



Förder-
mitglied

ZUM EINFLUSS VON H_2/H_2O AUF FEUERFESTKERAMIKEN FÜR SEKUNDÄRALUMINIUMSCHMELZEN

Cölle, D., Schlimm, N., Schreiner, D., Vesenberg, B.

EKW GMBH, EISENBERG, GERMANY



KONKLUSION & AUSBLICK

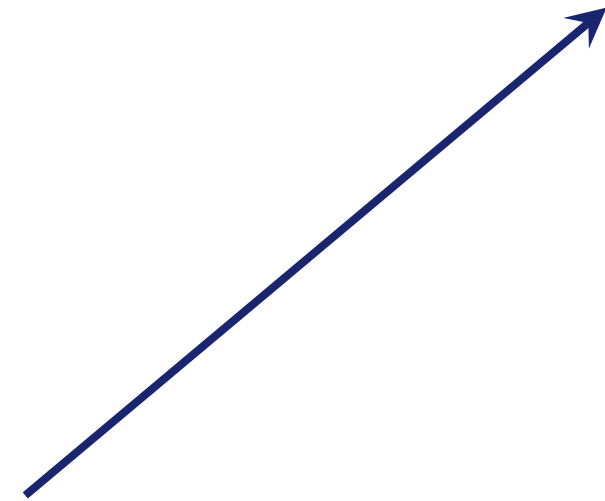
MOTIVATION



EXPERIMENTELLES



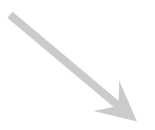
ANALYTIK & BERECHNUNGEN





KONKLUSION & AUSBLICK

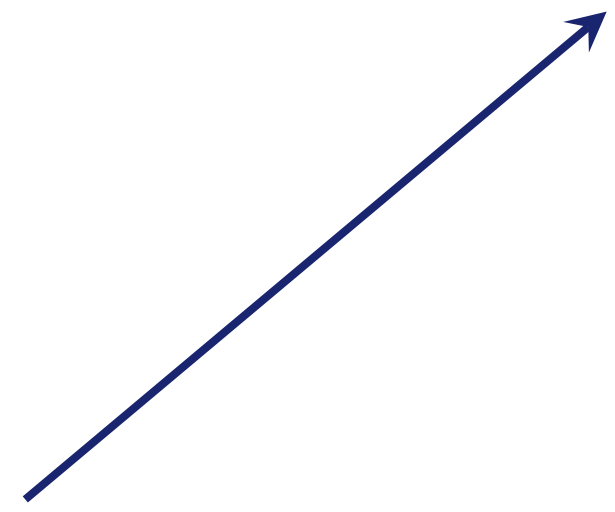
MOTIVATION



EXPERIMENTELLES

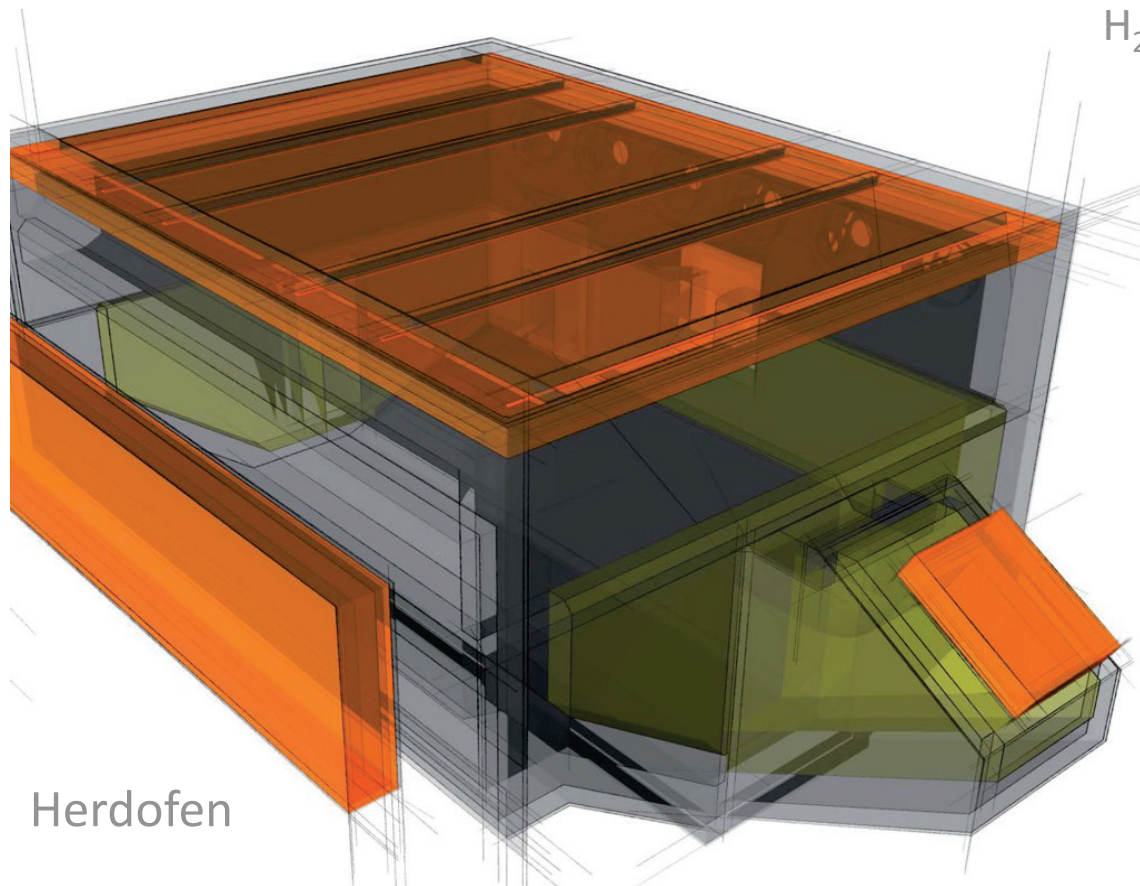


ANALYTIK & BERECHNUNGEN

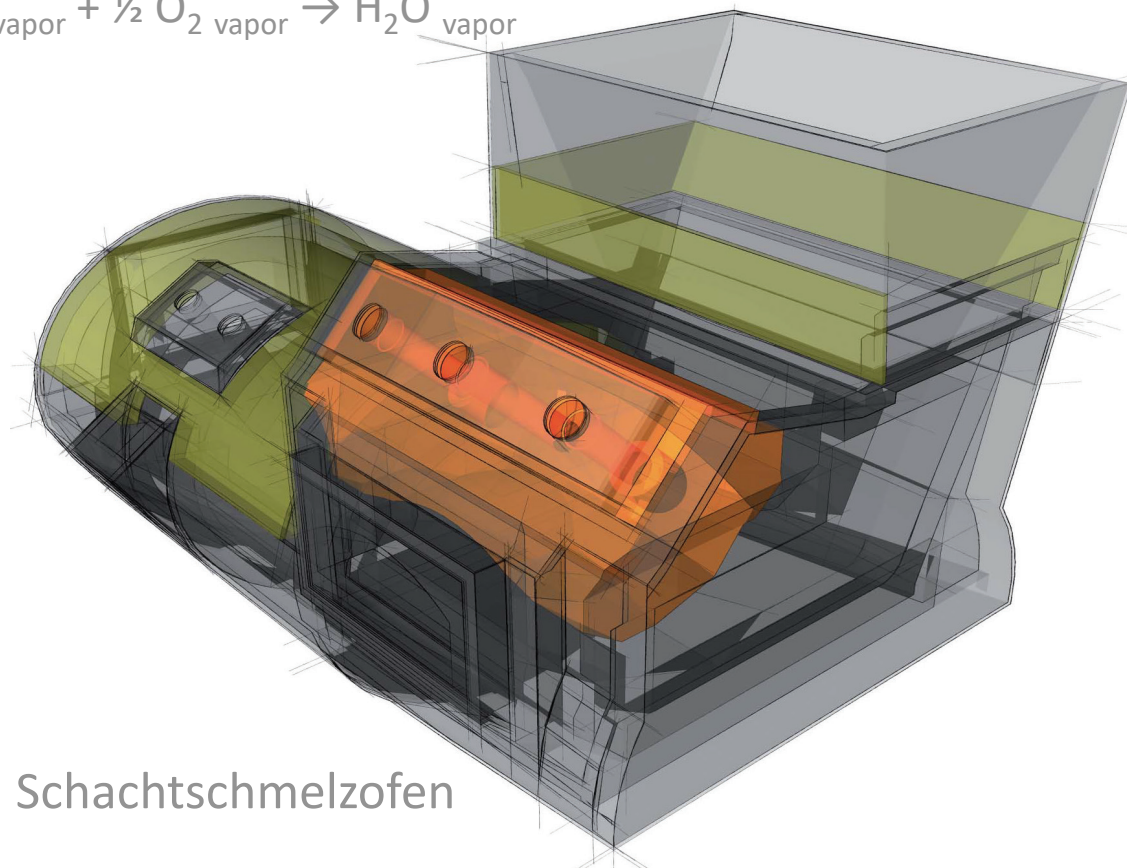


Motivation

Emissionsoptimierter Schmelzprozess



Herdofen



Schachtschmelzofen

Motivation

Zum Brennstoff H₂

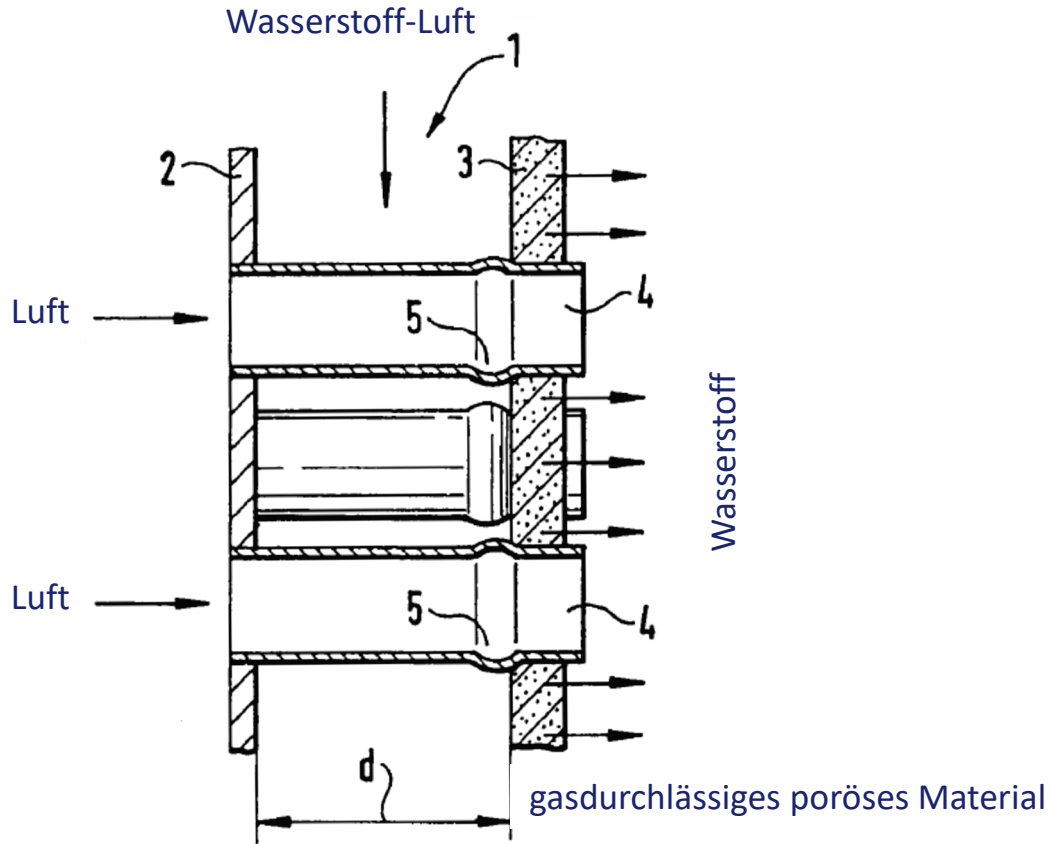
Wasserstoff:

„Die Auswirkungen von Wasserstoff auf den Menschen und die Umwelt sind bislang nur wenig erforscht. Gefährdungen gehen weniger von seiner Toxizität als von seiner hohen Entzündlichkeit aus.

Dies kann verdeutlicht werden durch seine bei Umgebungsbedingungen im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen sehr weiten Explosionsgrenzen von 4 Vol. % (UEG) bis 77 Vol. % (OEG).“

Motivation

Verbrennung wasserstoffreicher Gemische



Hohe **Brenngeschwindigkeit** und Diffusivität von Wasserstoff erschweren eine Stabilisierung der Flammenfront

Verbrennungsluft über Röhrrchen zum Brennraum
Ausbildung von **Mikrobrennzonen**, Reduktion von NO_x

Sicherer Betrieb: Senkung der Brenngeschwindigkeit durch Erhöhung der **Luftzahl** bei vorgemischter Verbrennungsführung

Exemplarische Darstellung

Suttrop, F.: Verfahren und Brenner zum Verbrennen von Wasserstoff, Europäisches Patent EP 0780631 B1 (1996)

Motivation

Einige Bruttogleichungen

Mullit



Silika

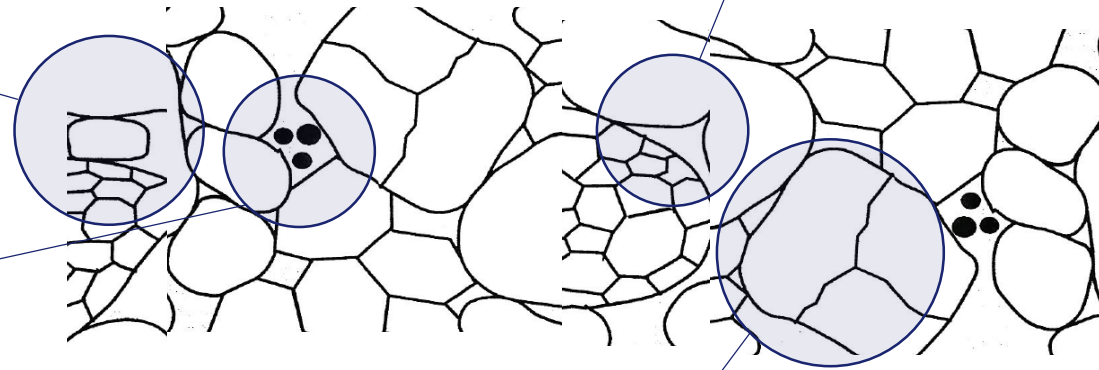


Gasförmige Spezies des SiO_2

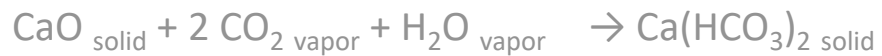
$T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$: Si(OH)_4

$T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$: SiO

Kombination mit CAC: CAS_2



CAC



Korund



Motivation

Reaktionsvermögen von Bariumsulfat

Schmelzmetallurgie

Fallbeispiel: Bariumsulfat wird durch AlMg5-Legierung reduziert. Die Reaktion kann beschrieben werden mit



Die Bildung von Spinell erfolgt solange, bis das Mg am Reaktionsort verbraucht ist. Bariumsulfat wird durch das Al reduziert nach



wobei festes Bariumsulfid thermodynamisch stabil wird.

Geruchsentwicklung

Ein intensiver Geruch in Kontakt mit H_2O , beispielsweise während einer Nasspräparation entsprechenden Probenmaterials, ließe sich erklären mit



was nicht zuletzt für den Nachweis der Barytreduktion herangezogen werden kann.



KONKLUSION & AUSBLICK

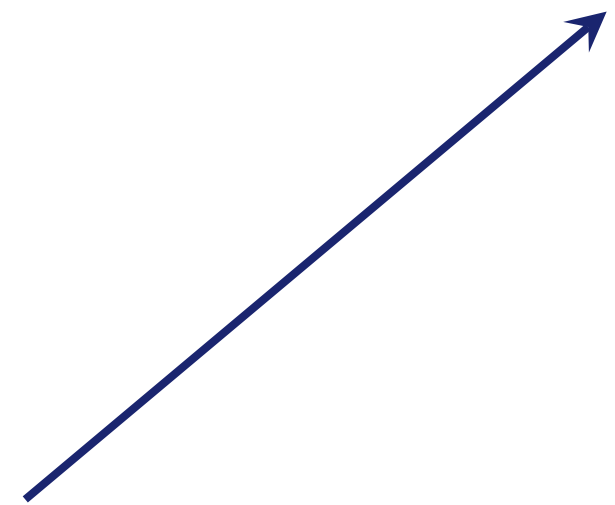
MOTIVATION



EXPERIMENTELLES



ANALYTIK & BERECHNUNGEN



Experimentelles Zum Werkstoffportfolio



LCC BX

Feuerbeton | Bauxit

Basiert auf aufbereiteten
Hochtonerderohstoffen

Bindung CAC

Infiltrationsschutz via Additive

Multiple Phasen I

Akzessorische Bestandteile

Feuerbeton | Mullit

Basiert auf aufbereiteten
Aluminiumsilikatrohstoffen

Bindung CAC

Hohe Thermoschockresistenz

Multiple Phasen II

Akzessorische Bestandteile

LCC MUL

NF1 | 850 °C / 5 h

Segmente 58-70 mm × 25 mm × 250 mm
„Finger“ 25 mm × 25 mm × 200 mm

Geformtes Feuerfesterzeugnis | Bauxit

Basiert auf aufbereiteten Hochtonerderohstoffen

Bindung Phosphorsäure/Aluminiummonophosphate

Infiltrationsschutz per se

Multiple Phasen

Akzessorische Bestandteile

Bauxitsteine

Experimentelles Zum Werkstoffportfolio

NF1 | 850 °C / 5 h

Segmente 58-70 mm × 25 mm × 250 mm
„Finger“ 25 mm × 25 mm × 200 mm

LCC BX

Feuerbeton | Bauxit

Basiert auf aufbereiteten
Hochtonerderohstoffen

Bindung CAC

Infiltrationsschutz via Additive

Multiple Phasen I

Akzessorische Bestandteile

Feuerbeton | Mullit

Basiert auf aufbereiteten
Aluminiumsilikatrohstoffen

Bindung CAC

Hohe Thermoschockresistenz

Multiple Phasen II

Akzessorische Bestandteile

LCC MUL

Ungeformtes Feuerfesterzeugnis | Sintertonerde

Basiert auf synthetischen Hochtonerderohstoffen

Bindung Phosphorsäure/Aluminiummonophosphate

Infiltrationsschutz per se

Zweiphasig | Magnesiumaluminat

Keine akzessorischen Bestandteile

NCC A-MA

Experimentelles Induktionsschmelzanlage (ISA)

§1 Integration Wasserverdampfer in ISA

§2 Acht Segmente formieren Tiegel | Aluminium-Legierung EN AW-Al Zn5,5MgCu (EN AW-7075) ca. 5 kg | Prüftemperatur 850 °C

§3 Kuppel umschließt Raum oberhalb Tiegel und Badspiegel | Generierung **Wasserdampfatosphäre** | Spülrate > 20 l H₂O_{vapor}/min 1 h

§4 Innerhalb der Kuppel ca. 14 cm tiefes Eintauchen der vier Finger in die Aluminiumschmelze | Schroffer Temperaturanstieg (TWB)

§5 Einstündige Benetzung der Finger mit Aluminiumlegierung

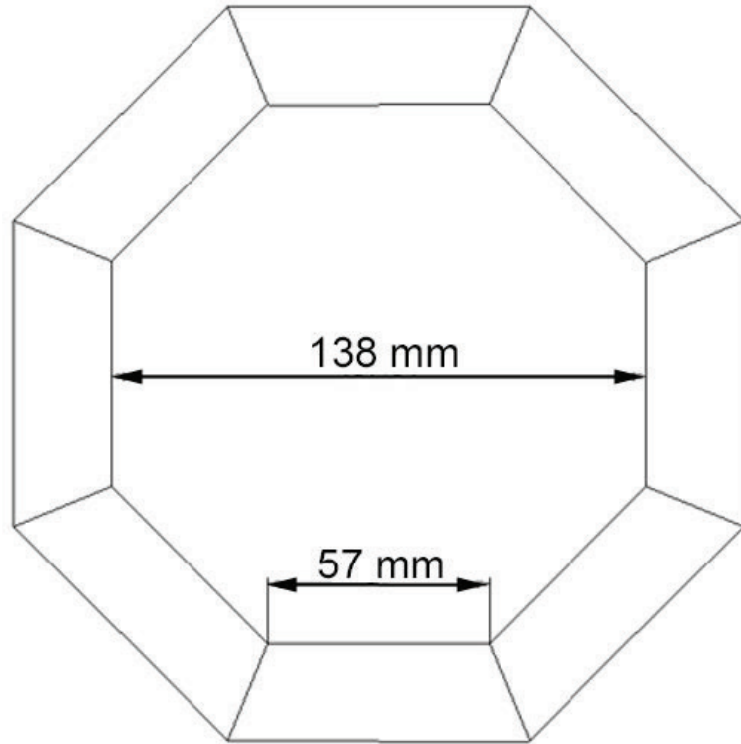
§6 Verbleibende Eintauchtiefe ca. 3,5 cm | Vier Stunden in Wasserdampfatosphäre

§7 Bewertung visuell nach der Intensität der Anhaftung von Metall und Krätze an den Segmenten und Fingern

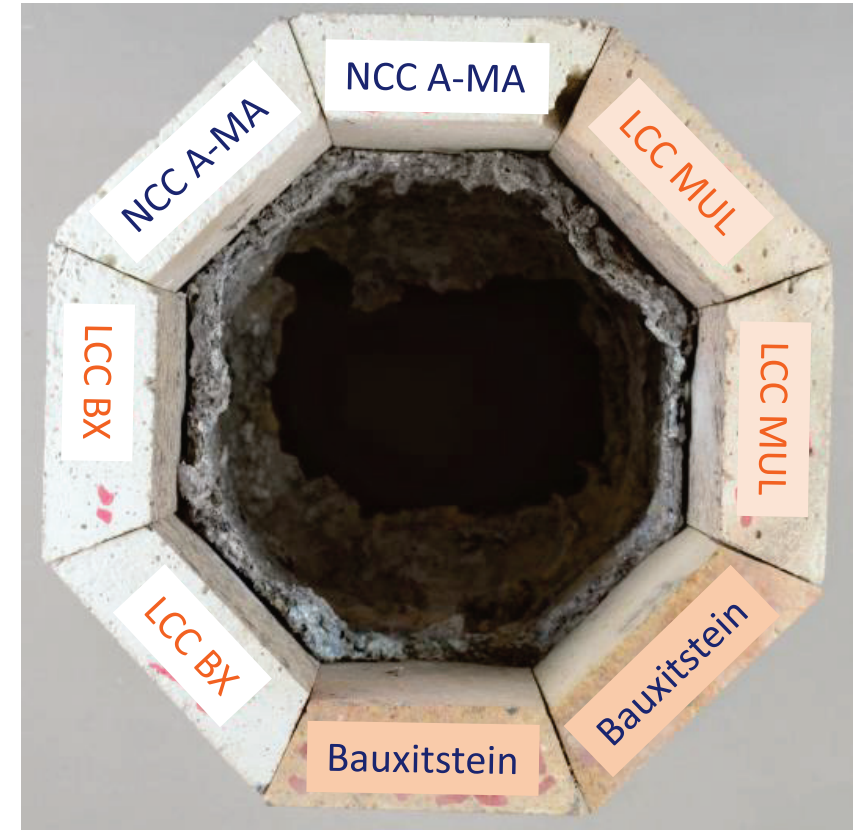
§8 Längsschnitt an geprüften Fingern | Dokumentation sichtbarer Infiltration & Materialdegeneration an Schnittflächen

Experimentelles Induktionsschmelzanlage (ISA)

Schematische Darstellung des aus acht Segmenten zusammengesetzten Tiegels für das Aluminiumbad in der ISA



Tiegeleinsatz nach Abschöpfen der flüssigen Aluminiumlegierung



Experimentelles Induktionsschmelzanlage (ISA)

Laufender Test mit geschlossener
Kuppel. Wasserdampzufuhr von links
(weißes Rohr)



Geöffnete Kuppel nach 1 h
Eintauchposition und 4 h Verweilzeit
der benetzten Finger in H_2O vapor



Experimentelles Induktionsschmelzanlage (ISA)

Finger nach dem ISA-Test

Eintauchtiefen:

14 cm 1 h (Aluminium) | 3,5 cm 4 h (Wasserdampf)

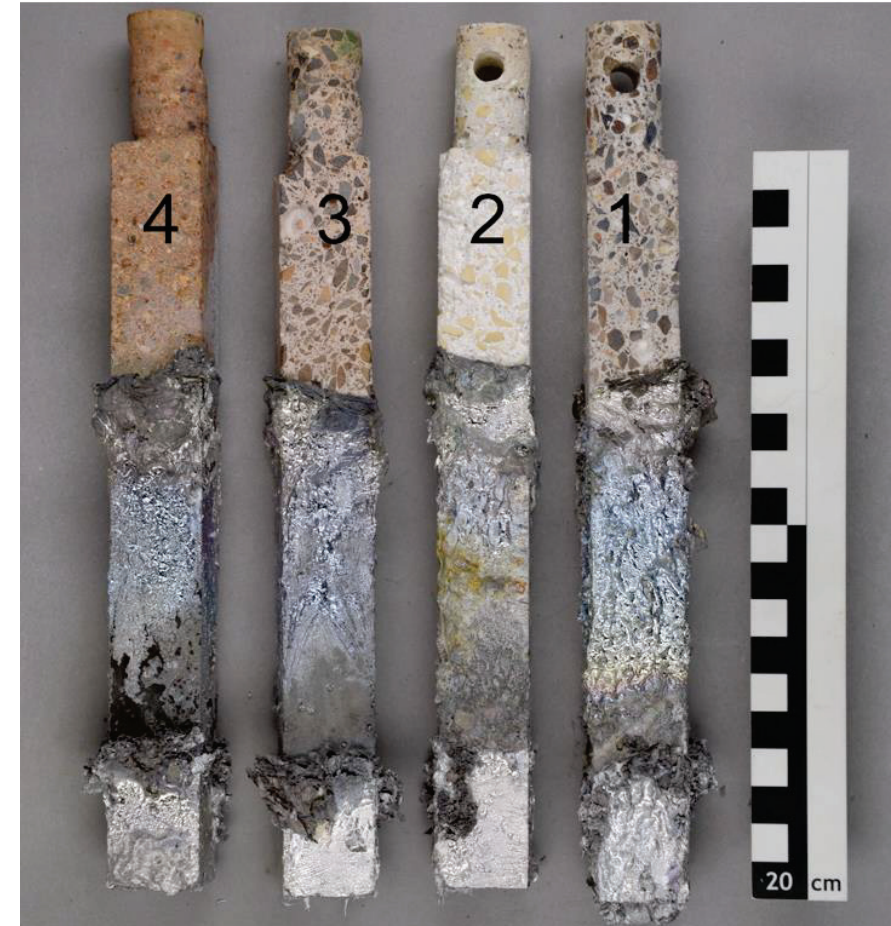
In Mitte der Finger weniger anhaftendes Aluminium !

Oxidation durch Wasserdampf ?

Verminderte initiale Aluminiumanhaftung ?

1: LCC BX | 2: NCC A-MA

3: LCC MUL | 4: Bauxitstein





KONKLUSION & AUSBLICK

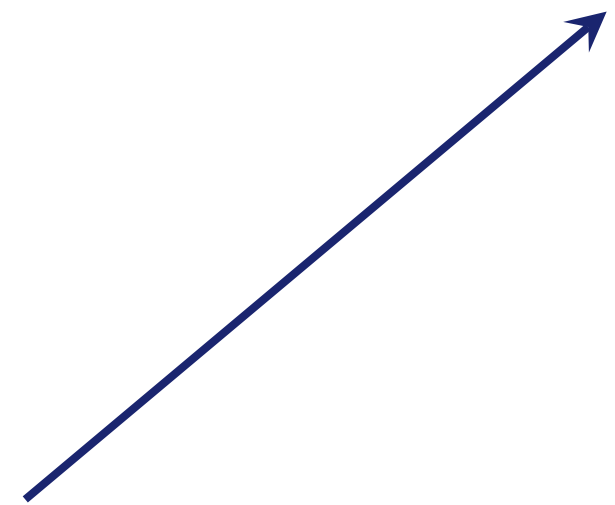
MOTIVATION



EXPERIMENTELLES



ANALYTIK & BERECHNUNGEN



Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

§1 Korrosionsmechanismen an polierten Anschliffen aus geprüften Fingern

§2 Infiltration und Korrosion durch Aluminiumlegierung

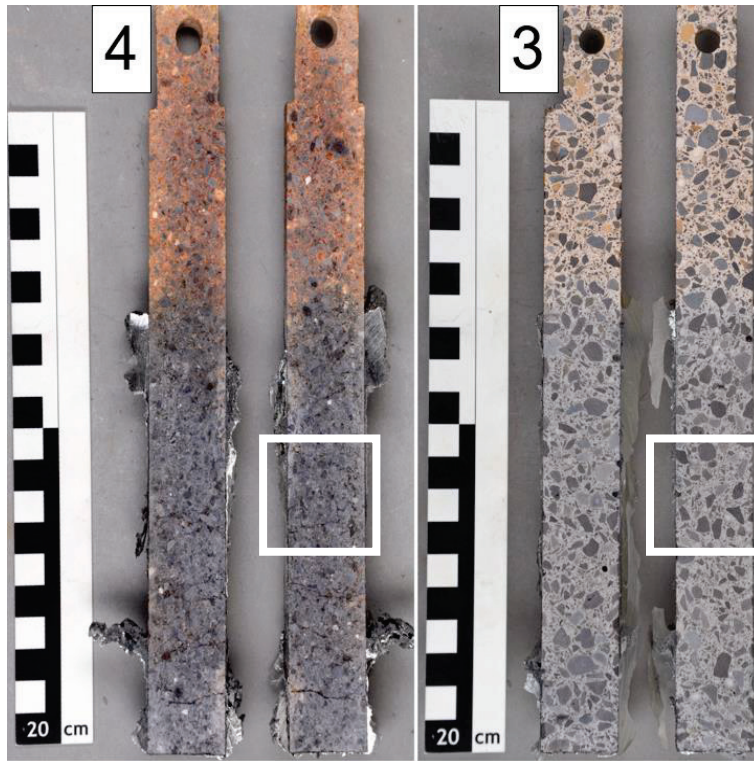
§3 Korrosion durch Wasserdampfatmosphäre

§4 Mineralogische Veränderungen (Phasenbestand und Gefüge) | Änderung der Elementverteilung

Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

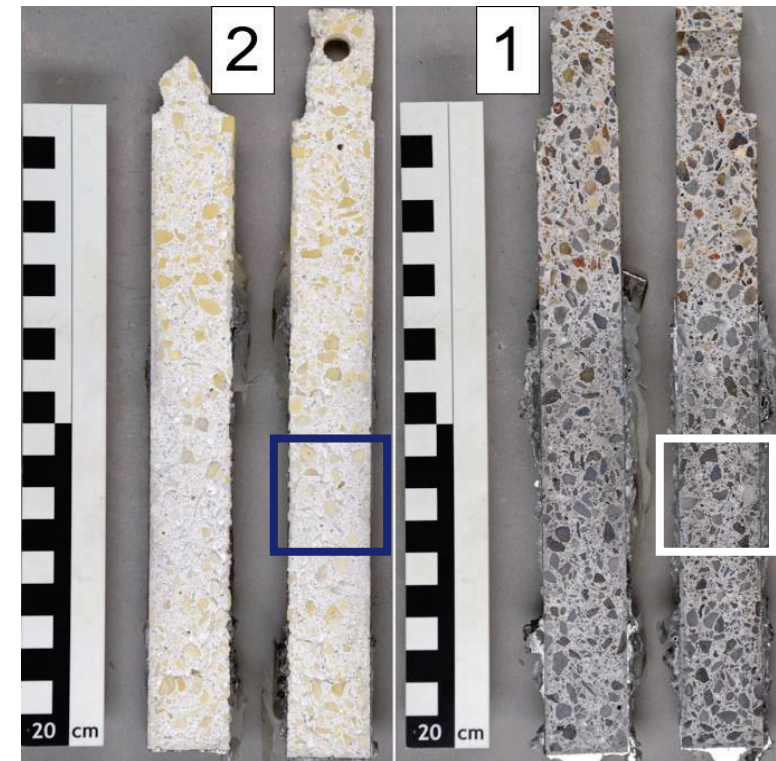
Entnahmepositionen der polierten
Anschliffe | Al & H₂O vapor



Bauxitstein

LCC MUL

Entnahmeposition

NCC A-MA

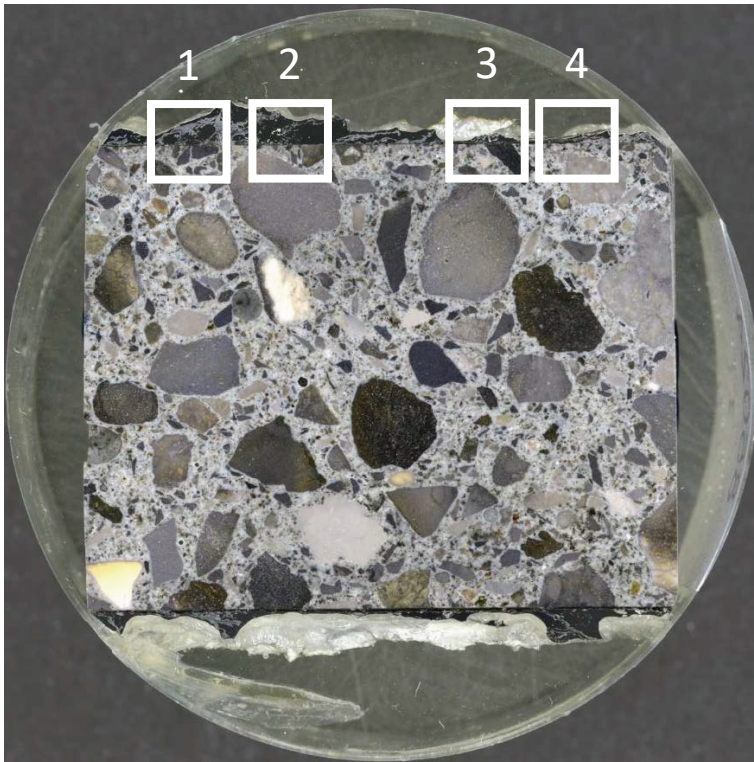
LCC BX



Analytik & Berechnungen

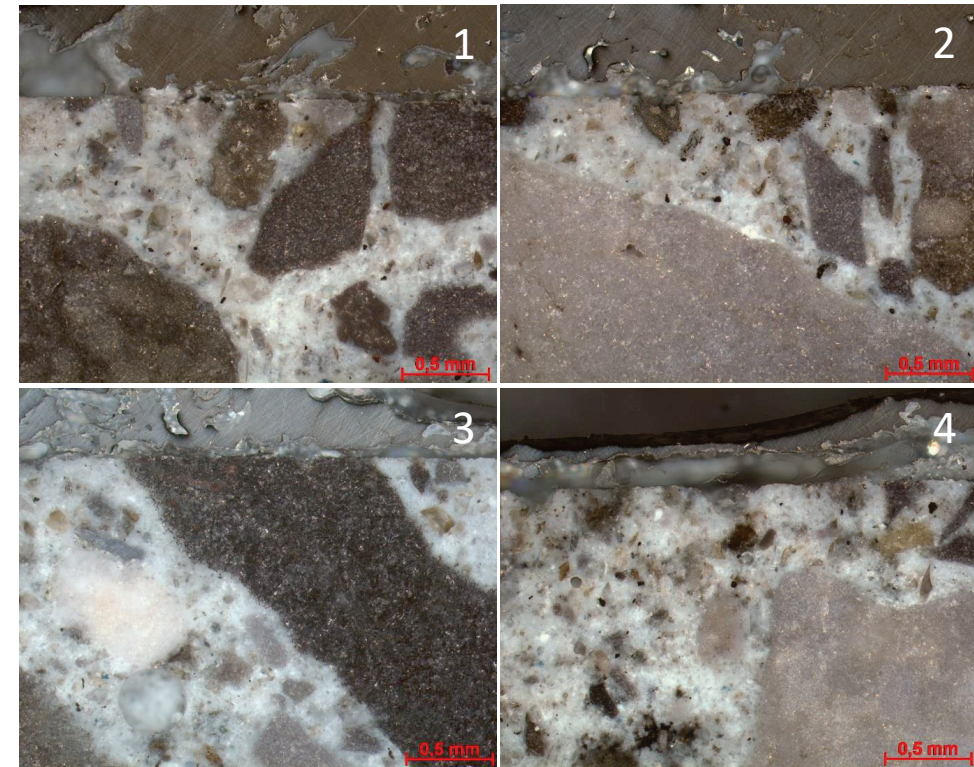
Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

Keine mikroskopisch erkennbare
Infiltration & Korrosion



LCC BX

Lichtmikroskopie

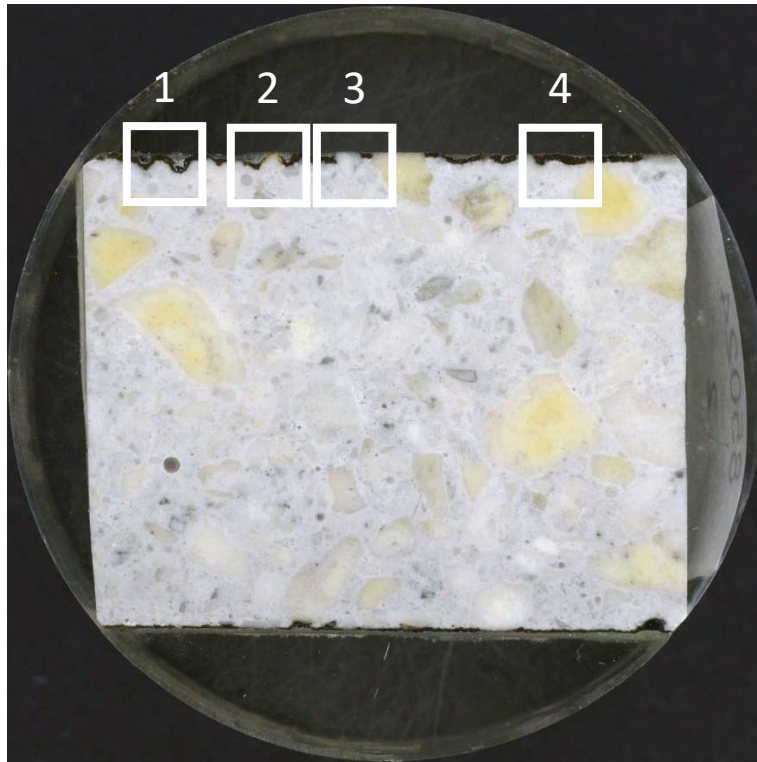




Analytik & Berechnungen

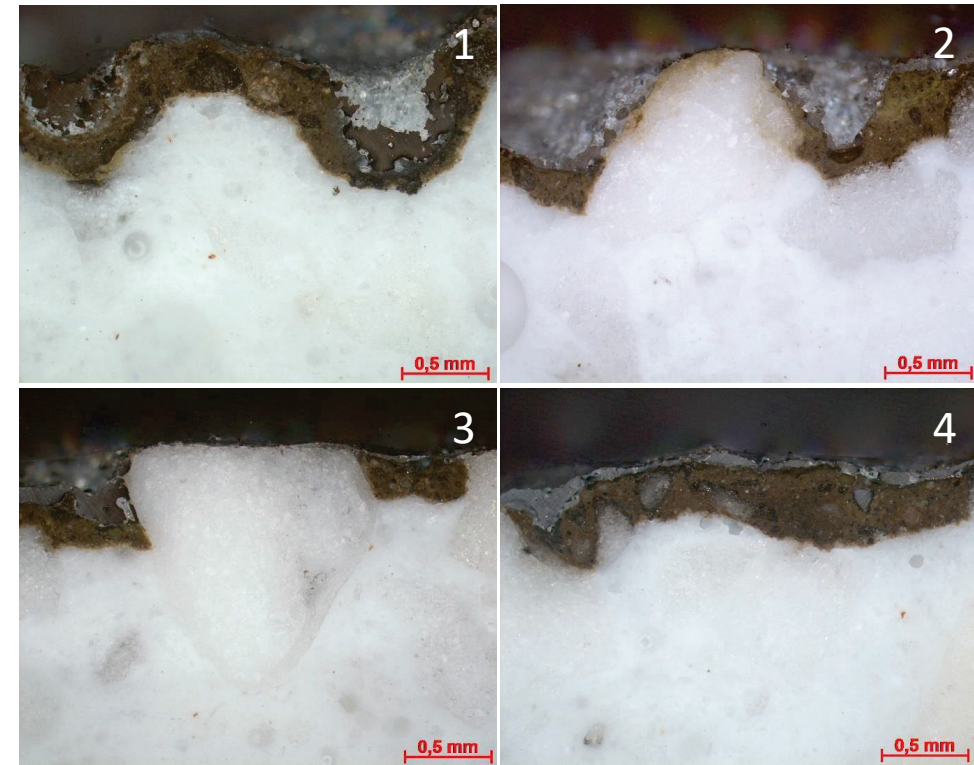
Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

Bräunliche Farbtonung (Saum) Matrix.
Grobkorn nahezu unverändert



NCC A-MA

Lichtmikroskopie

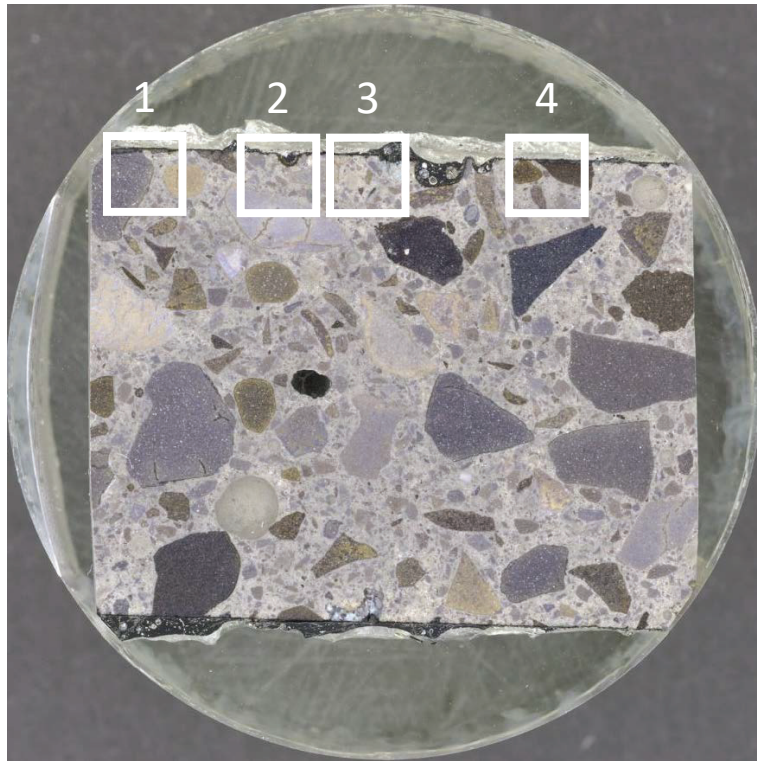




Analytik & Berechnungen

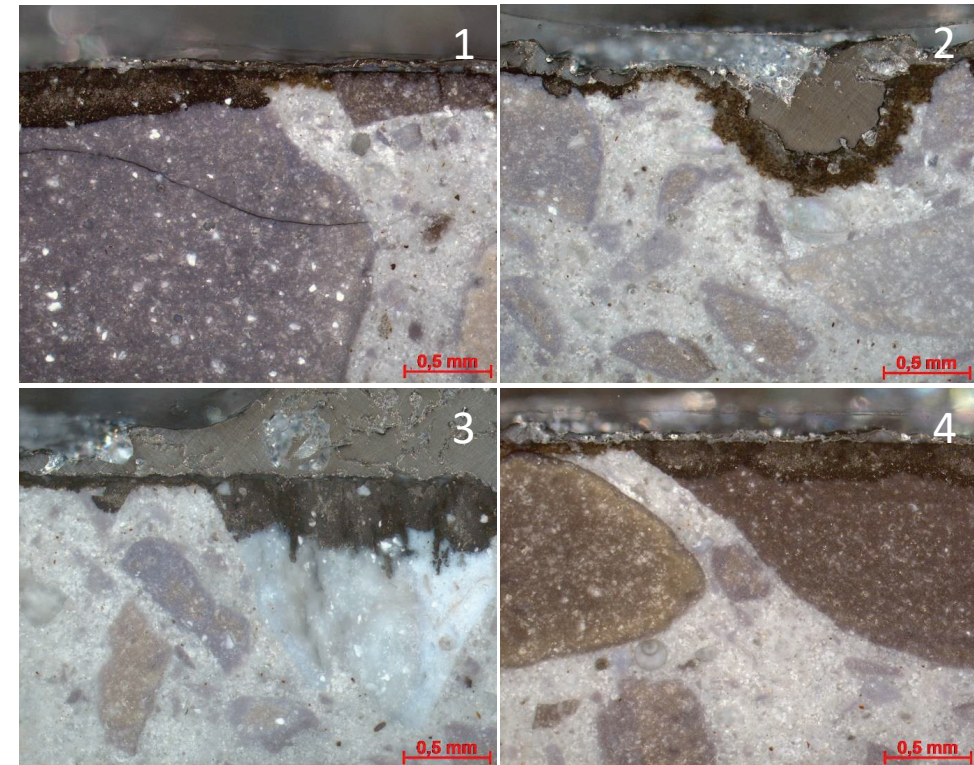
Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

Schwärzlicher Saum. Infiltration an Matrix
(Brauntönung) & Grobkorn



LCC MUL

Lichtmikroskopie

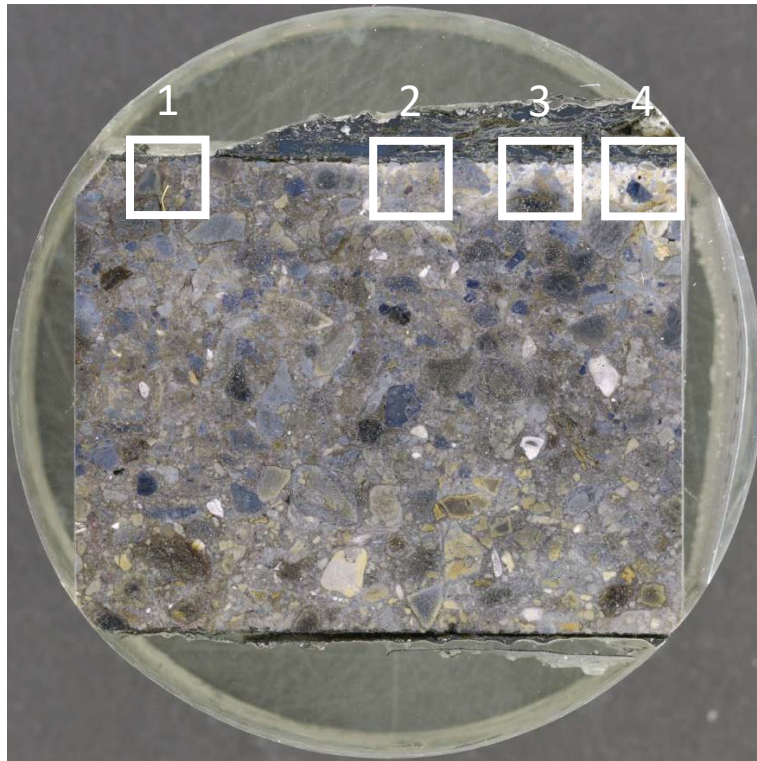




Analytik & Berechnungen

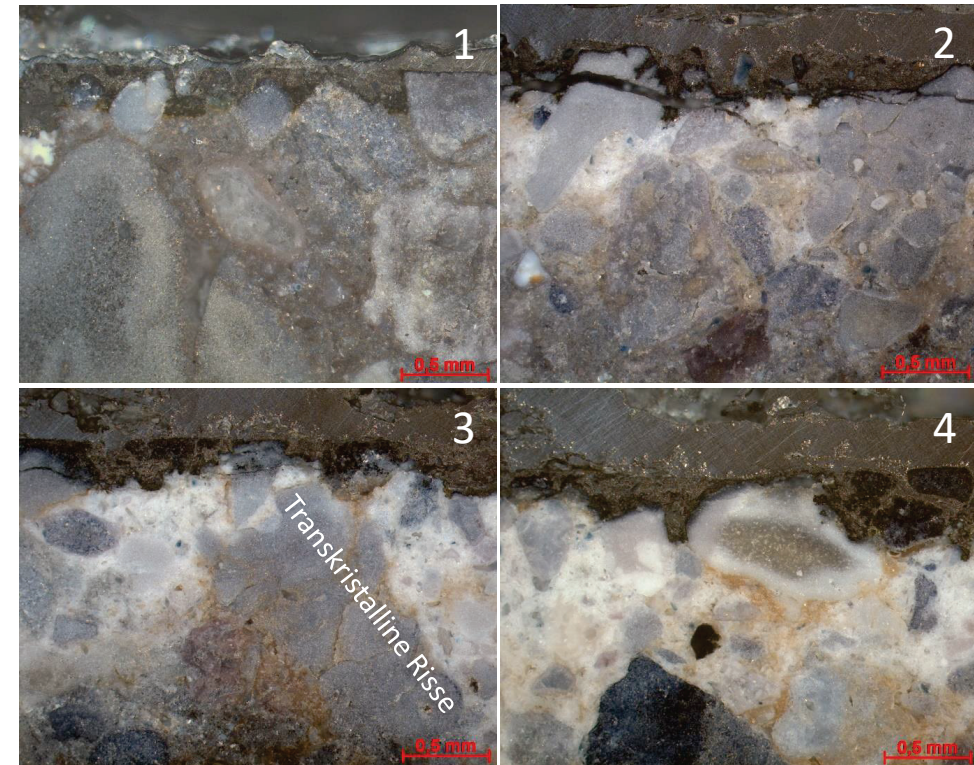
Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

Dunkelfärbung an Matrix & Grobkorn.
Metallinfiltration (Schwarzfärbung).



Bauxitstein

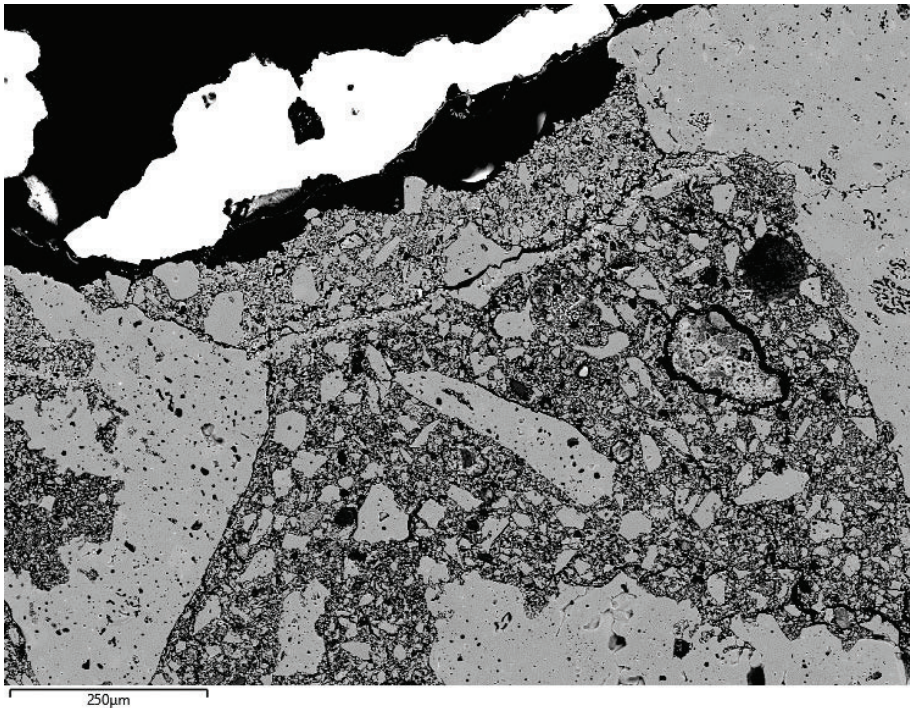
Lichtmikroskopie





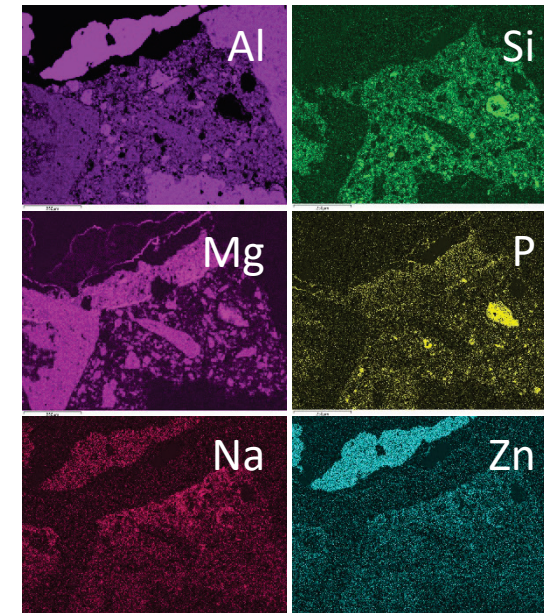
Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf



NCC A-MA

Rasterelektronenmikroskopie



Anmerkung: Die Röntgenlinien für Na und Zn überlagern sich und können hier nicht getrennt werden.

Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

NCC A-MA

§1 Anhaftendes Al identifizierbar

§2 „Grenzschicht“: Im Elementverteilungsbild für Magnesium wird deutlich, dass die „Grenzschicht“ einen kontaktnahen Gefügebereich abgrenzt, in dem MgO eingelagert wurde.

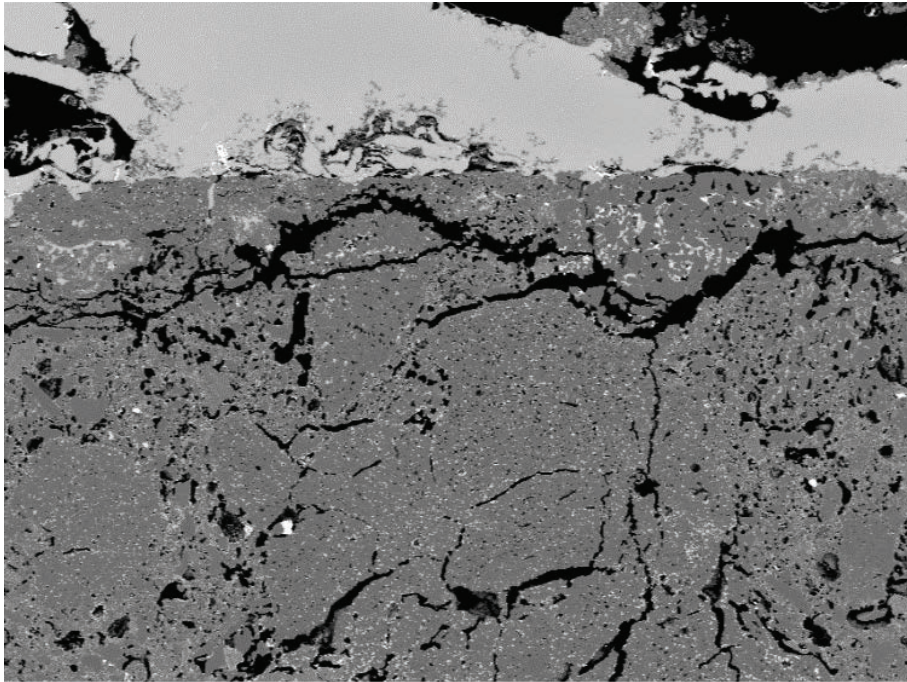
§3 Einlagerung von etwas Na₂O (oder ZnO)

§4 Phosphat in Matrix und in kontaktnahem Bereich stabil



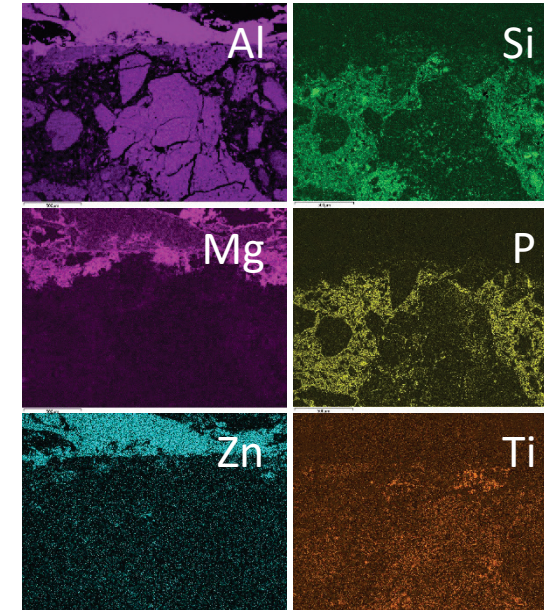
Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf



Bauxitstein

Rasterelektronenmikroskopie



Analytik & Berechnungen

Korrosion durch Al-Schmelze und H₂O-Dampf

Bauxitstein

§1 Infiltration von Grobkorn & Matrix durch Al-Legierung | Infiltrationstiefe < 500 µm beträgt | Verarmung an Si

§2 Anlagerung von Mg in kontaktnaher Matrix, begleitet von Zn | Verdrängung von Phosphat in Bereichen intensiver Mg-Einlagerung

§3 Deutliche Schwankungen von Phosphat der Matrix in kontaktnahem Bereich | Hier auch Verarmung an SiO₂

§4 Neben feinen Poren wurden auch Risse und größere Poren infiltriert.

§1 Eingrenzung der Reaktionen, die im Zusammenspiel der untersuchten Feuerfesterzeugnisse mit der Wasserdampfatmosphäre in Gegenwart der Aluminiumlegierung aus thermodynamischer Sicht grundsätzlich ablaufen können

§2 Chemische Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage®

§3a Eingangsparameter I: Chemische und mineralogische Zusammensetzungen der Feuerfesterzeugnisse

§3b Eingangsparameter II: Atmosphäre mit H_2O oder $\text{H}_2\text{O} + 3 \% \text{H}_2$

§4 Gleichgewichtsberechnungen für 850 °C und 1200 °C

Analytik & Berechnungen

Bauxitstein

Ausgangsphasen, g

Al ₂ O ₃	82,63
SiO ₂	6,69
Fe ₂ O ₃	1,22
TiO ₂	2,89
CaO	0,29
MgO	0,15
K ₂ O	0,15
Na ₂ O	0,09
Mn ₃ O ₄	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02
P ₂ O ₅	5,52
ZrO ₂	0,28
BaO	0,01
SrO	0,03
SO ₃	<0,01
Total	99,99
H ₂ O	10000

Reaktionsprodukte bei 850 °C

H ₂ O	10000	g
Schmelzphase	10,31	g
P ₂ O ₅	53,57	%
Al ₂ O ₃	28,28	%
Fe ₂ O ₃	9,55	%
FeO	2,06	%
MgO	1,46	%
K ₂ O	1,45	%
MnO	0,18	%
TiO ₂	0,31	%
Cr ₂ O ₃	0,16	%
Korund (Al₂O₃)	59,40	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	23,21	g
Tialit (Al₂TiO₅)	6,51	g
Zirkon (ZrSiO₄)	0,42	g
Summe Reaktionsprodukte	99,84	g

Reaktionsprodukte bei 1200 °C

H ₂ O	10000	g
Schmelzphase	11,16	g
P ₂ O ₅	49,43	%
Al ₂ O ₃	32,26	%
FeO	6,55	%
Fe ₂ O ₃	3,45	%
CaO	2,60	%
TiO ₂	1,70	%
MgO	1,34	%
SiO ₂	1,46	%
ZrO ₂	0,43	%
MnO	0,17	%
K ₂ O	0,47	%
Mischkristall (Monoxide)	0,36	g
ZrO ₂	63,99	%
TiO ₂	28,24	%
Al ₂ O ₃	3,83	%
Fe ₂ O ₃	2,27	%
Cr ₂ O ₃	1,58	%
Korund (Al₂O₃)	59,08	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	23,14	g
Tialit (Al₂TiO₅)	5,91	g
Summe Reaktionsprodukte	99,66	g

Analytik & Berechnungen

Bauxitstein

Ausgangsphasen, g

Al ₂ O ₃	82,63
SiO ₂	6,69
Fe ₂ O ₃	1,22
TiO ₂	2,89
CaO	0,29
MgO	0,15
K ₂ O	0,15
Na ₂ O	0,09
Mn ₃ O ₄	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02
P ₂ O ₅	5,52
ZrO ₂	0,28
BaO	0,01
SrO	0,03
SO ₃	<0,01
Total	99,99
H ₂ O	10000
H ₂	300

Reaktionsprodukte bei 850 °C

Gasphase	10300	g
H ₂ O	10000	g
H ₂	300	g
Schmelzphase I	2,98	g
P ₂ O ₅	43,03	%
FeO	0,36	%
CaO	5,72	%
MgO	5,03	%
K ₂ O	4,82	%
Al ₂ O ₃	3,56	%
MnO	0,62	%
BaO	0,33	%
Fe ₂ O ₃	0,29	%
TiO ₂	0,10	%
Schmelzphase II	0,26	g
CaO	45,69	%
P ₂ O ₅	40,43	%
Cr ₂ O ₃	7,64	%
SiO ₂	4,58	%
FeO	1,19	%
K ₂ O	0,41	%
Korund (Al₂O₃)	62,19	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	23,19	g
Tialit (Al₂TiO₅)	6,57	g
Zirkon (ZrSiO₄)	0,42	g
Summe Reaktionsprodukte	95,61	g

Reaktionsprodukte bei 1200 °C

Gasphase	10300	g
H ₂ O	10000	g
H ₂	300	g
Schmelzphase I	2,77	g
TiO ₂	32,07	%
FeO	22,33	%
Al ₂ O ₃	10,21	%
ZrO ₂	9,88	%
SiO ₂	8,93	%
P ₂ O ₅	8,85	%
CaO	3,88	%
MgO	1,69	%
Ti ₂ O ₃	0,62	%
Cr ₂ O ₃	0,58	%
MnO	0,25	%
K ₂ O	0,16	%
Schmelzphase II	1,53	g
P ₂ O ₅	36,63	%
FeO	21,86	%
CaO	11,94	%
Al ₂ O ₃	12,18	%
MgO	6,76	%
SiO ₂	6,74	%
TiO ₂	1,23	%
MnO	0,77	%
BaO	0,53	%
ZrO ₂	0,43	%
Fe ₂ O ₃	0,31	%
K ₂ O	0,31	%
Ti ₂ O ₃	0,18	%
Cr ₂ O ₃	0,10	%
Korund (Al₂O₃)	63,52	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	22,48	g
Tialit (Al₂TiO₅)	4,47	g
Summe Reaktionsprodukte	94,76	g

Ausgangsphasen, g

Al ₂ O ₃	88,48
SiO ₂	2,29
Fe ₂ O ₃	0,09
TiO ₂	0,01
CaO	0,1
MgO	6,79
K ₂ O	0,05
Na ₂ O	0,43
Mn ₃ O ₄	0,01
Cr ₂ O ₃	<0,01
P ₂ O ₅	1,74
ZrO ₂	<0,01
BaO	<0,01
SrO	<0,01
SO ₃	<0,01
Total	99,99
H ₂ O	10000

Reaktionsprodukte bei 850 °C

H₂O	10000	g
Spinell	21,37	g
MgAl ₂ O ₄	72,17	%
FeAl ₂ O ₄	0,23	%
Schmelzphase	3,20	g
P ₂ O ₅	54,41	%
MgO	23,95	%
SiO ₂	3,37	%
Na ₂ O	13,45	%
K ₂ O	1,35	%
CaO	3,13	%
MnO	0,29	%
Korund (Al₂O₃)	67,66	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	7,74	g
Tialit (Al₂TiO₅)	0,02	g
Summe Reaktionsprodukte	99,98	g

Reaktionsprodukte bei 1200 °C

H₂O	10000	g
Spinell	22,46	g
MgAl ₂ O ₄	58,78	%
FeAl ₂ O ₄	0,43	%
Schmelzphase	3,12	g
P ₂ O ₅	55,69	%
MgO	25,50	%
Na ₂ O	13,18	%
CaO	3,20	%
SiO ₂	1,97	%
MnO	0,30	%
Al ₂ O ₃	0,11	%
Korund (Al₂O₃)	66,41	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	7,90	g
Tialit (Al₂TiO₅)	0,02	g
Summe Reaktionsprodukte	99,91	g

Ausgangsphasen, g

Al ₂ O ₃	88,48
SiO ₂	2,29
Fe ₂ O ₃	0,09
TiO ₂	0,01
CaO	0,1
MgO	6,79
K ₂ O	0,05
Na ₂ O	0,43
Mn ₃ O ₄	0,01
Cr ₂ O ₃	<0,01
P ₂ O ₅	1,74
ZrO ₂	<0,01
BaO	<0,01
SrO	<0,01
SO ₃	<0,01
Total	99,99
H ₂ O	10000
H₂	300

Reaktionsprodukte bei 850 °C

Gasphase	10300	g
H ₂ O	10000	g
H ₂	300	g
Spinell	21,48	g
MgAl ₂ O ₄	72,10	%
FeAl ₂ O ₄	0,79	%
Schmelzphase	3,19	g
P ₂ O ₅	54,48	%
MgO	23,97	%
Na ₂ O	13,46	%
CaO	3,13	%
SiO ₂	3,28	%
MnO	0,29	%
K ₂ O	1,32	%
Korund (Al₂O₃)	67,53	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	7,75	g
Tialit (Al₂TiO₅)	0,02	g
Summe Reaktionsprodukte	99,97	g

Reaktionsprodukte bei 1200 °C

Gasphase	10300	g
H ₂ O	10000	g
H ₂	300	g
Spinell	22,47	g
MgAl ₂ O ₄	58,82	%
FeAl ₂ O ₄	0,61	%
Schmelzphase	3,12	g
P ₂ O ₅	55,79	%
MgO	25,74	%
Na ₂ O	12,90	%
CaO	3,21	%
SiO ₂	1,88	%
MnO	0,30	%
Al ₂ O ₃	0,10	%
Korund (Al₂O₃)	66,38	g
Mullit (Al₆Si₂O₁₃)	7,91	g
Tialit (Al₂TiO₅)	0,02	g
Summe Reaktionsprodukte	99,90	g



KONKLUSION & AUSBLICK

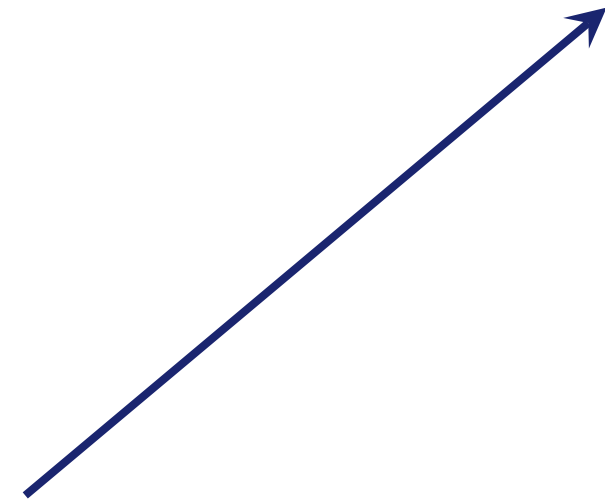
MOTIVATION



EXPERIMENTELLES



ANALYTIK & BERECHNUNGEN



Konklusion & Ausblick

Wesentliche Beobachtungen & Schlussfolgerungen

Korrosion von feuerfesten Erzeugnissen durch Al-Legierungen unter $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$ in einer ISA

Phosphatbindung

B1 Generierung von Wasserstoff aus Reduktion von Wasserdampf durch Aluminium

B2 Schmelzphasen und mullitische Phasenbestandteile sind charakteristisch.

B3 Die resultierenden Schmelzphasen enthalten größere Mengen an P, Mg und Al.

S1 Phosphatgebundene Feuerfesterzeugnisse sind per se funktionsadäquat.

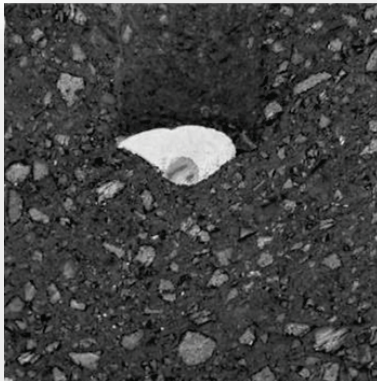
S2 Langzeitversuche versus PostMortem-Untersuchungen

S3 Diskussion wirtschaftlich vertretbarer Ansätze

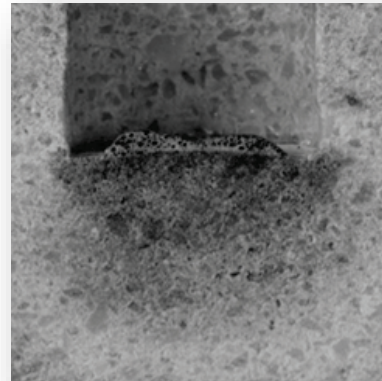
Korrosion von feuerfesten Erzeugnissen durch Al-Legierungen unter H_2O_{vapor} in einer ISA

Thermochemische Vorhersagen & Ergebnisse versus Kinetik (\int Stadien Werkstoffgefüge)

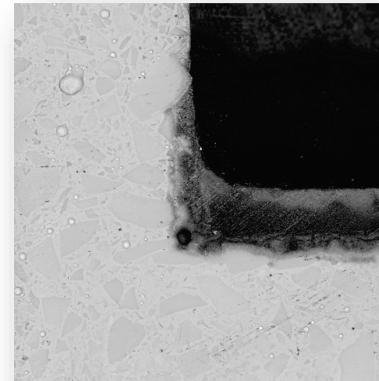
KEINE REAKTION/INFILTRATION



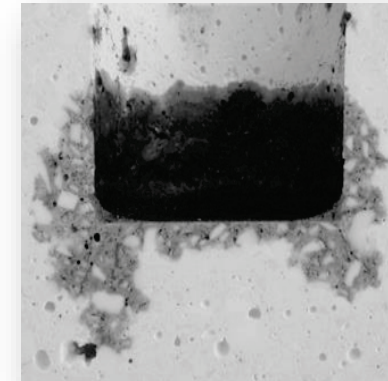
INFILTRATION, ABER KEINE SCHÄDIGENDE REAKTION



ERSTARREN DER SCHMELZE IM FEUERFESTWERKSTOFF



INFILTRATION UND REAKTION ZU NEUEN PHASEN



Cölle, D., Gehre, P.: Sustainable Approaches to Monolithics, refractories WORLDFORUM 15 [3] 11–18 (2023)

Konklusion & Ausblick

Ermittlung der Reaktionskinetik

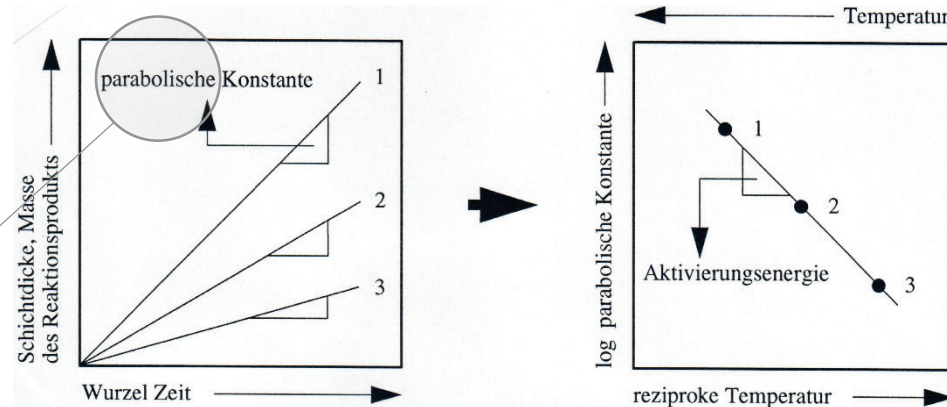
Korrosion von feuerfesten Erzeugnissen durch Al-Legierungen unter H_2O_{vapor} in einer ISA

Thermochemische Vorhersagen & Ergebnisse versus Kinetik (\int Stadien Werkstoffgefüge)

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

ANNAHME:

DIFFUSIONSKONTROLLIERTE REAKTIONEN



Temperaturabhängigkeit

VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

Zum Einfluss von H_2/H_2O auf Feuerfestkeramiken für Sekundäraluminiumschmelzen
Cölle, D., Schlimm, N., Schreiner, D., Vesenberg, B.