



**TUBAF**

Die Ressourcenuniversität.  
Seit 1765.



Institut für Keramik,  
Feuerfest und  
Verbundwerkstoffe

# REZYKLATHALTIGE MgO-C-FEUERFESTWERKSTOFFE – EINFLUSS AUF DIE NICHTMETALLISCHEN EINSCHLÜSSE IM STAHL

Kirsten Moritz<sup>a</sup>, Florian Kerber<sup>a</sup>, Steffen Dudczig<sup>a</sup>, Gert Schmidt<sup>a</sup>,  
Thomas Schemmel<sup>b</sup>, Matthias Schwarz<sup>c</sup>, Helge Jansen<sup>b</sup>,  
Christos G. Aneziris<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Feuerfest und Verbundwerkstoffe, Freiberg

<sup>b</sup> Refratechnik Steel GmbH, Düsseldorf

<sup>c</sup> Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG, Siegen

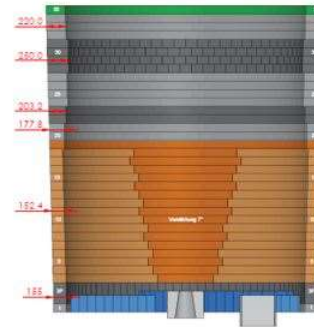
#tubaf

# Einführung



## MgO-C-Steine:

Anwendung in der Stahlindustrie als Verschleißfutter für Konverter, Elektrolichtbogenöfen und Stahlbehandlungspfannen



MgOCr	Green	
MgO-C	Light Grey	Dark Grey
MgO-C	Yellow	Orange
MgO-C	Light Blue	Dark Blue

Illustration:  
Deutsche Edelstahlwerke

## Rezyklate von gebrauchten MgO-C-Steinen als Sekundärrohstoff für die erneute Herstellung von MgO-C-Feuerfestmaterialien

### Vorteile:

- Energieeinsparung,
- Reduzierung der Treibhausgasemissionen,
- Ressourcenschonung ...

### Häufige Nachteile:

- Höhere innere Porosität der Aggregate,
- In vielen Fällen höhere Verunreinigungsgehalte

# Einführung



Wechselwirkung Feuerfestmaterial ↔ Stahlschmelze



mögliche Quelle für nichtmetallische Einschlüsse im Stahl



Potential, vorhandene Einschlüsse durch Wechselwirkungen mit diesen zu beeinflussen

## Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl

- können die mechanischen Eigenschaften und Lebensdauer des Stahls schwerwiegend beeinträchtigen
- Einfluss auf Stahleigenschaften ist abhängig von Größe, Härte und Morphologie der Einschlüsse
  - Harte, spröde Einschlüsse, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sind besonders schädlich.
  - Andere, wie MnS-Einschlüsse, können in gewissem Grad sogar vorteilhaft sein, indem sie die Zerspanbarkeit verbessern.

# Ziel der Untersuchungen



## Untersuchung des Einflusses der MgO-C-Rezyklate auf



die physikalischen, mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften des MgO-C-Feuerfestmaterials

Vergleich von MgO-C-Steinen, die 65 Ma.-% Rezyklat enthielten, mit einem rezyklatfreien Referenzmaterial hinsichtlich Rohdichte, offener Porosität, Kaltbiegefestigkeit und Thermoschockverhalten



die Stahlreinheit im Sinne der Population der nichtmetallischen Einschlüsse nach dem Kontakt von Stahlschmelze und Feuerfestmaterial

Tests in einem Stahlgusssimulator unter Verwendung von MgO-C-Proben mit unterschiedlichen Rezyklatgehalten und einem rezyklatfreien Referenzmaterial

# Verwendete MgO-C-Rezyklate



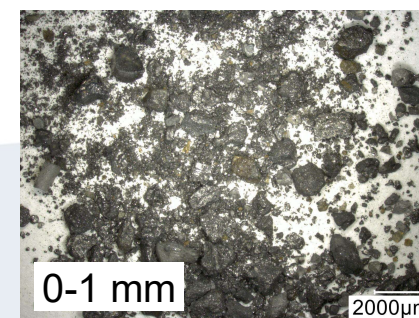
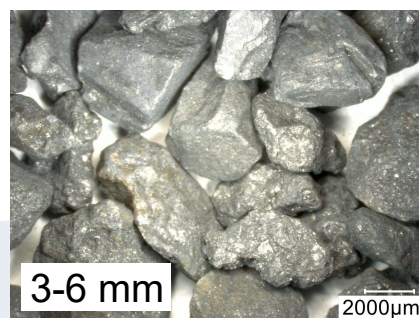
(bereitgestellt von der Horn & Co. Minerals Recovery GmbH & Co. KG)

R94A1 3-6 mm, 1-3 mm, 0-1 mm - Rezyklat RI

R92A4,5 3-5 mm, 1-3 mm, 0-1 mm - Rezyklat RII

Typische Zusammensetzung der unfraktionierten Rezyklate, analysiert nach dem Ausbrennen des Kohlenstoffs (Ma.-%)

	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
R94A1	94	2	1	1	1
R92A4,5	92	1,5	0,5	4,5	1



Rezyklat RI



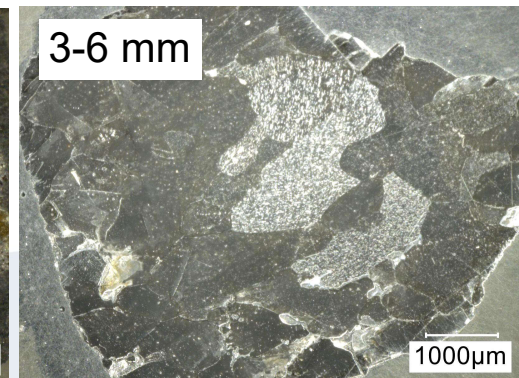
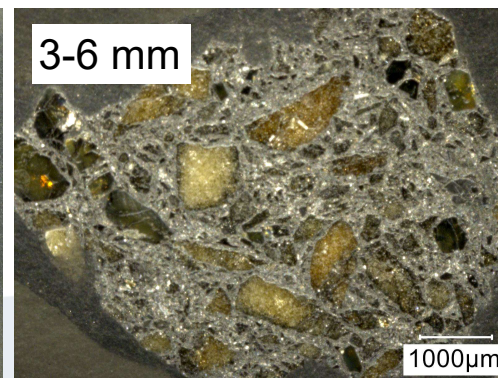
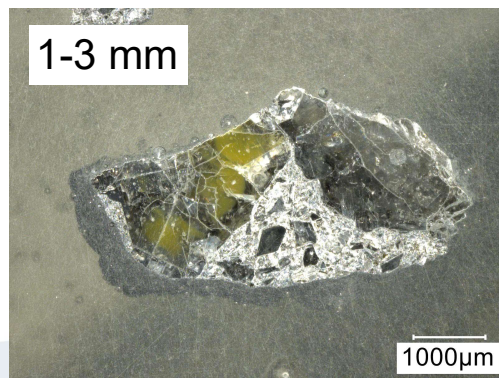
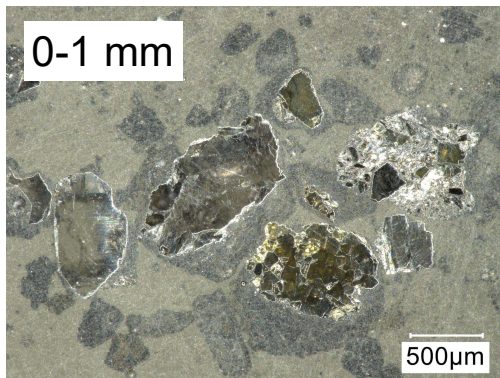
# Verwendete MgO-C-Rezyklate



Kohlenstoffgehalte der einzelnen Rezyklatfraktionen (Ma.-%),  
ermittelt mittels Kohlenstoff-Schwefel-Analysators CS744/Leco

	0-1 mm	1-3 mm	3-5(6) mm
R94A1	11,0 ± 0,1	7,6 ± 0,5	4,9 ± 0,1
R92A4,5	14,8 ± 0,2	7,1 ± 0,2	7,0 ± 0,1

## Rezyklataggregat-Anschliffe (Rezyklat RI)



# Eigenschaften der MgO-C-Steine

Expect the best. **REFRATECHNIK**

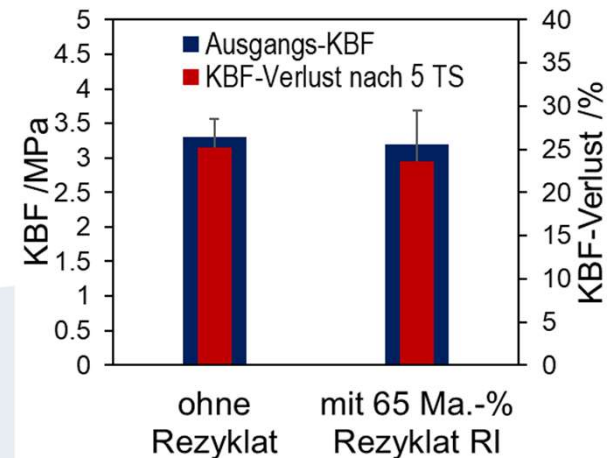
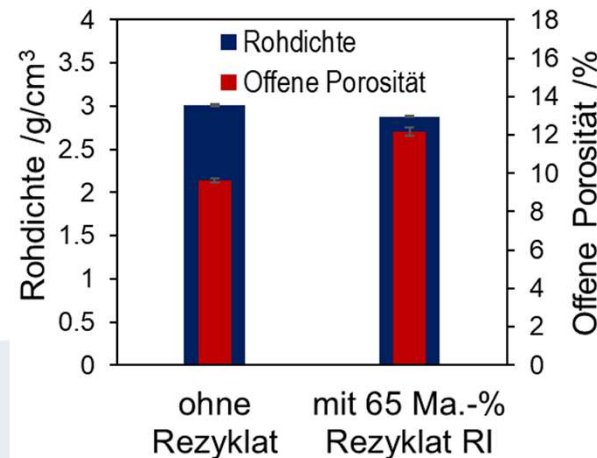
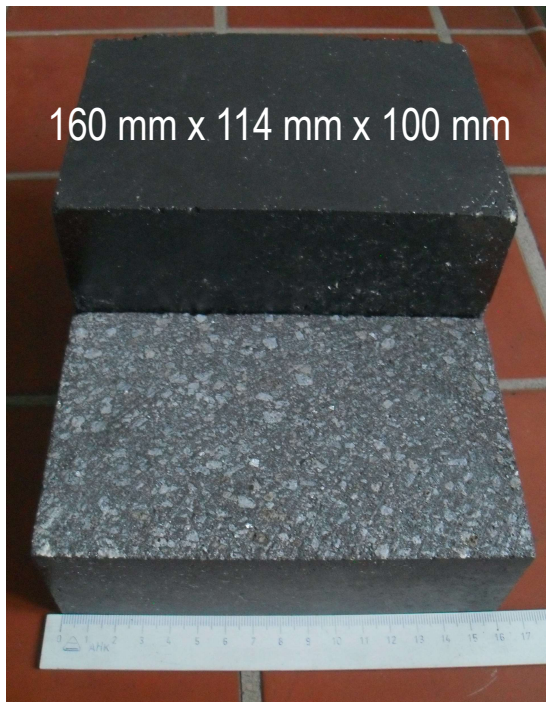


Herstellung von MgO-C-Steinen (10 Ma.-% C) durch uniaxiales Pressen und anschließendes Härten (200 °C) bei der Fa. REFRATECHNIK auf der Basis einer an der TU Bergakademie Freiberg entwickelten Zusammensetzung

↓  
Schneiden von Probestäben (160 mm x 40 mm x 40 mm)

↓  
Verkoken bei 1000 °C (5 h Haltezeit)

↓ **KBF, 5 Thermoschocks von 950 °C**

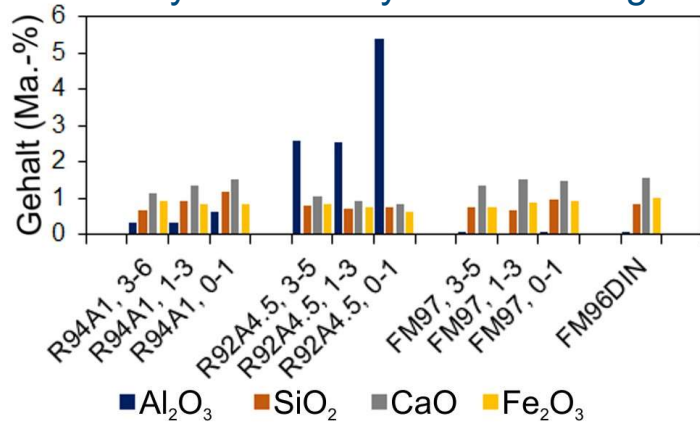




# Herstellung von MgO-C-Proben für Tests im Stahlgusssimulator: Rohstoffe

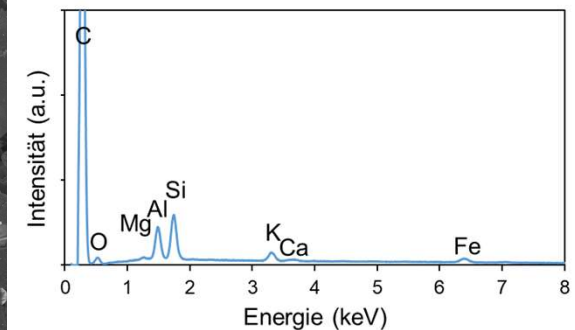
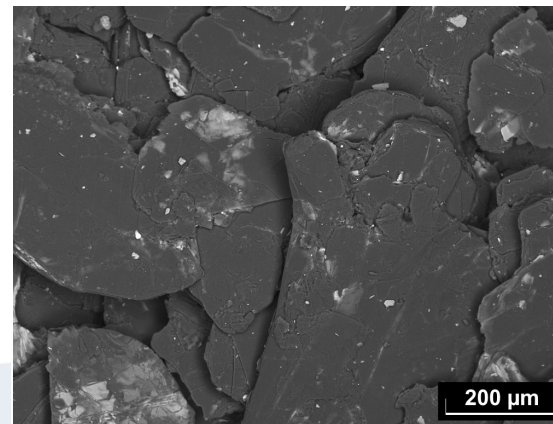
- Rezyklat RI (3-6, 1-3, 0-1 mm) oder RII (3-5, 1-3, 0-1 mm),
  - Schmelzmagnesia FM97 (3-5, 1-3, 0-1 mm), feinkörnige Schmelzmagnesia FM96DIN,
  - Graphit NFL90/92,
- und kohlenstoffhaltige Bindermischung

## RFA-Analyse der Rezyklate und Magnesia



S8 Tiger II/Bruker, TU BAF, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

## EDX-Flächenanalyse des Graphits



Amber FIB-SEM/Tescan mit EDX-EBSD-System/Bruker Nano

K. Moritz et al., Open Ceramics 15 (2023) 100426





# MgO-C-Proben für Tests im Stahlgussimulator



Uniaxiales Pressen von Probestäben  
(150 mm x 25 mm x 25 mm)

Härten bei 180 °C

Verkoken bei 1000 °C/5 h

Probestäbe für Tests auf 120 mm Länge gekürzt  
und mit Bohrung versehen



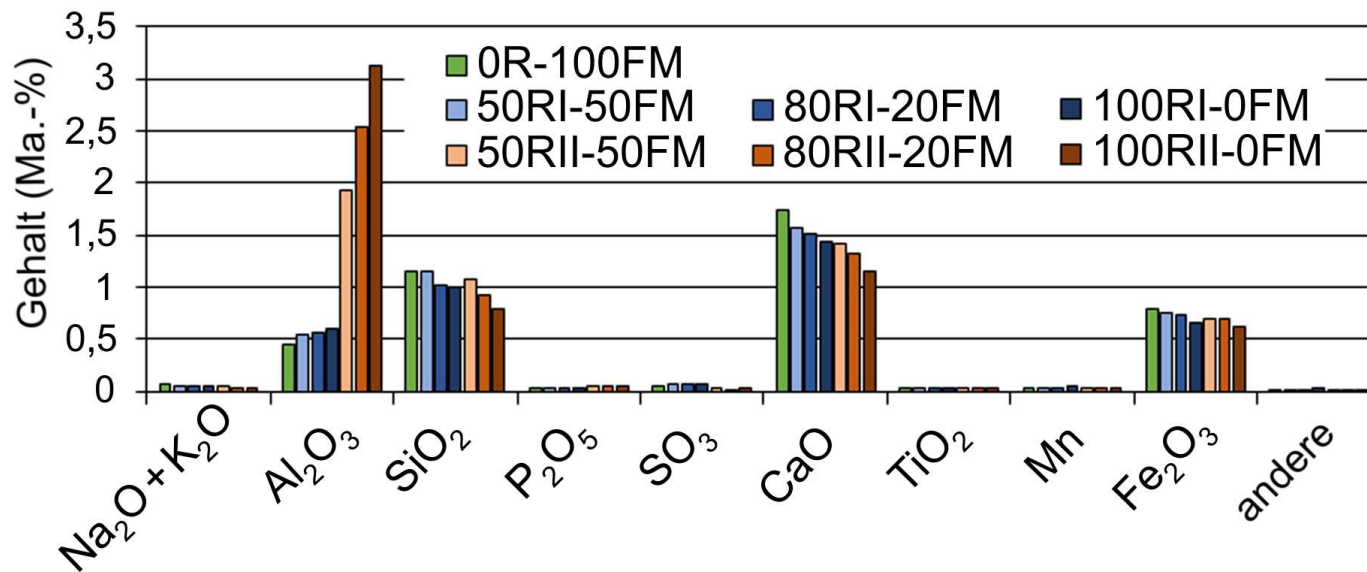
Proben- bezeichnung	Masseverhältnis des Rezyklats zur Magnesia FM97	Rezyklat- gehalt (Ma.-%)
0R-100FM	0 : 100	0
50RI-50FM	50 : 50	40
80RI-20FM	80 : 20	65
100RI-0FM	100 : 0	82
50RII-50FM	50 : 50	40
80RII-20FM	80 : 20	65
100RII-0FM	100 : 0	83

C-Gehalt aller MgO-C Proben ca. 10 Ma.-%

# Chemische Zusammensetzung der Proben (ohne Berücksichtigung des MgO)



RFA-Analyse gemahlener Proben nach dem Ausbrennen des Kohlenstoffs



S8 Tiger II/Bruker, TU BAF, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

# Stahl und Schlacke für die Tests im Stahlgusssimulator



(bereitgestellt von der Deutschen Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG)

## Stahl 16MnCr5 (1.7131)

Chemische Zusammensetzung (Ma.-%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Co	B	N	Sn
0,183	0,22	1,23	0,008	0,015	1,03	0,046	0,14	0,10	0,033	0,01	0,0006	0,0093	0,0093

## Schlacke

Chemische Zusammensetzung (Ma.-%)

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
54	8	6,5	24	3,5	0,1	0,2	0,01	2,25	0,03

# Tests im Stahlgusssimulator



Anordnung eines MgO-C-Probestabs am Rand eines  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Tiegels; Schmelzen des Stahls (1650 °C)



Zugabe von Schlacke (30 min nach Erreichen von 1650 °C)



Nach 60 min bei 1650 °C Abschalten der Heizung → langsames Erstarren des Stahls und der Schlacke

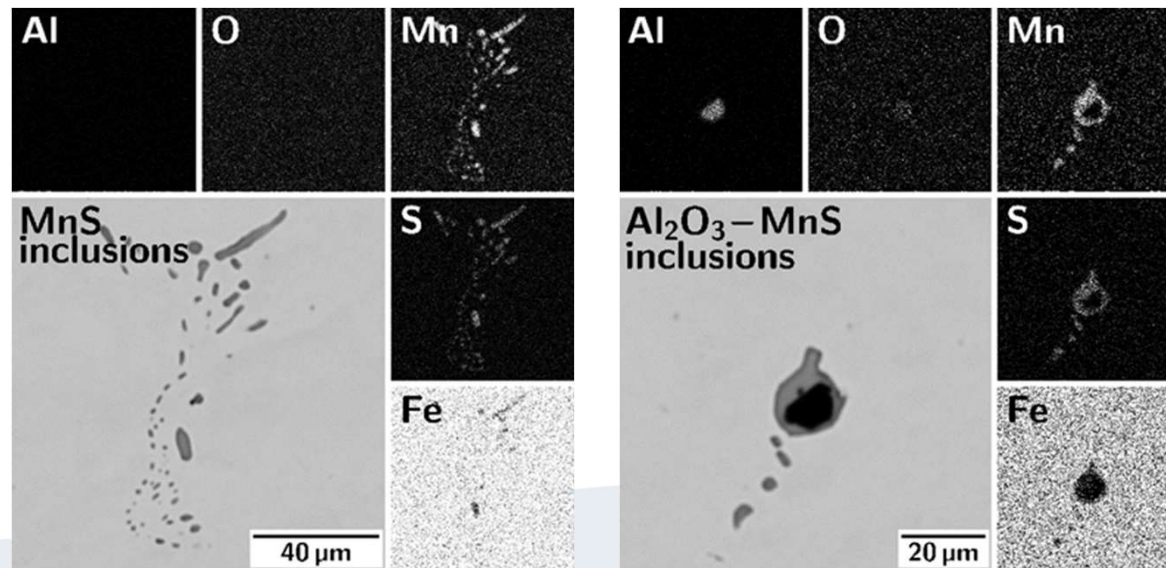
# ASPEX-Analyse der Einschlüsse im erstarrten Stahl



Analyse polierter Stahlproben in einem Rasterelektronenmikroskop ASPEX PSEM eXpress/FEI),  
untersuchte Fläche: 100 mm<sup>2</sup>

Klassifizierung nach chemischer Zusammensetzung

Typische Einschlüsse in allen Stahlproben



K. Moritz et al., Open Ceramics 16 (2023) 100450



# Quantitative Einschlussanalyse



Stahlblock	Einschlussanzahl pro cm <sup>2</sup>							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnS	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnS	CaO-CaS	andere	Summe
0R-100FM	98	884	288	64	4659	32	23	6048
50RI-50FM	55	768	36	20	3524	37	49	4489
80RI-20FM	10	640	39	17	3428	27	32	4193
100RI-0FM	90	894	182	43	4181	33	28	5451
50RII-50FM	16	534	2	5	2491	3	7	3058
80RII-20FM	10	508	0	0	3195	3	5	3721
100RII-0FM	10	620	10	9	3755	8	8	4420



# Bestimmung der Einschlussgrößenverteilung



für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ - und  $\text{MnS}$ -Einschlüsse

Klassifizierung auf der Basis des maximalen Einschlussdurchmessers ( $D_{l,\max}$ ) und der Quadratwurzel der Einschlussfläche ( $\sqrt{A_l}$ )

Berechnung der Populationsdichtefunktionen (PDFs) nach Gl. 1:

$$PDF = \frac{n_i(h_{ab})}{h_b - h_a} \quad (1)$$

$n_i(h_{ab})$  Einschlussanzahl pro Einheitsfläche in einer bestimmten Größenklasse

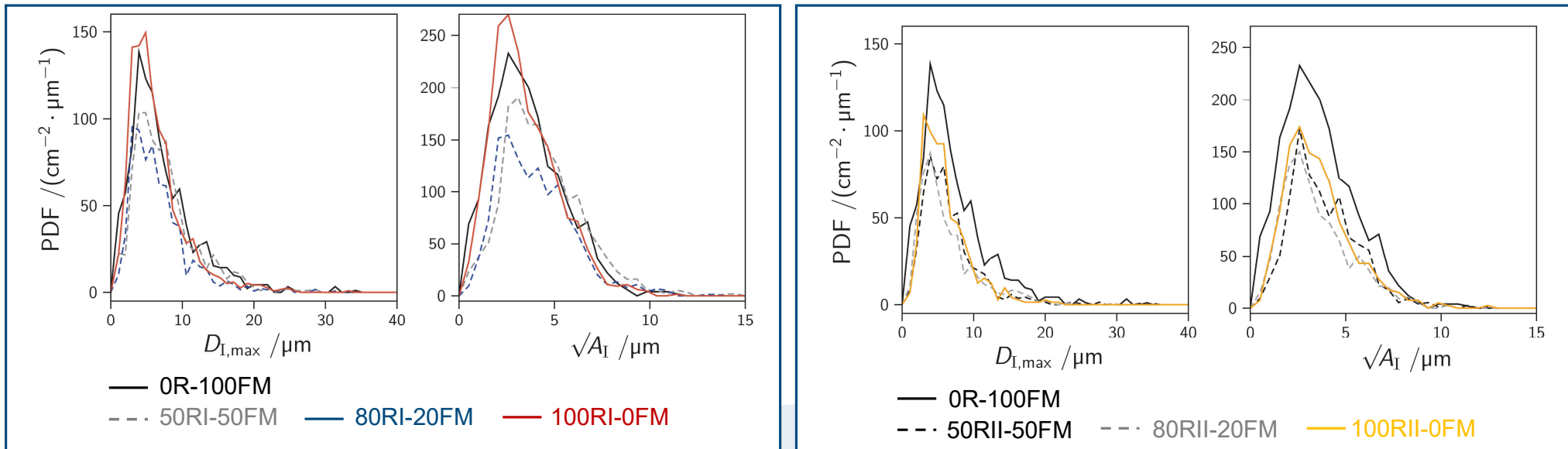
$h_b - h_a$  Klassenbreite

M.D. Higgins, Am. Min. 85 (2000) 1105–1116,  
M.-A. van Ende et al., ISIJ Int. 53 (2013) 1974–1982

# Populationsdichtefunktionen der $\text{Al}_2\text{O}_3$ - + $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnS-Einschlüsse



in den Stahlblöcken aus den Versuchen mit MgO-C-Proben, die das Rezyklat RI oder Rezyklat RII enthielten,



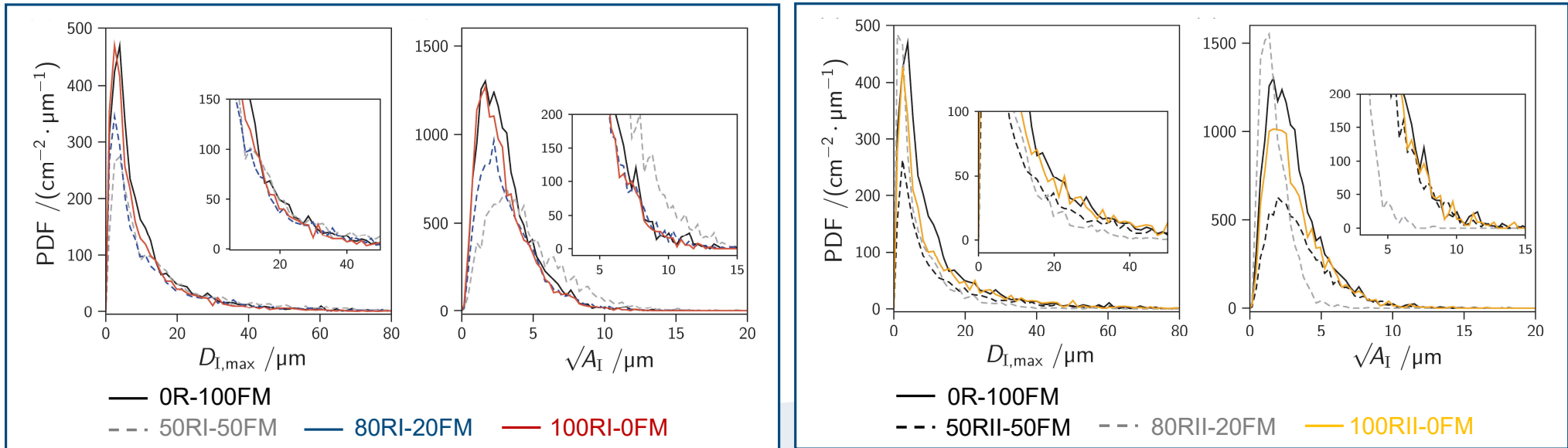
im Vergleich zum Versuch mit dem rezyklatfreien MgO-C (0R-100FM)



# Populationsdichtefunktionen der MnS-Einschlüsse



in den Stahlblöcken aus den Versuchen mit MgO-C-Proben, die das  
**Rezyklat RI** oder **Rezyklat RII**  
 enthielten,



im Vergleich zum Versuch mit dem rezyklatfreien MgO-C (0R-100FM)



# Schlussfolgerungen



- Im Vergleich mit einem rezyklatfreien MgO-C-Referenzmaterial führte ein Rezyklatgehalt von 65 Ma.-% zu einem Porositätsanstieg und leichten Abfall der Kaltbiegefestigkeit, aber gleichzeitig zu einem leichten Anstieg der Thermoschockbeständigkeit.

Die Untersuchung von MgO-C-Feuerfestmaterialien mit unterschiedlichem Rezyklatanteil in Kontakt mit 16MnCr5-Stahlschmelze und Schlacke bei 1650 °C führte zu folgenden Ergebnissen hinsichtlich der nichtmetallischen Einschlüsse im erstarrten Stahl:

- Die Einschlüsse konnten hauptsächlich der MnS- und der  $Al_2O_3$ -MnS-Klasse zugeordnet werden.
- Es wurde kein Hinweis auf einen negativen Einfluss des Rezyklats auf die Anzahl und die Größenverteilung der Einschlüsse gefunden.

(Dieses Ergebnis bezieht sich auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der hier untersuchten Rezyklate, die experimentellen Bedingungen im Stahlgusssimulator und den ersten Einsatz der Rezyklate.)





# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

TU BERGAKADEMIE FREIBERG  
Institut für Keramik, Feuerfest und Verbundwerkstoffe  
Agricolastr. 17  
09599 Freiberg  
Tel. +49(0)3731 39-3497  
kirsten.moritz@ikfww.tu-freiberg.de

Gefördert durch

**DFG** Deutsche  
Forschungsgemeinschaft

Projektnummer: 437121912

