beobachtet werden [6]. Innerhalb der Untersuchungen zur Reaktionskinetik im Laufe der Vorversuche kam es jedoch zu einer zeitlichen Verzögerung der zuvor beschriebenen Reduktion und der damit einhergehenden Abnahme der Masse. Diese zeitliche Verzögerung lässt sich jedoch durch eine abweichende Versuchsdurchführung und variierenden Reaktionsatmosphären erklären, da Bost et al. eine Gaszusammensetzung mit 11 % Wasserstoff für die Versuche mit Fe_2O_3 -Pulver nutzten.

Dies ermöglicht einen direkten Vergleich mit den Versuchsbedingungen der Prüfung der CO-Beständigkeit nach Norm, in der ebenfalls ausschließlich Kohlenstoffmonoxid als Reaktionsgas verwendet wird. Wie bereits in der Literatur beschrieben [6] [20] [11], erhöht Wasserstoff die Reaktionskinetik und die damit verbundene zeitabhängige Kohlenstoffabscheidung signifikant. Zusätzlich hierzu erfolgte innerhalb der Vorversuchsreihen sowie der Versuchsreihen zur Ermittlung der Wiederholbarkeit vor der Einleitung von Kohlenstoffmonoxid als Reaktionsgas bei Erreichen einer Temperatur von 430 °C die Zufuhr von Stickstoff in die Reaktionskammer, um vorhandene Luftanteile aus der Reaktionskammer zu verdrängen und unerwünschte Oxidationsreaktionen zu vermeiden. Daher ist nicht auszuschließen, dass sich unmittelbar zu Beginn der Haltezeit und dem gleichzeitigen Erreichen der angestrebten Auslagerungstemperatur von 500 °C noch Anteile an Inertgas in Form von Stickstoff in der Reaktionsatmosphäre befinden. Der fehlende Anteil an Wasserstoff als Beschleuniger der beteiligten Reaktionen und nicht-reaktive Restbestandteile an Stickstoff in der Reaktionsatmosphäre zu Beginn der Haltezeit lassen sich daher als plausible Gründe für die zeitlich verzögerte Massenabnahme und die darauffolgende Kohlenstoffabscheidung innerhalb der Vorversuchsreihen mit Fe_2O_3 -Pulver anführen. Der im Anschluss an die Abnahme der Masse zunächst moderate und im weiteren Verlauf steile Anstieg der Wachstumsrate wurde ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben [14] [6] [2]. Die deutliche Erhöhung der zeitabhängigen Massenzunahme ist hierbei auf die vorherige Reduktion der Hämatit-Phase und die Entstehung von elementarem Eisen und Zementit (Fe_3C) durch Übersättigung des metallischen Eisens mit abgeschiedenem Kohlenstoff zurückzuführen. Entsprechend der von Bonnet et al. beschriebenen Instabilität des Zementits wird dieser durch weiteren Kohlenstoff-Niederschlag aus der Atmosphäre und durch innerhalb der Graphit-Zementit-Zwischenschicht wachsende Basalflächen des Graphits zersetzt. Der entsprechende Reaktionsmechanismus der Zersetzung ist Kapitel 1.1 zu entnehmen [7]. Die Basalflächen des Graphits dienen hierbei als zusätzliche Haftfläche für Kohlenstoff-Atome und wirken ebenfalls katalytisch in Bezug auf die Reaktionskinetik der Kohlenstoffabscheidung. Die starke Verringerung der Kohlenstoffabscheidungsrate nach Erreichen eines diesbezüglichen Maximums, wie sie von Krause und Bost beobachtet wurde, konnte innerhalb der durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Aufgrund der zuvor bereits erwähnten zeitlichen Verzögerung der erwarteten Reaktionen wurde die Auslagerungszeit in den Hauptversuchsreihen zum Einfluss der CO-Durchflussrate deutlich erhöht, um den möglichen Zeitpunkt eines Maximums und der damit verbundenen Verringerung der zeitabhängigen Massenzunahme zu ermitteln. Die entsprechenden Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert. Eine Verringerung der Temperatur durch Beendigung der Haltezeit und Abschaltung der Ofensteuerung sorgt jedoch für eine unmittelbare Abnahme der zeitabhängigen Massenzunahme. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Berry et al., die den Einfluss der Temperatur auf die Verfügbarkeit von Katalysatoren im Rahmen der Boudouard-Reaktion untersuchten [28]. Hierbei konnte das Maximum der Kohlenstoffabscheidungsrate einer vorherrschenden Temperatur von ca. 500 °C zugeordnet werden. Mit sinkender Temperatur zeigte sich hierbei analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit eine signifikante Verringerung der zeitabhängigen Kohlenstoffabscheidung. Im Rahmen der thermogravimetrischen Untersuchungen an Hämatit, zeigte sich für eine der ausgelagerten Pulver-Schüttungen eine deutlich abweichende Wachstumsrate mit sichtbar niedrigerer Kohlenstoffausbeute aufgrund einer Verzögerung des Wachstums von Kohlenstoff. In Anbetracht der Tatsache, dass die beiden Vergleichsproben eine von Beginn an nahezu identische Wachstumsrate aufweisen, liegt die Annahme nahe, dass es sich nicht um eine messtechnische Abweichung des verwendeten Prüfstands handelt. Durch die Auslagerung des Fe_2O_3 -Pulvers innerhalb eines Korund-Tiegels, besteht die Möglichkeit, dass die

Anströmbedingungen in Abhängigkeit der Verteilung des Pulvers im Tiegel und einer dadurch bedingten, inhomogenen Packungsdichte deutlichen Abweichungen unterliegen können. Des Weiteren konnte durch rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen die Anwesenheit von Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen werden. Die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren im Rahmen eines VLS-Prozesses mit katalytisch wirksamen Phasen wie Eisen ist bereits in einer Vielzahl von Arbeiten ausführlich beschrieben worden [3] [14] [20]. Zusätzlich hierzu wurde durch Simulationen eine Begünstigung für die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren in einem intermediären Temperaturbereich (800-1400 K) prognostiziert [21]. Die innerhalb der Versuchsreihen vorherrschende Reaktionstemperatur liegt zwar mit 500 °C etwa 27 °C unterhalb dieses Temperaturbereichs, scheint aber dennoch das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren zu begünstigen. Die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren nach Auslagerung von Fe₂O₃-Pulver innerhalb des entwickelten CO-Reaktors verifiziert den korrekten Ablauf der angestrebten Reaktion und die damit verbundene Kohlenstoffabscheidung. Die erhebliche Menge an vorgefundenen Nanoröhren deutet zusätzlich auf eine beschleunigte Reaktionskinetik hin. Dies lässt sich durch die hohe Spülrate von 60 l h⁻¹ auf ein Reaktionskammervolumen von 8,1 l und eine damit sehr ergiebige Kohlenstoffquelle erklären. Unter idealisierten Bedingungen findet hierbei innerhalb von ca. 8 min ein vollständiger Austausch der Reaktionsatmosphäre statt und liefert in hohem Maße Nachschub für die Abscheidung von Kohlenstoff durch kontinuierliche Zufuhr von Kohlenstoffmonoxid. Ob sich die zeitabhängige Massenzunahme und die Menge der entstehenden Nanoröhren weiter erhöhen lässt, wurde in Untersuchungen zum Einfluss der CO-Durchflussrate auf die Kohlenstoffabscheidung ermittelt. Die entsprechenden Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt erläutert. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass Ding et al. bereits die Bildung von Fulleren-Strukturen unter erhöhter Zugabe-Rate von Kohlenstoffatomen prognostizierte. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren steigt dagegen mit sinkender Zugabe-Rate der Kohlenstoffatome [21]. Anhand der identifizierten Phasen aus den XRD-Untersuchungen (Zementit, Magnetit und Kohlenstoff) lässt sich der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffabscheidung im Rahmen der reversen Boudouard-Reaktion zweifelsfrei bestätigen und deckt sich mit den Beobachtungen der Literatur [14] [6] [7]. Trotz der Unsicherheit in Bezug auf den tatsächlichen Nachweis von Wüstit mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist die Anwesenheit von Wüstit als Resultat der Reduktion von Eisenoxiden mit höherer Oxidationsstufe realistisch und im Rahmen des Reaktionsmechanismus als sehr wahrscheinlich zu erachten.

7.2 Untersuchungen zur potenziellen Verkürzung der Prüfdauer und einer möglichen Lebensdauerprognose

Innerhalb der Untersuchungen zum Einfluss der CO-Durchflussrate auf die Kohlenstoffabscheidung konnte keine eindeutige Systematik hinsichtlich einer Begünstigung/Hemmung der Kinetik durch höhere bzw. niedrigere Gasdurchflussraten ermittelt werden. Bei Auslagerung von zylindrischen Feuerbeton-Proben mit einem Hämatit-Verunreinigungsgrad von 0,1 Ma.-% bewirken alle untersuchten CO-Durchflussraten eine nahezu identische zeitabhängige Massenänderung durch Kohlenstoffabscheidung. Erst nach einer Auslagerungszeit von 20 h sind geringe Unterschiede im Hinblick auf die zeitabhängige Massenzunahme zu erkennen. Hierbei ist jedoch keine gerichtete Tendenz in Bezug auf die CO-Durchflussrate zu beobachten. Dies lässt die Annahme zu, dass die geringfügigen Differenzen der zeitabhängigen Massenzunahme auf Gefügeunterschiede des untersuchten Probenmaterials zurückzuführen sind. Zu ähnlichen Ergebnissen führen die Untersuchungen an Feuerbeton-Proben mit einem Hämatit-Gehalt von 0,25 Ma.-%. Eine Systematik zum Einfluss der

Durchflussrate von Kohlenstoffmonoxid lässt sich auch innerhalb dieser Versuchsreihe nicht beobachten. Analog zur Versuchsreihe mit geringerem Verunreinigungsgrad, weisen alle Prüfkörper sehr ähnliche zeitabhängige Massenzunahmen durch Kohlenstoffabscheidung, ohne signifikante Unterschiede, bezogen auf den Einfluss der CO-Durchflussrate, auf. Auffällig ist hierbei jedoch, dass die zeitabhängigen Massenzunahmen nicht - wie in der Literatur antizipiert - ein Maximum erreichen und danach abnehmen. Stattdessen zeigt sich nach einer Auslagerungszeit von etwa 40 h eine erneute Steigerung der zeitabhängigen Massenzunahme, die bis zum Ende der Versuchsdauer anhält. Die nach der Auslagerungszeit entnommenen Prüfkörper zeigen deutliche Rissbildung an der Oberfläche und eine Volumenexpansion (Abbildung 7.1).



Abbildung 7.1: Zylindrische Feuerbeton-Pröben mit einem Hämatit-Gehalt von 0,25 Ma.-% nach Auslagerung für 50 h in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre bei 500 °C. Links: Auslagerung bei einer CO-Durchflussrate von 10 l h⁻¹; Mitte: Auslagerung bei einer CO-Durchflussrate von 20 l h⁻¹; Rechts: Auslagerung bei einer CO-Durchflussrate von 40 l h⁻¹; Alle Prüfkörper weisen starke Rissbildung an der Oberfläche und eine deutlich sichtbare Volumenexpansion auf.

Aufgrund der beobachteten Rissbildung und dem gleichzeitigen Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme besteht die Annahme, dass durch die Rissbildung eine Offenlegung weiterer Diffusionswege im Gefüge stattfindet. Hierdurch werden bislang unerreichbare oder schlecht erreichbare katalytisch wirksame Partikel von Kohlenstoffmonoxid angeströmt, was zu einer gesteigerten Kinetik der Kohlenstoffabscheidung führt. Dies legt einen erheblichen Einfluss der Gaspermeabilität auf die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung im feuerfesten Gefüge nahe, weshalb zusätzliche Untersuchungen durchgeführt wurden, deren Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel erläutert werden. Bei der Auslagerung von Proben mit einem erhöhten Hämatit-Gehalt von 0,5 Ma.-% sind im Vergleich zu zwei Versuchsreihen mit niedrigerem Verunreinigungsgrad ab einer Versuchsdauer von ca. 10 h deutlich Unterschiede zwischen den zeitabhängigen Massenzunahmen zu sehen. Trotz der markanten Unterschiede zwischen den zeitabhängigen Massenänderungen kann jedoch auch innerhalb dieser Versuchsreihe keine eindeutige Systematik in Bezug auf eine Begünstigung oder Hemmung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit der CO-Durchflussrate ermittelt werden. So zeigen hier sowohl Untersuchungen mit 40 l h⁻¹ als höchste Durchflussrate sowie 20 l h⁻¹, also eine deutlich geringere Durchflussrate, sehr vergleichbare zeitabhängige Massenzunahmen. In Bezug auf den bereits beschriebenen Wiederanstieg der zeitabhängigen Massenzunahme gibt es ebenfalls deutliche Unterschiede zu der Versuchsreihe mit einem Hämatit-Gehalt von 0,25 Ma.-%. Die Prüfkörper mit 0,5 Ma.-% Hämatit zeigen bereits ab einer Versuchsdauer von etwa 10 bis 12 h eine erneute Zunahme der zeitabhängigen Massenänderung infolge von Kohlenstoffabscheidung. Damit verkürzt sich die Zeit bis zum Eintritt dieses Wiederanstiegs im Vergleich zu Proben mit einem Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% um etwa 30 h. Dieser Wiederanstieg dauert jeweils bis zur vollständigen Zerstörung des Prüfkörpers an, welcher

sich innerhalb der abgebildeten Messdaten als Sprung entlang der Ordinate zeigt. Hierbei ist besonders auffällig, dass es trotz der nahezu identischen Ausgangsmasse der Prüfkörper und des gleichen Verunreinigungsgrades keine identische Kohlenstoffabscheidungs- menge gibt, die zur Zerstörung des feuerfesten Materials führt. Die finalen Kohlenstoffabscheidungs- mengen, die zur Zerstörung des Materials führen, variieren innerhalb der Messreihe deutlich zwischen etwa 5 bis 6,5 g. Diese Beobachtung lässt Grund zur Annahme, dass es keine allgemeingültige Kohlenstoffabscheidungs- menge gibt, die zur Zerstörung des feuerfesten Gefüges führt. Eine Prognose der Lebensdauer allein auf Basis dieser Information ist daher nicht möglich und erfordert weitreichendere Untersuchungen zum Einfluss auf die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung.

7.3 Untersuchungen zum Einfluss der Permeabilität feuerfester Werkstoff auf die Kohlenstoffabscheidung

Bereits die Erhöhung des Wassergehalts verflüssigter Feuerbetone um 0,5 % und die damit einhergehende Vergrößerung der Porosität der Prüfkörper sorgt für einen eindeutigen Unterschied hinsichtlich der Kohlenstoffabscheidung. Bei Feuerbetonen mit niedrigem Verun- reinigungsgrad (0,1 Ma.-% Hämatit) beschränken sich die Unterschiede hauptsächlich auf die ersten Stunden der Auslagerung in CO-Atmosphäre. Hier ist im Vergleich zu den Proben mit geringerer Porosität eine allgemein höhere zeitabhängige Massenzunahme durch Kohlenstoff- abscheidung bis zu einer Versuchsdauer von etwa 25–30 h zu beobachten. Bei einem höheren Verunreinigungsgrad von 0,25 Ma.-% lässt sich die erhöhte zeitabhängige Massenzunahme über den gesamten Versuchszeitraum beobachten. Dies lässt sich zum einen durch die höhere Porosität des Materials nach Austreibung des erhöhten Wassergehalts, aber auch durch die höhere Menge an katalytisch wirksamen Partikeln im Gefüge erklären. Diese sorgen für eine erhöhte Kohlenstoffabscheidung, was wiederum zu Rissbildung und damit verbunden zu neuen, zusätzlichen Diffusionswegen für CO-Gas führt. Besonders die Rissbildungsprozesse und die daraus resultierenden neuen Diffusionswege sorgen hierbei für einen selbstver- stärkenden Zerstörungsprozess des Materials, da die sukzessive Erhöhung der Permeabilität durch neue Diffusionswege in Form von Risswachstum zu einer Freilegung von bislang für das CO-Gas unerreichbaren katalytisch wirksamen Partikeln führt. Die immer weiter fort- schreitende Rissbildung und der dafür verantwortliche Kristallisationsdruck des Kohlenstoffs führen in letzter Konsequenz zur Zerstörung des Materials, da das gesamte Gefüge desintegriert. Dieser antizipierte Einfluss der Permeabilität wird durch die Untersuchungen an zerkleinerten Feuerbeton-Proben mit variierenden Wassergehalten untermauert. Analog zu den Untersuchungen an zylindrischen Proben zeigen die zerkleinerten Proben mit größerer Porosität eine allgemein erhöhte zeitabhängige Massenzunahme durch Kohlenstoffab- scheidung. Diese Erhöhung wird mit steigendem Verunreinigungsgrad noch signifikanter, was auf die zuvor beschriebene Abhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung von Verunreinigungs- grad und Permeabilität zurückzuführen ist. Mit zunehmender Permeabilität ist auch mit einem erhöhten Einfluss der CO-Durchflussrate zu rechnen. Da durch größere Diffusionswege auch ein größeres von CO-Gas erreichbares Volumen zur Verfügung steht, besteht Grund zur Annahme, dass mit steigender Permeabilität auch erhöhte CO-Durchflussraten die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung begünstigen. Da die Permeabilität des Werkstoffs einen entscheidenden Einfluss auf viele Aspekte der Kohlenstoffabscheidung im feuerfesten Gefüge zu haben scheint, ist eine umfassende Aufklärung dieses Einflusses in einem weiteren FuE- Vorhaben vorgesehen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] O. Boudouard: „Les phénomènes de combustion dans les foyers“, *Rev. Phys. Chim.*, Nr. 15, p. 385–400, 1901.
- [2] W. Baukloh und G. Henke: „Effect of Metals and Metal Oxides on the Decomposition of CO and its Significance“, *Metallwissenschaft*, Nr. 19, pp. 463-470, 1940.
- [3] O. Krause und J. Pötschke: „The predictability of CO resistance of refractory materials by state-of-the-art test methods“, *InterCeram*, Nr. 57, pp. 176-180, 2008.
- [4] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin und G. G. Kuvshinov: „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.*, Nr. 201, p. 183–197, 2001.
- [5] Zimmermann, *Z. Physik. Chem.*, Nr. 45, p. 1231 & 3663, 1903.
- [6] N. Bost, M. R. Ammar, M. L. Bouchetou und J. Poirier: „The catalytic effect of iron oxides on the formation of nano-carbon by the Boudouard reaction in refractories“, *Journal of the European Ceramic Society*, Nr. 36, pp. 2133 - 2142, 2016.
- [7] F. Bonnet, F. Ropital, Y. Berthier und P. Marcus: „Filamentous carbon formation caused by catalytic metal particles from iron oxide“, *Mater. Corros.*, Nr. 54, pp. 870 - 880, 2003.
- [8] O. Krause, C. Dannert und L. Redecker: „Neue Ergebnisse zum Verhalten von feuerfesten Erzeugnissen in CO-Atmosphäre – Vorschläge zur Verbesserung der aktuellen Prüfnormen, Teil 1“, *Keram. Z.*, Nr. 64 [6], pp. 348 - 351, 2012.
- [9] O. Krause, C. Dannert und L. Redecker: „Neue Ergebnisse zum Verhalten von feuerfesten Erzeugnissen in CO-Atmosphäre – Vorschläge zur Verbesserung der aktuellen Prüfnormen, Teil 2“, *Keram. Z.*, Nr. 65 [1], pp. 41 - 44, 2013.
- [10] M. Schnabel: „Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse für den Einsatz unter CO- und Abriebbeanspruchung“, *Stahl und Eisen Special*, pp. 185-189, 1997.
- [11] P. L. Walker, J. F. Raicszawski und G. R. Imperial: „Carbon formation from carbon monoxide–hydrogen mixtures over iron catalysts: II. Rates of carbon formation“, *J. Phys. Chem.*, Nr. 63, 140-149, 1959.
- [12] E. T. Turkdogan und J. V. Vinters: „Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: I. Carbon deposition in H₂–CO mixtures“, *Metall. Trans.*, Nr. 5, 11-19, 1974.
- [13] N. Towhidi und J. Szekely: „Influence of C deposition on the reduction kinetics of commercial grade hematite pellets with CO, H₂ and N₂“, *Metall. Trans.*, 14, 359–367, 1983.
- [14] IGF-Vorhaben 14161 N: „Ursachen für den Verschleiß feuerfester Werkstoffe, insbesondere ungeformter feuerfester Erzeugnisse, unter CO- Atmosphäre“, Abschlussbericht, 2006.

- [15] O. Krause und J. Pötschke: „Resistance of Refractory Products to Carbon Monoxide: Kinetics of Carbon Deposition in Consideration of Apparent Carbon Modifications“, *Unitecr 07, Proceedings*, Nr. ISBN 978-3-00-021528-5, pp. 242-245, 2007.
- [16] S. Iijima: „Helical microtubules of graphitic carbon“, *Nature*, Nr. 354, pp. 56-58, 1991.
- [17] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Cho und Y. Ando: „Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes“, *Synthetic Metals*, Nr. 103 [1], p. 2543–2546, 1999.
- [18] M. Yu, B. Files, S. Arepalli und R. Ruoff: „Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties“, *Physical Review Letters*, Nr. 84 [24], p. 5552–5555, 2000.
- [19] J. Che, T. Çağın und W. G. III: „Thermal conductivity of carbon nanotubes“, *Nanotechnology*, Nr. 11, p. 65–69, 2000.
- [20] IGF-Vorhaben 15888 N: „Einfluss der C – H – O – Atmosphäre auf die Vorhersagbarkeit der Korrosionsbeständigkeit feuerfester Erzeugnisse“, Abschlussbericht, 2011.
- [21] F. Ding, K. Bolton und A. Rosén: „Nucleation and Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study“, *The Journal of Physical Chemistry*, Nr. 108 [45], p. 17369–17377, 2004.
- [22] Y. Shibuta und S. Maruyama: „Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method“, *Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo*, 2003.
- [23] B. G., I. S. und F. Kavishe: „Comparison of Straight and Helical Nanotube Production in a Swirled Fluid CVD Reactor“, *International Scholarly Research Notices 2012*, 2012.
- [24] M. Lin, J. Y. Tan, C. Boothroyd und K. Loh: „Direct Observation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth at the Atomistic Scale“, *Nano Lett.*, Nr. 6 [3], p. 449–452, 2006.
- [25] Y. Mos, A. Vermeulen, C. Buisman und J. Weijma: „X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration“, *Geomicrobiology Journal*, Nr. 35 [6], p. 511–517, 2018.
- [26] C.-H. Horte und J. Wiegmann: „Störeinflüsse bei empfindlichen Thermogravimetrischen Messungen mit dem Derivatographen“, *Journal of Thermal Analysis*, Nr. 34, pp. 279-287, 1988.
- [27] J. Krautwald: „Entwicklung eines Thermogravimetrie-Reaktors zur simultanen Untersuchung von Reaktion und Desaktivierung heterogener Katalysatoren“, *Dissertation, Brandenburgisch Technische Universität Cottbus*, 2009.
- [28] T. Berry, R. Ames und R. Snow: „Influence of Impurities and Role of Iron Carbides in Deposition of Carbon from Carbon Monoxide“, *Journal of The American Ceramic Society*, Nr. 39 [9], p. 309–318, 1956.