

Thermochemische Reaktionen von Magnesiakohlenstoffmaterialien in  
Abhängigkeit verschiedener Begleitkomponenten und variabler  
Umgebungsdrücke

von

Dipl.-Ing. (FH) Lisa Redecker  
aus Koblenz

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften  
Universität Koblenz-Landau

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Quirnbach  
Prof. Dr. Helge Jansen

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Werner Manz  
Prof. Dr. Peter Quirnbach  
Prof. Dr. Joachim Scholz

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2016

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben sowie die Anteile etwaig beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen bzw. Autoren klar gekennzeichnet sind.

Ich versichere, dass ich nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten in Anspruch genommen habe und dass ich die Dissertation nicht in gleicher Weise oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung in Inland oder Ausland eingereicht habe.

Ich versichere außerdem, dass ich weder die gleiche noch eine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, 12.01.2017  
Ort, Datum

Lisa Redecker  
Unterschrift



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Technische Mitarbeiterin am Institut für Integrierte Naturwissenschaften in der AG Technische Chemie und Korrosionswissenschaften an der Universität Koblenz-Landau.

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgenden Aufsätzen vorab publiziert:

- L. Redecker, A. Sax, P. Quirnbach, H. Jansen, "Influence of Secondary Phases on Carbothermic Reduktion in Magnesia-Carbon Bricks", *USB-Stick UNITECR2015 – 14<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress*, ISB 978-3-9815813-1-7, 2015.
- L. Redecker, A. Sax, P. Quirnbach, H. Jansen, "Reactions of Secondary Phases with Carbon in Magnesia-Carbon Bricks", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 99, pp. 3761–3769, 2016, doi:10.1111/jace.14380

Mein Dank gilt all jenen, die mich bei der Arbeit an dieser Dissertation unterstützt haben, sei es durch Anregungen, Kritik oder Ratschläge, sei es durch die notwendige Ablenkung von der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Peter Quirnbach. Durch die richtige Balance aus Interesse an meiner Arbeit und gleichzeitig gewährtem wissenschaftlichem Freiraum sowie durch seinen in kritischen Phasen motivierenden Einfluss hat er mir ein gutes Umfeld für das Gelingen meiner Dissertation zur Verfügung gestellt und die Realisierung dieser möglich gemacht.

Außerdem gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. Helge Jansen, der bei zahlreichen Treffen stets großes Interesse an meiner Arbeit zeigte und der mir mit seinem Fachwissen und seiner Erfahrung wertvolle Hilfestellung gegeben hat.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Frau Dr. Almuth Sax für die vielen hilfreichen fachlichen Gespräche und für die Unterstützung bei den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop.

Allen meinen Kollegen vom Institut für Integrierte Naturwissenschaften an der Universität Koblenz möchte ich auf diesem Wege für Unterstützung sowie die immer angenehme Zusammenarbeit und gute Atmosphäre danken.

Auch den Kollegen vom Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik GmbH und der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V. danke ich für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Meinem Lebensgefährten und meiner Familie danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit sowie die fortwährende Unterstützung und Geduld.

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das thermochemische Wechselwirkungsverhalten verschiedener Magnesiakohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen wissenschaftlich untersucht. Schwerpunkte der experimentellen Arbeiten bilden thermoanalytische Experimente, Gefügeuntersuchungen der Magnesiakohlenstoff-Proben sowie thermodynamische Berechnungen und Auswertungen durch CAT (Computer Aided Thermochemistry) mittels des Softwarepakets *FactSage* [1].

Erster Themenbereich dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der in dem Rohstoff Magnesia enthaltenen mineralogischen Nebenphasen Merwinit ( $C_3MS_2$ ), Monticellit (CMS) und Belit ( $C_2S$ ) auf den carbothermisch induzierten Verschleiß im MgO-C-Material. Für die Messreihen wurden die Nebenphasen eigens synthetisiert und hiermit MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffe hergestellt. Die Nebenphase Monticellit ist unbeständig gegenüber der carbothermischen Reduktion. Monticellit wird im MgO-C-Gefüge durch Kohlenstoff reduziert und hieraus ergibt sich ein erhöhter Gewichtsverlust des Probenmaterials. Auch Merwinit wird bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  reduziert, der Gewichtsverlust wird dadurch allerdings nicht erhöht. Belit ist im MgO-C-Gefüge stabil gegenüber carbothermischer Reduktion.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung des Einflusses des klassischen Antioxidans Aluminium auf die thermochemische Stabilität von MgO-C. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken ist die Reaktion des Aluminium-Metalls bzw. des bereits zu  $Al_4C_3$  carbidierten Aluminiums mit dem steineigenen Periklas unter Mg(g)-Bildung möglich, was einen erhöhten Gewichtsverlust zur Folge hat. Aber auch nach der Oxidation zu  $Al_2O_3$  bzw. Spinell liegt Aluminium in signifikanten Mengen als Al(g) und  $Al_2O(g)$  in der Gasphase vor und greift des Weiteren die Nebenphasen an, was ebenfalls zu einem messbaren Gewichtsverlust führt.

Dritter Arbeitsschwerpunkt war die Untersuchung des Einflusses des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion von MgO. Die Ergebnisse zeigen, dass der Druck sich in zweierlei Hinsicht auf die carbothermische Reduktion von MgO auswirkt. Zum einen bewirkt ein sinkender Umgebungsdruck eine Beschleunigung der carbothermischen Reduktion durch die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Produktseite. Des Weiteren sorgt er für einen schnelleren Abtransport der Produktgase vom Reaktionsort und verhindert somit die Einstellung eines lokalen Gleichgewichts im Gefüge. Dritter Effekt ist die mit steigendem Druck verstärkte ablaufende Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff, da die Sauerstoffmenge in der Umgebung des MgO-C-Materials vom Umgebungsdruck bestimmt wird. Für die Geschwindigkeit des thermochemischen Verschleißes von Magnesiakohlenstoffmaterialien, der immer eine Kombination aus Kohlenstoffoxidation und carbothermischer Reduktion darstellt, bedeutet dies, dass sie in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck in unterschiedlichem Ausmaß von diesen beiden Reaktionen beeinflusst wird.

## Abstract

The following paper treats the scientific study of the thermochemical correlation of different magnesia carbon materials as a function of different influencing factors. Key areas of the experimental work were thermoanalytical experiments, microstructural analysis of the magnesia carbon samples as well as thermodynamic calculations and evaluations by means of CAT (Computer Aided Thermochemistry) using the software package *FactSage* [1].

The first key area of this paper concentrates on the analysis of the influence of the mineralogical secondary phases: merwinite ( $C_3MS_2$ ), monticellite (CMS) and belite ( $C_2S$ ) that are contained in the raw material magnesia, on the carbothermally induced wear in the MgO-C material. For the series of measurements, the secondary phases were specifically synthesized and used for the production of MgO-C secondary phase model materials. The secondary phase monticellite is unstable to carbothermic reduction. Monticellite is reduced in the MgO-C structure by the carbon. The result is an increased weight loss of the sample material. Merwinite is also reduced at  $T = 1600^\circ\text{C}$ . However, the weight loss does not increase. Belite is stable to carbothermic reduction in the MgO-C structure.

Another emphasis of the studies was laid on the analysis of the influence of the classical antioxidant aluminum on the thermochemical stability of MgO-C. At low oxygen partial pressures, it can happen that the aluminum metal or the aluminum carbide  $Al_4C_3$  reacts with the brick's intrinsic periclase while forming Mg(g). The result is an increased loss in weight. Even after oxidation to  $Al_2O_3$  and spinel, significant amounts of aluminum are present in the gas phase in the form of Al(g) and  $Al_2O(g)$ . This aluminum also attacks the secondary phases, thus leading to a measurable weight loss, too.

The third focal point refers to studies of the influence of the ambient pressure on the carbothermic reduction of MgO. The results show that the pressure has two impacts on the carbothermic reduction of MgO. On the one hand, a decreasing ambient pressure accelerates the carbothermic reduction through the shift of the thermodynamic equilibrium to the product side. On the other hand, it ensures a faster removal of the product gases from the reaction site, thus preventing the adjustment of a local equilibrium in the microstructure. The third effect is carbon oxidation, which increases with rising pressure due to ambient oxygen, since the oxygen quantity in the environment of the MgO-C material is determined by the ambient pressure. This implies that the rate of thermochemical wear of magnesia carbon materials, which is always a combination of carbon oxidation and carbothermic reduction, is influenced by these two reactions to varying degrees. The extent of influence depends on the ambient pressure.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>GRUNDLAGEN UND LITERATUR</u></b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>ROHSTOFFE ZUR HERSTELLUNG VON MAGNESIAKOHLENSTOFFSTEINEN</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	MAGNESIA.....	3
2.1.2	KOHLENSTOFFMODIFIKATIONEN .....	6
2.1.3	ANTIOXIDANTIEN .....	7
<b>2.2</b>	<b>HERSTELLUNG VON MAGNESIAKOHLENSTOFFSTEINEN</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3</b>	<b>CARBOTHERMISCHE REDUKTION</b> .....	<b>11</b>
2.3.1	KINETIK UND MECHANISMEN DER CARBOTHERMISCHEN REDUKTION .....	12
2.3.2	EINFLUSS DER ATMOSPHÄRENZUSAMMENSETZUNG AUF DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION .....	28
2.3.3	EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION .....	29
2.3.4	EINFLUSS VON VERUNREINIGUNGEN IN DER MAGNESIA AUF DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION .....	29
<b>3</b>	<b><u>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG</u></b> .....	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>AUSGANGSMATERIALIEN</b> .....	<b>31</b>
3.1.1	MATERIALIEN ZUR HERSTELLUNG VON MODELLWERKSTOFFEN .....	31
3.1.2	MAGNESIAKOHLENSTOFFSTEINE .....	38
<b>3.2</b>	<b>HERSTELLUNG DER MODELLWERKSTOFFE</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>BESTIMMUNG DES GEWICHTSVERLUSTES ANHAND THERMOGRAVIMETRISCHER UND GRAVIMETRISCHER UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>41</b>
3.3.1	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI NORMALDRUCK.....	42
3.3.2	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI VARIIERENDEM UMGEBUNGSDRUCK ..	42
3.3.3	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN IM VAKUUMOFEN (GRAPHITOFEN) .....	43
<b>3.4</b>	<b>THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN</b> .....	<b>43</b>
<b>3.5</b>	<b>MIKROSKOPISCHE GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>45</b>
<b>3.6</b>	<b>CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE ANALYSEN</b> .....	<b>45</b>
3.6.1	RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE .....	45
3.6.2	RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE .....	45
<b>3.7</b>	<b>OBERFLÄCHENANALYSE MITTELS BET</b> .....	<b>45</b>
<b>3.9</b>	<b>VERSUCHSMATRIX</b> .....	<b>46</b>
<b>4</b>	<b><u>ERGEBNISSE</u></b> .....	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>ZUM EINFLUSS DER NEBENPHASEN AUF DEN CARBOTHERMISCH INDUZIERTEN VERSCHLEIß VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN</b> .....	<b>47</b>
4.1.1	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM NEBENPHASE-C .....	47
4.1.2	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM NEBENPHASE-C .....	48
4.1.3	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN MGO-C UND MGO-C-NEBENPHASE.....	51

4.1.4	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM MGO-C-NEBENPHASE IM VAKUUMOFEN.....	60
4.1.5	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN MGO-C UND MGO-C-NEBENPHASE .....	62
4.1.6	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM REALEN STEINGEFÜGE IM VAKUUMOFEN .....	67
4.1.8	THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN.....	68
<b>4.2</b>	<b>ZUM EINFLUSS VON ANTIOXIDANTIEN UND ADDITIVEN AUF DIE THERMOCHEMISCHE STABILITÄT VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN .....</b>	<b>74</b>
4.2.1	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON AL AN MODELLWERKSTOFFEN.....	74
4.2.2	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON AL AN MODELLWERKSTOFFEN IM VAKUUMOFEN .....	75
4.2.3	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AN DEN MODELLWERKSTOFFEN .....	76
4.2.4	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM REALEN STEINGEFÜGE.....	80
4.2.5	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AM REALEN STEINGEFÜGE.....	81
4.2.6	BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE.....	84
4.2.8	THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN.....	85
4.2.6	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MODELLWERKSTOFFEN ZUM EINFLUSS WEITERER ADDITIVE AUF DIE THERMOCHEMISCHE STABILITÄT VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN .....	96
4.2.7	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AN DEN MGO-C-ADDITIV-MODELLWERKSTOFFEN .....	99
<b>4.3</b>	<b>ZUM EINFLUSS DES UMGEBUNGSDRUCKES AUF DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION VON MGO.....</b>	<b>106</b>
4.3.1	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM MGO-C BEI VARIIERENDER TEMPERATUR UND VARIIERENDEM UMGEBUNGSDRUCK .....	106
4.3.2	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN REINEM GRAPHIT BEI NORMALDRUCK .....	120
4.3.3	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MGO-C-PULVER .....	121
4.3.4	THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN ZUR REFERENZGRÖßENERMITTLUNG .....	122
4.3.5	THERMODYNAMISCHE GLEICHGEWICHTSBERECHNUNGEN FÜR DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION UND DIE KOHLENSTOFFOXIDATION.....	124
4.3.6	THEORETISCHE STOßGESCHWINDIGKEIT ZWISCHEN UMGEBUNGSSAUERSTOFF UND KOHLENSTOFF IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND UMGEBUNGSDRUCK.....	130
4.3.7	KURVENFITTING DER MESSKURVEN NACH DEM ALLGEMEINEN WACHSTUMSGESETZ .....	132
<b>5</b>	<b><u>DISKUSSION.....</u></b>	<b>135</b>
5.1	<b>EINFLUSS DER NEBENPHASEN AUF DEN CARBOTHERMISCH INDUZIERTEN VERSCHLEIß VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN .....</b>	<b>135</b>
5.2	<b>EINFLUSS VON AL AUF DIE THERMOCHEMISCHE STABILITÄT VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN .....</b>	<b>151</b>
5.3	<b>EINFLUSS ANDERER ADDITIVE AUF DIE THERMOCHEMISCHE STABILITÄT VON MAGNESIAKOHLENSTOFFMATERIALIEN .....</b>	<b>163</b>
5.4	<b>EINFLUSS DES UMGEBUNGSDRUCKES AUF DIE CARBOTHERMISCHE REDUKTION VON MGO.....</b>	<b>166</b>
<b>6</b>	<b><u>SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK.....</u></b>	<b>183</b>
<b>7</b>	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS .....</u></b>	<b>188</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Anwendungsbereiche- und mengen von Magnesit auf dem Feuerfestmarkt [3].....	3
Abb. 2:	Prozessrouten für die Herstellung von Sinter- und Schmelzmagnesia aus $MgCO_3$ und $MgCl_2$ .....	4
Abb. 3:	Schmelzpunkte der Silikatbindephasen (gestrichelt) in Magnesiasteinen und die resultierenden Heißbiegefestigkeiten (durchgezogen) nach Naefe und Schulte [8]. .....	6
Abb. 4:	Skizzierte Darstellung des Konzentrationsprofils in porösen Festkörpern.....	16
Abb. 5:	Massezunahme eines porösen $Si_3N_4$ -Werkstoffes in Luftatmosphäre in Abhängigkeit von der Zeit. [33].....	22
Abb. 6:	Basisgesetze der passiven Korrosion [34] .....	24
Abb. 7:	Schematische Darstellung des Wagner-Modells für die aktive Oxidation von Silizium unter Ausbildung einer Gasgrenzschicht mit Konzentrationsgradient der oxidierenden Gasspezies $O_2$ aus der Atmosphäre [38].....	26
Abb. 8:	Konzentrationsprofil der reagierenden Komponente $A_1$ bei Vorliegen von Stofftransporthemmung für einen porösen Katalysator [31]. .....	27
Abb. 9:	Gefüge der synthetisch hergestellten Nebenphasen; a) Monticellit; b) Merwinit; c) Belit. ....	34
Abb. 10:	a) Gewichtsverlust der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe bei $T = 1460^\circ C$ ; b) Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe.....	47
Abb. 11:	Gefüge der synthetischen Nebenphasen nach der Reaktion mit Graphit bei $T = 1460^\circ C$ ; a) Belit-C; b) Merwinit-C; c) Monticellit-C. ....	48
Abb. 12:	Unverpresste CMS-C-Probe nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1460^\circ C$ . (50x).....	50
Abb. 13:	Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Belit-Probe bei $T = 1460^\circ C$ .....	51
Abb. 14:	Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Monticellit-Probe bei $T = 1460^\circ C$ .....	52
Abb. 15:	Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Merwinit-Probe bei $T = 1460^\circ C$ .....	52
Abb. 16:	Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Belit-Probe.....	54
Abb. 17:	Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Belit-Probe.....	54
Abb. 18:	Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Monticellit-Probe.....	55
Abb. 19:	Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Monticellit-Probe.....	55

Abb. 20: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Merwinit-Probe.....	56
Abb. 21: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Merwinit-Probe.....	56
Abb. 22: Einteilung in Bereiche des Verlaufs des zeitabhängigen Gewichtsverlusts am Beispiel der MgO-C-Monticellit-Probe.....	57
Abb. 23: Arrhenius-Plots für MgO-C und MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffe. ....	59
Abb. 24: Gewichtsverlust von MgO-C- und MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffen bei a) T = 1460°C und b) T = 1600°C in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck (Ar-Atmosphäre).....	60
Abb. 25: Gefüge der MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei T = 1460°C; a) MgO-C-Belit; b) MgO-C-Merwinit; c) MgO-C-Monticellit. (x500)....	62
Abb. 26: Detail der Röntgenbeugung-Diffraktogramme der MgO-C-Merwinit-Probe vor (rot) und nach (schwarz) der thermischen Behandlung bei T = 1460°C.....	64
Abb. 27: Gefüge der MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei 1600°C; a) MgO-C-Belit; b) MgO-C-Merwinit; c) und d) MgO-C-Monticellit. (x500).....	65
Abb. 28: Vergleich des Gewichtsverlusts von Magnesiakohlenstoffsteinen mit <b>Mag 1</b> (Gewichtsverhältnis CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,67) und <b>Mag 3</b> (Gewichtsverhältnis CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,25) in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes bei a) T = 1460°C und b) T = 1600°C.....	67
Abb. 29: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	69
Abb. 30: Detail der festen Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	70
Abb. 31: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.....	70
Abb. 32: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Belit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.....	71
Abb. 33: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Belit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.....	72
Abb. 34: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Merwinit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.....	73
Abb. 35: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Merwinit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.....	73
Abb. 36: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne Al-Zusatz bei T = 1460°C. ....	74
Abb. 37: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne 2 Ma-% Al-Zusatz bei a) T = 1460°C und b) T = 1600°C in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.....	75

Abb. 38: Gefügeaufnahmen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . (50x).....	76
Abb. 39: Gefügeaufnahmen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . (500x).....	77
Abb. 40: Gefügeaufnahmen der MgO-C-Al-Proben an der Probenoberfläche nach der Temperaturbehandlung; a) $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ; b) $T = 1600^{\circ}\text{C}$ (50x).....	78
Abb. 41: Gefügeaufnahmen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ (150x).....	78
Abb. 42: a) Optische Gefügeaufnahme des aus Al gebildeten Spinells, b) Gefügeaufnahme des Spinells mit Element-Mapping (150x).....	79
Abb. 43: Gewichtsverlust von MgO-C-Steinen mit und ohne Al-Zusatz bei a) $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und b) $T = 1600^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.....	80
Abb. 44: MgO-C-Al-Gefüge nach Verkoken bei $T = 1000^{\circ}\text{C}$ für $t = 6\text{ h}$ (50x); a) optische Aufnahme; b) Element-Mapping.....	81
Abb. 45: Gefügeaufnahme eines ehemaligen Al-Korns mit Spinellrand (500x) im verkoken MgO-C-Al-Stein; a) optische Aufnahme; b) Element-Mapping.....	82
Abb. 46: a) MgO-C-Stein ohne Aluminiumzugabe und b) MgO-C-Al-Stein nach thermischer Behandlung bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ . (150x).....	82
Abb. 47: MgO-C-Al-Gefüge nach thermischer Beanspruchung bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ; a) frei zugängliche, zu quaternärer Phase umgewandelte Nebenphase; b) ehemaliges, zu Spinell umgewandeltes Al-Korn mit darin verschmolzenen quaternären Phasen; c) ternäre Nebenphasen eingeschlossen im MgO-Korn im MgO-C-Al-Gefüge.....	83
Abb. 48: Gibbs-Energie für die Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ und $\text{CO}(\text{g})$ aus der Reaktion von Kohlenstoff und $\text{Al}(\text{l})$ bzw. $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ mit je $n = 1\text{ mol O}_2(\text{g})$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	88
Abb. 49: Gibbs-Energien für die Oxidation von $\text{Al}(\text{l})$ mit verschiedenen Sauerstofflieferanten unter der Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	89
Abb. 50: Gibbs-Energien für die Oxidation von $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ mit verschiedenen Sauerstofflieferanten unter der Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	89
Abb. 51: Verlauf der Gibbs-Energie für Oxidation von $\text{Al}(\text{l})$ durch Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in Ar-Atmosphäre im Vergleich zur Gibbs-Energie für die Oxidation von $\text{Al}(\text{l})$ durch $\text{CO}(\text{g})$ bei $p_{\text{CO}} = 1\text{ atm}$ .....	90



Abb. 52: Verlauf der Gibbs-Energie für Oxidation von $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ durch Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in Ar-Atmosphäre im Vergleich zur Gibbs-Energie für die Oxidation von $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ durch $\text{CO}(\text{g})$ bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ .....	91
Abb. 53: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von $\text{Al}(\text{l})$ mit $\text{MgO}(\text{s})$ bzw. $\text{CO}(\text{g})$ bei $T = 1460^\circ\text{C}$ .....	92
Abb. 54: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktion von $\text{Al}(\text{l})$ mit $\text{MgO}(\text{s})$ bzw. $\text{CO}(\text{g})$ bei $T = 1600^\circ\text{C}$ .....	92
Abb. 55: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ mit $\text{MgO}(\text{s})$ bzw. $\text{CO}(\text{g})$ bei $T = 1460^\circ\text{C}$ .....	93
Abb. 56: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ mit $\text{MgO}(\text{s})$ bzw. $\text{CO}(\text{g})$ bei $T = 1600^\circ\text{C}$ .....	93
Abb. 57: Gibbs-Energie für die carbothermische Reduktion von $\text{MgO}(\text{s})$ und die Reduktion von $\text{MgO}(\text{s})$ durch $\text{Al}(\text{l})$ bzw. $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	94
Abb. 58: Gewichtsverlust von $\text{MgO-C}$ mit und ohne metallische Zusätze bei a-b) $T = 1460^\circ\text{C}$ und c-d) $T = 1600^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck. ....	96
Abb. 59: Gewichtsverlust von $\text{MgO-C}$ mit und ohne oxidische Zusätze bei a-c) $T = 1460^\circ\text{C}$ und d-f) $T = 1600^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck. ....	98
Abb. 60: Gefüge der a-b) $\text{MgO-C}$ -Referenzproben im Vergleich zu den c-d) dazugehörigen $\text{MgO-C-Additiv}_{\text{met}}$ -Proben nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1600^\circ\text{C}$ im Vakuum. (150x).....	99
Abb. 61: Element-Mapping der $\text{MgO-C-MgAl}$ -Probe. (150x).....	100
Abb. 62: Gefüge der a-c) $\text{MgO-C}$ -Referenzproben im Vergleich zu den d-f) dazugehörigen $\text{MgO-C-Additiv}_{\text{oxid}}$ -Proben nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1600^\circ\text{C}$ im Vakuum. (150x).....	101
Abb. 63: Element-Mapping der $\text{MgO-C-Additiv}_{\text{oxid}}$ -Proben. (150x).....	103
Abb. 64: $\text{MgO-C-TiO}_2$ -Gefüge nach thermischer Behandlung bei $T = 1600^\circ\text{C}$ . (500x).....	105
Abb. 65: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1460^\circ\text{C}$ .....	107
Abb. 66: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1480^\circ\text{C}$ .....	108
Abb. 67: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1500^\circ\text{C}$ .....	109
Abb. 68: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1460^\circ\text{C}$ .....	110
Abb. 69: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1480^\circ\text{C}$ .....	111

Abb. 70: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1500^{\circ}\text{C}$ .....	112
Abb. 71: Zeitabhängiger Gewichtsverlust bei $T = 1400^{\circ}\text{C}$ und $p = 100$ mbar sowie $p = 250$ mbar. ....	117
Abb. 72: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .....	117
Abb. 73: a) Gewichtsverlust und b) Reaktionsgeschwindigkeit eines reinen Graphit-Pressling bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .....	120
Abb. 74: a) Gewichtsverlust und b) Reaktionsgeschwindigkeit von unverpresstem MgO-C-Pulver bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck.....	121
Abb. 75: Gebildete Stoffmenge an $\text{CO}(\text{g})$ durch Kohlenstoffoxidation bei gleicher Menge an verfügbarem Sauerstoff. ....	125
Abb. 76: Entstehende $\text{CO}(\text{g})$ -Menge in Abhängigkeit von der variablen Sauerstoffmenge $A$ (Alpha), berechnet für $100 \leq p \leq 1013$ mbar. ....	125
Abb. 77: Durch carbothermische Reduktion gebildete $\text{CO}(\text{g})$ -Menge in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.....	126
Abb. 78: Konzentrationen von $\text{C}(\text{s})$ und $\text{MgO}(\text{s})$ in Abhängigkeit von Umgebungsdruck und Temperatur.....	127
Abb. 79: Gleichgewichtspartialdruck von $\text{CO}(\text{g})$ für die carbothermische Reduktion von $\text{MgO}(\text{s})$ in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.....	127
Abb. 80: $\text{CO}(\text{g})$ -Partialdruck in Abhängigkeit von der variablen Sauerstoffmenge $A$ (Alpha) und vom anliegenden Umgebungsdruck. ....	128
Abb. 81: Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation bei verschiedenen Temperaturen.....	131
Abb. 82: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation bei verschiedenen Umgebungsdrücken. ....	131
Abb. 83: Beispielhafte Darstellung des Kurvenfittings (rote Kurve) anhand der Messkurve des Gewichtsverlusts (schwarz) von MgO-C bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und $p = 100$ mbar. ....	133
Abb. 84: Einfluss von Al auf den Gewichtsverlust als Maß für die thermochemische Stabilität in Abhängigkeit von Umgebungsdruck, Temperatur und Gefügeporosität.....	151
Abb. 85: Schematische Darstellung der gasförmigen Grenzschicht zwischen MgO-C-Material und Gasatmosphäre. ....	171
Abb. 86: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten verschiedener MgO-C(-Nebenphase)-Proben. ....	173

Abb. 87: Zeitabhängiger Gewichtsverlust von MgO-C-Modellwerkstoff, reinem Graphit-Pressling und MgO-C-Pulver. ....	174
Abb. 88: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit von MgO-C-Modellwerkstoff, reinem Graphit-Pressling und MgO-C-Pulver. ....	175
Abb. 89: Beispiele der druckabhängigen Messungen mit parabolischem, parabolisch-logarithmischem und linearem Anstieg des Gewichtsverlusts.....	178

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Chemische Analyse der für die Modellwerkstoffe verwendeten Magnesia (Angaben in [Ma.-%]).	31
Tab. 2:	Chemische Analysen der für die Nebenphasensynthese verwendeten Rohstoffe (alle Angaben in [Ma.-%]).	32
Tab. 3:	Mengenverhältnis der Rohstoffe zur Synthese der Nebenphasen Monticellit, Merwinit und Belit (alle Angaben in [Ma.-%]).	32
Tab. 4:	Ergebnisse der qualitativen RBA der synthetisierten Nebenphasen.	33
Tab. 5:	Ergebnisse der EDX-Analysen der synthetisierten Nebenphasenminerale Belit, Merwinit und Monticellit (alle Angaben in [Ma.-%]).	35
Tab. 6:	Chemische Analysen der verwendeten metallischen Antioxidantien und Additive (alle Angaben in [Ma.-%]).	36
Tab. 7:	Chemische Analysen der verwendeten oxidischen Additive (alle Angaben in [Ma.-%]).	37
Tab. 8:	Chemische Analysen der in den Magnesiakohlenstoffsteinen verwendeten Magnesiasorten (alle Angaben in [Ma.-%]).	38
Tab. 9:	Zusammensetzung der verschiedenen Versatztypen zur Untersung der carbothermischen Reduktion (alle Angaben in [Ma.-%]).	39
Tab. 10:	Vor- und Nachteile der verwendeten Aggregattypen.	41
Tab. 11:	Übersicht der verwendeten Datensätze für die Simulation von Gas-, Flüssig- und Festphase zur Durchführung der thermodynamischen Berechnungen.	44
Tab. 12:	Übersicht der Versuchsreihen.	46
Tab. 13:	Ergebnisse der EDX-Analysen der Nebenphasen nach der Temperaturbehandlung der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ (alle Angaben in [Ma.-%]).	49
Tab. 14:	Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen MgO-C-Referenz-Proben und MgO-C-Nebenphase-Proben.	57
Tab. 15:	Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen MgO-C-Referenz-Proben und MgO-C-Nebenphase-Proben.	57
Tab. 16:	Verhältnis der Gewichtsverluste der MgO-C-Nebenphase-Proben zur nebenphasenfreien MgO-C-Referenz in Abhängigkeit des Druckes bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und $T = 1600^{\circ}\text{C}$ .	61
Tab. 17:	Ergebnisse der EDX-Analysen der Nebenphasen in den MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ (alle Angaben in [Ma.-%]).	63

Tab. 18: Ergebnisse der EDX-Analysen der in den MgO-Nebenphase-Proben enthaltenen Nebenphasen nach der Temperaturbehandlung bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ (alle Angaben in [Ma.-%]).	66
Tab. 19: Gleichgewichtspartialdrücke von $\text{Ca(g)}$ , $\text{SiO(g)}$ , $\text{Mg(g)}$ und $\text{CO(g)}$ für die reinen Nebenphasen- und Nebenphase-C-Systeme bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .	68
Tab. 20: Gleichgewichtspartialdrücke von $\text{Ca(g)}$ , $\text{SiO(g)}$ , $\text{Mg(g)}$ und $\text{CO(g)}$ für die reinen Nebenphasen- und Nebenphase-C-Systeme bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ .	68
Tab. 21: Beispiele für die mittels EDX-Analyse gemessenen Zusammensetzungen für Spinell (alle Angaben in [Ma.-%]).	77
Tab. 22: Unterschiedliche mittels EDX gemessene Anteile der Oxiden $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$ und $\text{CaO}$ in den quaternären Nebenphasen um und in Spinell (alle Angaben in [Ma.-%]).	79
Tab. 23: Unterschiedliche mittels EDX gemessene Anteile der Oxide $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ in den quaternären Nebenphasen um und in Spinell nach thermischer Beanspruchung bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ (alle Angaben in [Ma.-%]).	84
Tab. 24: BET-Messungen an MgO-C-Al-Modellwerkstoff und Steinprobe mit <b>Mag 2</b> und 1 Ma-% Al.	84
Tab. 25: Molvolumen eines idealen Gases und die in einem Liter Gasvolumen enthaltene Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.	85
Tab. 26: Gleichgewichtspartialdrücke gasförmiger Spezies innerhalb unterschiedlicher Systeme bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .	95
Tab. 27: Gleichgewichtspartialdrücke gasförmiger Spezies innerhalb unterschiedlicher Systeme bei $T = 1600^{\circ}\text{C}$ .	95
Tab. 28: Ergebnisse der EDX-Analysen der mit $\text{TiO}_2$ gebildeten Titanate nach der Temperaturbehandlung der MgO-C- $\text{TiO}_2$ -Proben bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ (alle Angaben in [Ma.-%]).	104
Tab. 29: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.	113
Tab. 30: Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.	114
Tab. 31: Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .	118
Tab. 32: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .	118
Tab. 33: Steigung der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeit des Graphit-Presslings bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck.	120

Tab. 34: Steigung der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeit des MgO-C-Pulvers bei $T = 1460^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck.....	121
Tab. 35: Molvolumen eines idealen Gases und die einem Liter Gasvolumen enthaltene Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.....	122
Tab. 36: CO(g)-Gleichgewichtspartialdrücke für die carbothermische Reduktion und die Kohlenstoffoxidation bei $1460 \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$ und $p = 1013 \text{ mbar}$ bzw. $p = 100 \text{ mbar}$ . ....	129
Tab. 37: Steigung der Geschwindigkeitsgeraden bei der Kohlenstoffoxidation mit der Temperatur.....	131
Tab. 38: Mittels Origin berechnete Parameter zur Beschreibung der Messgraphen mittels allgemeinen Wachstumsgesetzes.....	134
Tab. 39: Gibbs-Energien für die Nebenphasenreaktionen mit Kohlenstoff in Anwesenheit von MgO.....	147

## Abkürzungen und Symbole

v	Reaktionsgeschwindigkeit	
c	Konzentration	
k	Geschwindigkeitskonstante	
A	präexponentieller Faktor	
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie	
T	Temperatur	[K, °C]
Z <sub>AB</sub>	Stoßdichte zwischen zwei Gasen	[1/m <sup>3</sup> ·s]
Z <sub>A</sub>	Stoßdichte zwischen Gas A und fester Oberfläche	[1/Molekülseite·s]
σ	mittlerer Moleküldurchmesser bzw. Stoßdurchmesser eines Gases	[m]
σ	Stoßquerschnitt zwischen zwei Gasen = πd <sup>2</sup>	[m <sup>2</sup> ]
d	Radius = ½ (σ <sub>A</sub> + σ <sub>B</sub> ) für Stoß zwischen Gas A und B = ½ σ <sub>A</sub> für Stoß zwischen Gas A und fester Oberfläche	[m]
μ	reduzierte Masse = $\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$	[kg]
m	Masse	[kg]
Z	Ordnungszahl im Periodensystem	
[A]	Konzentrationen von A in einem bestimmten Volumen	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$
r <sub>A</sub>	Geschwindigkeit von Gasphasenreaktion (reaktive Stöße)	[mol/m <sup>3</sup> ·s]
Δ <sub>R</sub> G	Gibbs-Energie	[J·mol <sup>-1</sup> ]
Δ <sub>R</sub> G <sup>0</sup>	freie Standardenthalpie	[J·mol <sup>-1</sup> ]
K	Gleichgewichtskonstante	
D	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
p <sub>1</sub>	Partialdruck von Stoff 1	[kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-2</sup> , bar, mbar, atm]
p	Druck	[kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-2</sup> , bar, mbar, atm]
y	Weglänge	[m]
K <sub>n</sub>	Knudsenzahl	
λ	mittlere freie Weglänge	[m]
d <sub>p</sub>	Porendurchmesser	[m]

$V_m$	Molvolumen eines Gases	$[m^3]$
$M$	Molare Masse	$[kg\ kmol^{-1}]$
$\rho_M$	Molare Dichte des Gases	$[kg\ m^{-1}\ s]$
$\eta$	dynamische Viskosität des Gases	$[kg\ s^{-1}\ m^{-1}]$
$L_P$	Porenlänge	$[m]$
$\Delta p$	Gesamtdruckdifferenz entlang der Porenlänge $L_P$	$[kg\ m\ s^{-2}]$
$J$	Diffusionsstrom	$[m^{-2}\ s^{-1}]$
$x$	extensive Größe, z.B. Masse	

## Grundlegende Konstanten

$R$	allgemeine Gaskonstante	$[8,314472\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1},\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}]$
$u$	Atomare Masseneinheit	$[1,66 \cdot 10^{-27}\ kg]$
$k_B$	Boltzmannkonstante	$[1,380658(12) \cdot 10^{-23}\ J \cdot K; \frac{kg \cdot m^2}{K \cdot s^2}]$
$N_A$	Avogadrokonstante	$[6,0221367\ mol^{-1}]$



# 1 Einleitung

Feuerfeste Magnesiakohlenstoffsteine werden hauptsächlich im Prozess der Stahlerzeugung eingesetzt. Die Gefügekomponente Kohlenstoff bewirkt eine Verschleißminderung der Ausmauerung durch Verringerung der Infiltrationstiefe, starke Reduktion der Benetzbarkeit und Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit. Aufgrund ihrer ausgezeichneten thermomechanischen Materialeigenschaften finden Magnesiakohlenstoffsteine eine breite Anwendung, so z.B. im Verschleißfutter von Sauerstoffblaskonvertern, Elektrolichtbogenöfen und Stahlpfannen sowie in dafür vorgesehenen Funktionalprodukten.

Nachteil der Steinkomponente Kohlenstoff ist seine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff, was bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in der Umgebung ( $p \approx 10^{-16}$  bar) und  $T \geq 1400^\circ\text{C}$  in der Folge zum Verbrauch des steineigenen Sauerstoffs durch die carbothermische Reduktion von MgO führt. Dabei reagiert Kohlenstoff mit Magnesiumoxid unter Bildung von Magnesiumdampf und Kohlenmonoxid nach:



Die Bildung von ausschließlich gasförmigen Reaktionsprodukten führt zu einem deutlichen Gewichtsverlust und damit zu einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Insbesondere unter Vakuumbedingungen, z.B. im VOD-Prozess (Vacuum oxygen decarburisation, Enkohlungsverfahren unter Vakuum) tritt dieser Vorgang verstärkt auf. Der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen Umgebungsdruck und Geschwindigkeit der carbothermischen Reduktion wurde bislang noch nicht untersucht und bildet daher einen Schwerpunkt in dieser Arbeit.

Eine weitere offene Frage ist der Einfluss der in der Magnesia enthaltenen calciumsilikatischen Nebenphasen auf den carbothermisch induzierten Verschleiß.

Hinsichtlich ihrer Hochtemperaturfestigkeit verhalten sich MgO-C-Steine mit Magnesiaqualitäten eines höheren MgO-Gehaltes und mit einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Gewichtsverhältnis von 1,87 besser als Steine mit Magnesiaqualitäten eines geringeren MgO-Gehaltes und mit einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis  $< 1,87$ . Grund dafür ist der im Vergleich zum MgO niedrigere spezifische Schmelzpunkt einiger calciumsilikatischer Nebenphasenminerale wie z.B. Monticellit (CMS,  $T_S = 1485^\circ\text{C}$ ) und Merwinit (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>,  $T_S = 1575^\circ\text{C}$ ). Die Nebenphase Belit (C<sub>2</sub>S,  $T_S = 2130^\circ\text{C}$ ) bildet bei Anwendungstemperaturen von  $1600 \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  hingegen keine Schmelzphase und wird daher als Nebenphase in Form einer Gefügekomponente für den technischen Einsatz bevorzugt. Der Grad der Wechselwirkungen zwischen den Nebenpha-

sen und Kohlenstoff in Magnesiakohlenstoffmaterialien soll in dieser Arbeit anhand thermogravimetrischer Messungen an MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffen bestimmt werden.

Magnesiakohlenstoffsteinen werden häufig Antioxidantien zugesetzt, um die Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff zu verhindern. Oft wird hierfür Al verwendet, welches im Einsatz durch Reaktion mit CO oder O<sub>2</sub> zunächst Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und im Folgenden mit MgO Spinell bildet. Resultat ist eine Gefügeverdichtung, die den Sauerstoffeintritt ins Gefüge verhindern und im Weiteren zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit führen soll.

Wissenschaftlich wurde der Einfluss des Al auf die thermochemische Stabilität des MgO-C-Systems selbst bislang kaum betrachtet. Beim Einsatz in Zustellbereichen mit hoher mechanischer Belastung haben sich Magnesiakohlenstoffsteine mit Al-Zusatz prinzipiell bewährt. In weniger stark erosiv beanspruchten Zustellbereichen konnte eine Verbesserung der Steinhaltbarkeit allerdings nicht eindeutig festgestellt werden. Im Vakuum zeigen mit Al konditionierte Steine sogar eine tendenziell geringere Haltbarkeit. Somit ergibt sich die Bearbeitung des Einflusses von Al auf die thermochemische Stabilität von MgO folgerichtig als ein weiterer Themenbereich dieser Arbeit.

## 2 Grundlagen und Literatur

### 2.1 Rohstoffe zur Herstellung von Magnesiakohlenstoffsteinen

Anorganische Rohstoffe für die Herstellung feuerfester Magnesiakohlenstoffsteine sind Magnesia (mind. 80 % MgO) sowie Graphit oder Ruß, welche als feste Kohlenstoffträger dienen. Um eine ausreichende Bindung in den Steinen sowohl vor als auch während des Betriebs-einsatzes zu gewährleisten, werden zusätzlich organische Stoffe, die einen hohen Restkohlenstoffgehalt nach deren Verkokung generieren, wie z.B. Peche oder Kunstharze, eingesetzt [2].

#### 2.1.1 Magnesia

Für die Gewinnung der Magnesia wird als Rohstoffquelle vorzugsweise der Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) verwendet, welcher in seinem natürlichen Vorkommen zu 92,6 % in grob- und zu 7,4 % in feinkristalliner Form vorliegt.

Abb. 1 zeigt die Einsatzbereiche des Magnesits in der Feuerfestindustrie. Mit 70 % findet der Magnesit seinen mit Abstand größten Anwendungsbereich in der Stahlerzeugung.

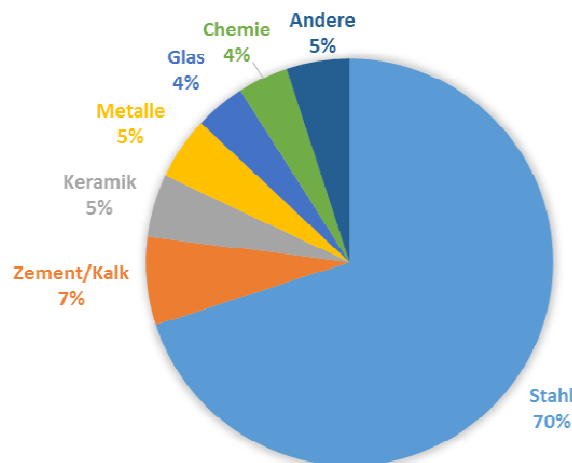


Abb. 1: Anwendungsbereiche- und mengen von Magnesit auf dem Feuerfestmarkt [3]

Alternativ zur Magnesia-Gewinnung aus Magnesit wird Magnesia aus in Meerwasser oder Salzsolen vorhandenem Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) gewonnen.

Man unterscheidet zwischen Sinter- und Schmelzmagnesia, welche sich in ihrem Prozessweg und folglich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Generell hängt die Auswahl der verwendeten Magnesiaqualität immer von der jeweiligen Beanspruchung unter Einsatzbedingungen ab.

Schmelzmagnesia (FM = fused magnesia), welche zu 79 % in China erzeugt wird [3], wird meist im Lichtbogen bei  $T > 2800^{\circ}\text{C}$  aufgeschmolzen und weist daher die höchste materialseitige Verdichtung auf. Sintermagnesia (DBM = dead burnt magnesia) wird bei hohen Temperaturen gesintert und besitzt herstellungsbedingt noch eine Restporosität (3-12 Vol-% offene Porosität [2]). Abb. 2 stellt den Prozessweg für die Herstellung beider Magnesia-Typen aus Magnesit und Magnesiumchlorid dar.

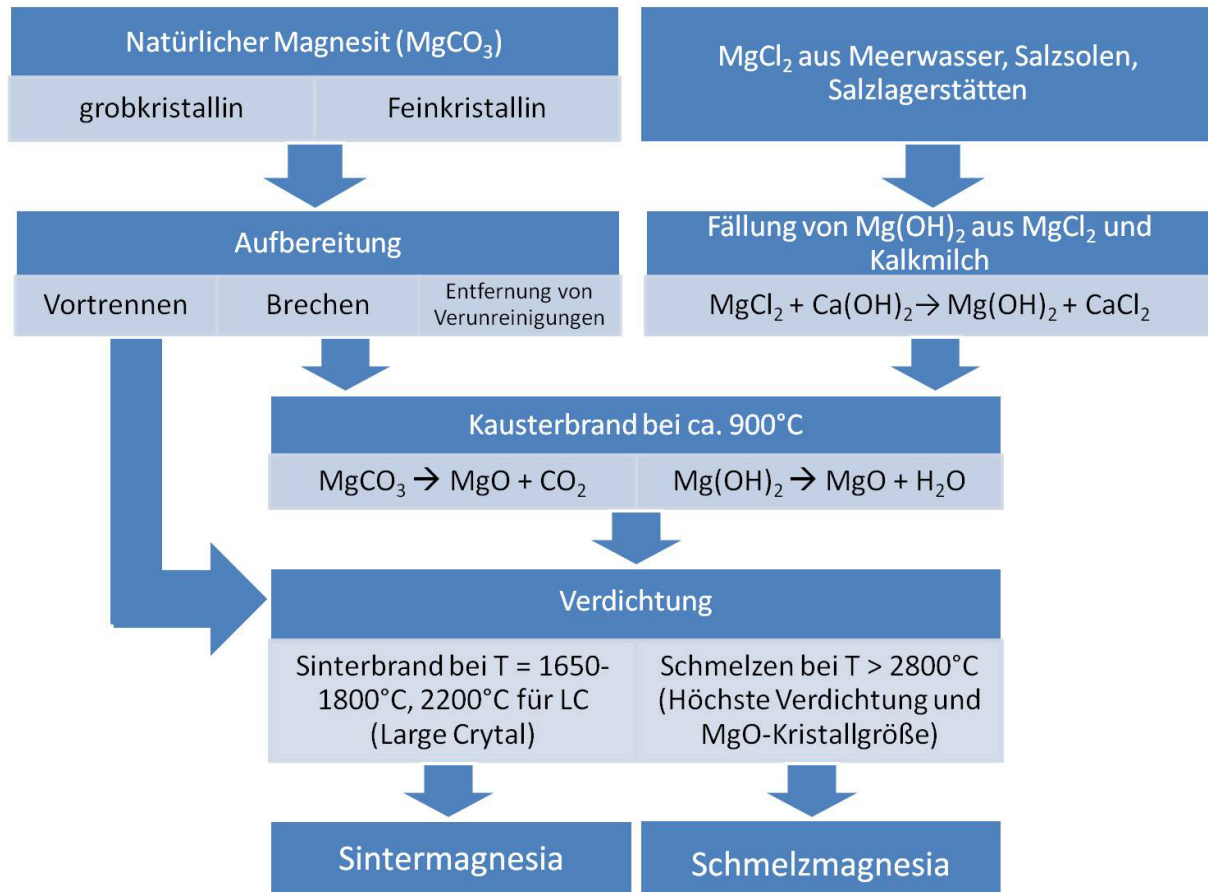


Abb. 2: Prozessrouten für die Herstellung von Sinter- und Schmelzmagnesia aus  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{MgCl}_2$ .

Die beiden Magnesiartypen unterscheiden sich außerdem in der Größe der Periklaskristalle, die, ebenso wie die Restporosität, einen Einfluss auf die Reaktivität der Magnesia hat, da sie die Größe der reaktiven (inneren) Grenzfläche bestimmt. Schmelzmagnesia weist die größten Periklaskristalle auf. Es gibt aber auch in speziellen Schachttöfen bei  $T = 2200^{\circ}\text{C}$  gebrannte Sintermagnesia mit großen Periklaskristallen, sogenannte Large-Crystal (LC)-Magnesia. Diese und Schmelzmagnesia werden besonders für hochbeanspruchte Zustellbereiche beim späteren technologischen Einsatz verwendet [2].

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl von Magnesia-Rohstoffen für die Verwendung in feuerfesten Werkstoffen ist ihr Gehalt an Verunreinigungen und ihr charakteristisches  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis. Die chemische Zusammensetzung dieser Verunreinigungen

besteht im Allgemeinen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , die ihrerseits Verbindungen untereinander und/oder mit  $\text{MgO}$  bilden. Diese werden als Nebenphasen bezeichnet und liegen in der Magnesia entweder in den Tripelpunkten oder als Film entlang der Kristallgrenzflächen der  $\text{MgO}$ -Körner im Gefüge vor. Außerdem können die Oxide auch als feste Lösungen in den  $\text{MgO}$ -Kristallen auftreten, manchmal auch als Spinellausscheidungen (z.B. Magnesioferrit) [4]. Das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis bestimmt dabei die Mineralogie der Nebenphasen, hauptsächlich im System  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . Sofern das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis  $> 1,87$  ist, bilden sich in eisenreichen Stoffen außerdem Ferrite [5]. Bei Betrachtung des Phasendiagramms  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  [6] wird der Einfluss des  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses deutlich, da die sich in Abhängigkeit des Verhältnisses bildenden Phasen unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen.

Ist das Gewichtsverhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,87$ , können je nach Quotient die Mineralphasen Alit ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 = \text{C}_3\text{S}$ ), freies  $\text{CaO}$  und Belit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ ) auftreten. Die Temperaturen der ersten Schmelzbildung liegen in einem für die üblichen Anwendungstemperaturen von  $1600^\circ\text{C} \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  unkritischen Bereich von  $T \geq 1790^\circ\text{C}$ , weshalb ein hohes  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis bei der Rohstoffauswahl der Magnesia sinnvoll ist. Bei geringeren Gewichtsverhältnissen zwischen  $1,4 \leq \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,87$  liegen Belit und Merwinit ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{C}_3\text{MS}_2$ ) als Nebenphasen vor und die ersten Schmelzphasen können sich bereits ab  $T = 1575^\circ\text{C}$  bilden. Noch kritischer sind Gewichtsverhältnisse zwischen  $0,93 \leq \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,4$ , bei denen nun auch Monticellit ( $\text{CaMgSiO}_4 = \text{CMS}$ ) auftritt, sodass hier erste Schmelzphasen bei  $T = 1485^\circ\text{C}$  gebildet werden können [4].

Neben einem geringen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis des Magnesia-Rohmaterials liegt eine weitere mögliche Ursache für die Bildung der niedrigschmelzenden Phasen Merwinit und Monticellit im Herstellprozess der Schmelzmagnesia. Geschmolzen wird dabei eine Schüttung aus Kauster oder Rohmagnesit. Diese Schüttung dient gleichzeitig als Feuerfestmaterial und schmilzt von der Mitte nach außen, wobei die Verunreinigungen ebenfalls nach außen bewegt werden. Somit kann auch bei Rohmaterialien mit einem relativ geringen Grad an Gesamtverunreinigungen eine hohe Konzentration der Fremdstoffe im Krustenmaterial des Schmelzgutes auftreten, was sich durch eine Ansammlung der niedrig schmelzenden Silikate im  $\text{MgO}$ -Korn ausdrückt [7].

Generell ist die Schmelzphasenbildung in Hochtemperaturwerkstoffen unerwünscht, da es die Hochtemperaturfestigkeit der Materialien z.T. merklich herabsetzt. Dieser Zusammenhang zwischen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältniss, Schmelztemperatur und Heißbiegefestigkeit in Magnesiateinen ist in Abb. 3 dargestellt.

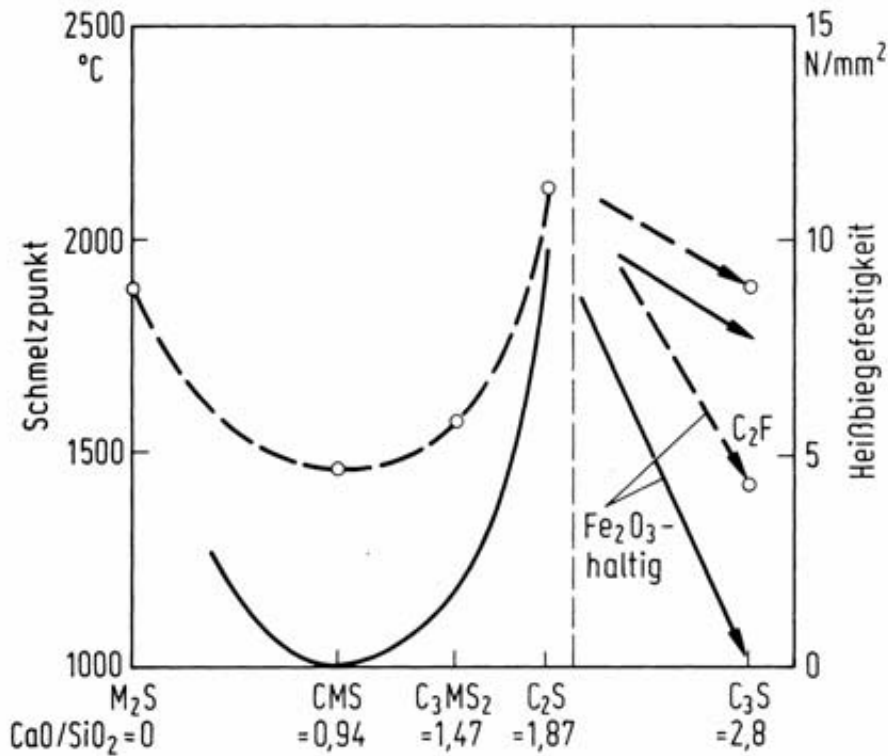


Abb. 3: Schmelzpunkte der Silikatbindephasen (gestrichelt) in Magnesiasteinen und die resultierenden Heißbiegefestigkeiten (durchgezogen) nach Naefe und Schulte [8].

### 2.1.2 Kohlenstoffmodifikationen

Der Kohlenstoff (C) dient in zweierlei Funktion im Gefüge: 1. als bindendes Additiv und mit seiner Wirksamkeit als Pressmittel bei der Formgebung der Steine, sowie 2. zur Verschleißminderung durch Verringerung der Infiltrationstiefe durch Schmelzen und Schlacken aufgrund seiner schlechten Benetzbarkeit.

Hinzu kommt eine merkliche Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit, bedingt durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und eine Erniedrigung der Wärmedehnung.

Bindende Funktionalformen des Kohlenstoffs sind Pech oder Kunstharz. Durch Pyrolyse bei erhöhter Temperatur entsteht die Kohlenstoffbindung aus elementarem Kohlenstoff, der in der Folge für eine gute Gefügefesibilität ungebrannter Magnesiakohlenstoffsteine sorgt. Dieser Vorgang der Bildung von elementarem Kohlenstoff durch Abspaltung der flüchtigen Bestandteile (Pyrolyse) wird als Verkokung bezeichnet. Die Bindung der ungebrannten Steine im verkokten Zustand beruht einerseits auf Adhäsion zwischen Koksgerüst und Magnesiarteilchen und andererseits auf Kohäsion innerhalb des Koksgerüsts [2].

Im Betriebseinsatz wird das Pech in den ungebrannten Steinen in einem Temperaturbereich von  $300 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$  im flüssigen Zustand verkocht. Die günstige Kohlenstoff-Secherringanordnung des Pechs ermöglicht die Bildung lamellar geschichteter Kohlenstoff-

pakete mit guter Graphitierbarkeit, was zu einer guten Oxidationsbeständigkeit und einem guten Spannungsaufnahmevermögen führt.

Als Kunstharze werden meist Phenolharze verwendet. Diese entstehen aus Polykondensation von Phenol und Formaldehyd. Im Gegensatz zum Pech erfolgt die Pyrolyse hier aufgrund des duroplastischen Verhaltens im festen Zustand. Die Molekülketten sind räumlich stark vernetzt und verhindern so aufgrund ihrer eingeschränkten Beweglichkeit das geordnete Ablagern hexagonaler Kohlenstoffschichten [2]. Resultat ist ein spröder und relativ oxidationsempfindlicher Glaskohlenstoff, der im Gegensatz zum flexiblen Graphitgitter eine hohe Spannungsempfindlichkeit aufweist [7]. Diese ungeordnete Struktur kann allerdings durch Zugabe von Festpechzusätzen einer Graphitstruktur angepasst werden [2].

Als feste Kohlenstoffträger werden Graphit und Ruß verwendet.

Graphit wird nur in Form von natürlichem Flockengraphit mit einem Kohlenstoffgehalt von meist 92-95% eingesetzt.

Als Ruße kommen Thermal- und Furnace-Ruße auf Erdgas- bzw. Ölbasis zum Einsatz. Aufgrund seiner geringeren Primärteilchengröße bewirkt Ruß eine optimale Porenfüllung der Steine, was sich vorteilhaft hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit auswirkt.

### 2.1.3 Antioxidantien

Antioxidantien sollen den Stein vor Oxidation des Kohlenstoffs durch Umgebungssauerstoff schützen:



Zum Einsatz kommen hier meist metallische Pulver, oder auch Carbide und Boride. Das am häufigsten eingesetzte Antioxidans ist Aluminium (Al). Ab Temperaturen von  $T = 700^\circ\text{C}$  und bei geringem Sauerstoffpartialdruck, demnach vorwiegend im Steininneren, bildet das Al-Pulver mit Kohlenstoff Aluminiumcarbid ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) (s. Gl. 3). Ab ca.  $T = 1200^\circ\text{C}$  zersetzt sich das Carbid durch die Reaktion mit im Prozess befindlichem Kohlenmonoxid (CO), welches durch die Oxidation des Kohlenstoffs entsteht (s. Gl. 4). Das daraus gebildete Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reagiert in einer sekundären Reaktion mit MgO weiter zu Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) (s. Gl. 5) [9], [10].



In Untersuchungen von Bavand-Vandchali et al. [11] tauchte bei Zugabe von feinkörnigem, reaktivem Al der Spinell bereits ab  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  auf.

Die Wirkungsweise des Al als Antioxidans wird wie folgt beschrieben: Al wirkt als Reduktionsmittel auf CO. Dieses, welches zuvor durch die Oxidation des Kohlenstoffs gebildet wurde, wird durch Al unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu sekundärem Kohlenstoff reduziert, was einen verminderten Kohlenstoffverlust zur Folge hat. Des Weiteren führen die Kohlenstoffabscheidung und eine mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung verbundene Volumendehnung des Steingefüges zu einer Verringerung der Porosität und hemmen somit die Diffusion des Sauerstoffs ins Gefüge [12], [13], [14], [15].

Yamaguchi [12] nannte eine Volumendehnung um den Faktor 2,4 durch Umwandlung von Al ( $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 3,99 \text{ g/cm}^3$ ) und sekundären Kohlenstoff ( $\rho = 1,67 \text{ g/cm}^3$ ).

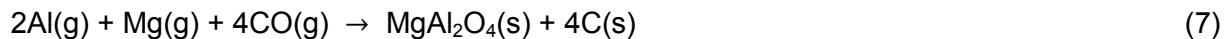
Die Gefügeverdichtung hat neben der oxidationshemmenden Wirkung den weiteren Vorteil einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit [16], [2]. Besonders in Zustellbereichen mit hoher prozessbedingter mechanischer Belastung haben sich Magnesiakohlenstoffsteine mit Al-Zusätzen daher bewährt. Eine Verbesserung der Steinhaltbarkeit durch Al-Zusatz in weniger stark erosiv beanspruchten Zustellbereichen konnte allerdings bislang nicht eindeutig festgestellt werden [16]; [7]. Die Verwendung von Al in Magnesiakohlenstoffsteinen ist daher bereits wieder zurückgegangen, da sowohl Stahlwerksbetreiber als auch die Feuerfestlieferanten die Erfahrung gemacht haben, dass die Zugabe von Al nicht immer zu einer Verbesserung der Steineigenschaften im Prozess führt [7]. Auch in neueren Untersuchungen zeigte Al nur eine geringe, vernachlässigbare antioxidative Wirkung [17].

Die Reaktionsgleichungen (3) bis (5) geben die wichtigsten und allgemein bekannten Reaktionen des Al im Magnesiakohlenstoffstein wieder. Zusätzlich können aber auch andere Reaktionen ablaufen, besonders, da die Gasphasenzusammensetzung nicht überall im Stein gleich ist.

Zhang et al. [9] ermittelten die im MgO-C-Al-N-System stattfindenden Reaktionen in Abhängigkeit von den Gewichtsverhältnissen der Atmosphäre zu dem MgO-C-Feuerfestmaterial (A/R) mittels thermodynamischer Berechnungen ( $A/R = 1$  für  $A = 10 \text{ g}$  und  $R = 100 \text{ g}$ ) [9]. Dabei gingen sie von einer Atmosphärenzusammensetzung von 35 % CO und 65 %  $\text{N}_2$  aus. Bei  $A/R = 0$  und  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  ermittelten sie trotz der hohen Temperatur  $\text{Al}_3\text{C}_4$  als die stabile Phase des Al, da hier kein CO für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Verfügung stand. Für  $0 < A/R < 0,32$  hingegen nahm der  $\text{Al}_3\text{C}_4$ -Gehalt mit steigendem A/R und somit steigendem CO-Partialdruck ab und der jeweilige Gehalt an AlN, MA-Spinell und C zu. Aus mikrostruktu-



rellen Untersuchungen folgerten sie, dass Al zunächst über die Zwischenstufe des Carbids oder aber auch bei ausreichendem CO-Partialdruck nach Gl. (6) direkt zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxidiert werden kann, welches daraufhin mit MgO zu Spinell reagiert. Neben der Spinellbildung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  und  $\text{MgO}(\text{s})$  wurde auch die Bildung des Spinells über die Gasphase genannt. Diese erfolgt demzufolge durch die Reaktion von  $\text{Al}(\text{g})$  mit  $\text{Mg}(\text{g})$  und  $\text{CO}(\text{g})$  als Produkte aus der carbothermischen Reduktion (Gl. 7).



Yamaguchi [10] berechnete die thermodynamischen Stabilitäten der festen Phasen unter anderem im Al-C-O-System in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für die Temperaturen  $1400 \leq T \leq 2000 \text{ K}$  ( $1127 \leq T \leq 1727^\circ\text{C}$ ). Da sich die Ergebnisse nicht signifikant innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs unterschieden, beschrieb er repräsentativ die Stabilität der Phasen bei  $T = 1600 \text{ K}$  ( $T = 1327^\circ\text{C}$ ). Bereits bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 4,71 \cdot 10^{-26} \text{ atm}$  findet die direkte Oxidation des Al mit  $\text{O}_2$  statt (Gl. 8). Selbst in der sauerstoffärmeren CO-Atmosphäre ist  $\text{Al}_4\text{C}_3$  nur bis zu einem CO-Partialdruck von  $p_{\text{CO}} = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$  ( $\log p_{\text{CO}} = -3,814$ ) stabil, darüber bildet sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13].



Neben Reaktion (7) werden in einigen Veröffentlichungen weitere Reaktionen des Al in der Gasphase aufgeführt [10], [12], [18]:



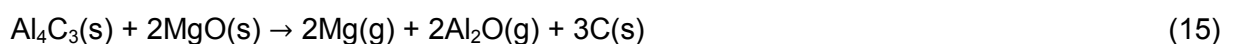
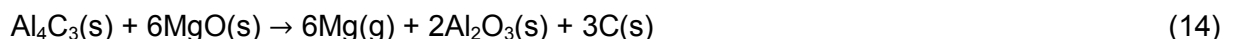
Yamaguchi [12] nahm im MgO-C-Stein unter Einsatzbedingungen einen CO-Partialdruck von  $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$  an, wodurch nach Berechnungen bei  $T = 1727^\circ\text{C}$   $\text{C}(\text{s})$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  als stabile Phasen vorlägen. Durch die Reaktion des  $\text{Al}(\text{l})$  mit  $\text{CO}(\text{g})$  sinkt der CO-Partialdruck allerdings bis zu einem Wert, bei dem  $\text{Al}(\text{l})$  nicht mehr mit CO zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren kann. Diese Bedingungen träfen auf die direkte Umgebung des Al zu. Und in diesem Fall würde die Bildung

gasförmiger Produkte nach den Reaktionen (9) und (11) stattfinden. Bei den Partialdrücken von  $p_{\text{CO}} = 2,818 \cdot 10^{-2}$  atm ( $\log p_{\text{CO}} = -1,550$ ),  $p_{\text{Al}} = 7,261 \cdot 10^{-3}$  atm ( $\log p_{\text{Al}} = -2,139$ ) und  $p_{\text{Al}_2\text{O}} = 8,872 \cdot 10^{-3}$  atm ( $\log p_{\text{Al}_2\text{O}} = -2,052$ ) lägen diese im Gleichgewicht vor. Durch den permanenten Transport von durch die Kohlenstoffoxidation neu gebildetem CO zur Al-Oberfläche hin, wäre ein weiteres Ablaufen der Reaktionen gegeben. Die Berechnungen zeigen, dass in einem gewissen Bereich des Partialdrucks von Kohlenmonoxid  $p_{\text{CO}} > 2,818 \cdot 10^{-2}$  atm ( $\log p_{\text{CO}} > -1,550$ ), den der Autor in der nicht direkten Umgebung des Al annimmt, die Gase Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g) noch neben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil sind. Bei einem Partialdruck des CO von  $p_{\text{CO}} = 1$  ( $\log p_{\text{CO}} = 0$ ) würde sich demnach ein Gleichgewicht mit  $p_{\text{Al}} = 3,436 \cdot 10^{-5}$  atm ( $\log p_{\text{Al}} = -4,464$ ) und  $p_{\text{Al}_2\text{O}} = 7,047 \cdot 10^{-6}$  atm ( $\log p_{\text{Al}_2\text{O}} = -5,152$ ) einstellen.

Die Atmosphärenzusammensetzung hat folglich einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen des Aluminiums.

Rymon-Lipinski [19] ging davon aus, dass ein Magnesiakohlenstoffstein als Auskleidung eines Sauerstoffkonverters mehrere Zonen aufweist, die sich bezüglich ihrer Gasphasenzusammensetzung und somit auch ihres Sauerstoffpartialdruckes unterscheiden. Der Steinoberfläche schrieb er einen relativ hohen Sauerstoffpartialdruck durch hohe CO<sub>2</sub>- und CO-Gehalte infolge der Kohlenstoffoxidation zu. Durch thermodynamische Berechnungen ermittelte er hier als einzige entstehende, stabile Verbindung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches in einer sekundären Reaktion mit dem steineigenen MgO Spinell bildet. Für die nächste, weiter im Steininneren liegende Zone nahm er einen CO-Partialdruck von  $p_{\text{CO}} = 1$  bar und somit einen geringeren Sauerstoffpartialdruck als an der Steinoberfläche an. Auch hier berechnete er als thermodynamisch mögliche Reaktion die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung unter Abscheidung von sekundärem Kohlenstoff mit anschließender Spinellbildung.

Im Steininneren ging Rymon-Lipinski von einer neutralen Atmosphäre aus und berechnete, dass folgende Reaktionen möglich sind:



Untersuchungen von Moore et al. [20] an MgO-Al-Proben bestätigten, dass Reaktion (16) prinzipiell bei  $T \geq 900^\circ\text{C}$  stattfinden kann, auch wenn das Reaktionsprodukt Mg(g) bei dieser

Temperatur nicht stabil ist und daher, so lange kein Gasabtransport besteht, das Gleichgewicht auf der Edukt-Seite liegt.

Ob und inwiefern Al durch Ablaufen der Reaktionen (14) – (16) in sauerstoffarmer Atmosphäre den thermischen Zerfall des MgO-C-Gefüges oder die carbothermische Reduktion beschleunigt, wurde allerdings nicht in den Arbeiten diskutiert. Aufgrund des möglichen Einsatzes von MgO-C-Steinen in Vakuumanlagen mit geringen Sauerstoffpartialdrücken sollte jedoch auch der Einfluss dieser Bedingungen auf die Reaktionen des Al unbedingt geklärt werden. Dazu gibt es bislang wenig Erkenntnisse.

Toritani et al. [18] untersuchten den Einfluss von Al auf den thermischen Zerfall des MgO-C-Gefüges unter Argonatmosphäre  $800 \leq T \leq 1600^\circ\text{C}$  und entdeckten bei Zugabe von Al eine beschleunigte Gewichtsabnahme der Steine, den sie durch den Angriff des Al auf MgO unter Mg(g)-Bildung, wie in Reaktion (16) beschrieben, begründeten.

Tsuchiya et al. [21] ermittelten den Einfluss von Al auf den Gewichtsverlust von MgO-C-Steinen im Vakuum. Bei einem Druck von  $p < 100$  Torr ( $p < 130$  mbar) konnten sie keinen Unterschied zwischen den Al-freien und Al-enthaltenden Steinen bezüglich ihrer Gewichtsverluste feststellen. Im Bereich zwischen  $450 < p < 750$  Torr ( $600 < p < 1000$  mbar) zeigte der MgO-C-Stein mit Al einen geringeren Gewichtsverlust.

## 2.2 Herstellung von Magnesiakohlenstoffsteinen

Zur Herstellung der Magnesiakohlenstoffsteine werden alle Komponenten zuzüglich des Bindemittels in Hochleistungsmischern homogenisiert. Dies geschieht in Abhängigkeit des Bindemittels bei unterschiedlichen Temperaturen. Pechgebundene Massen werden, abhängig vom Erweichungspunkt des Peches, bei  $130 \leq T \leq 170^\circ\text{C}$  gemischt, während kunstharzgebundene Massen in der Regel bei  $20 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$  homogenisiert werden.

Nach dem Mischen werden die Massen zu Steinen unterschiedlicher Formate verpresst. Pechgebundene Steine werden anschließend bei  $250 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$  getempert, um eine ausreichende Warmfestigkeit zu erzielen. Kunstharzgebundene Steine werden bei Temperaturen zwischen  $150 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$  für  $6 \leq t \leq 9$  h ausgehärtet.

## 2.3 Carbothermische Reduktion

Neben der Oxidation des Kohlenstoffs durch Umgebungssauerstoff erfolgt der Verbrauch des Kohlenstoffs durch eine weitere thermochemische Reaktion: der carbothermischen Reduktion von MgO. Hierbei reagiert der steineigene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Mag-

nesiumoxids im Magnesiakohlenstoffstein nach (1).

Die Bildung von ausschließlich gasförmigen Reaktionsprodukten führt zu einem messbaren Gewichtsverlust und damit zu einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion liegt bei  $T = 1845 \text{ °C}$ , allerdings findet die Reaktion z.B. in Sauerstoffblaskonvertern, in denen Temperaturen  $T \geq 2000 \text{ °C}$  herrschen [22], bereits ab einer Temperatur von  $T = 1700 \text{ °C}$  statt. In Vakuumanlagen oder in inerter Atmosphäre beginnt der Korrosionsprozess bereits ab ca.  $T = 1400 \text{ °C}$  [2].

### 2.3.1 Kinetik und Mechanismen der carbothermischen Reduktion

#### *Allgemeine Gesetze der Reaktionskinetik*

Generell beschreibt die Kinetik die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Für eine allgemeine Zersetzungsreaktion  $A \rightarrow B+C$  sei  $c_A$  die Konzentration von A zur Zeit t.

Die Abnahme von  $c_A$  mit der Zeit t ist dann proportional der noch vorhanden Konzentration  $c_A$  und die Reaktionsgeschwindigkeit v berechnet sich zu [5]

$$v = - \frac{dc}{dt} = kc \quad (17)$$

Die Konstante k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Ihre Größe bestimmt den Ablauf und ist nach der Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (18)$$

für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Hierbei ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Reaktion und A der präexponentielle Faktor, bzw. für Reaktionen in der Gasphase zwischen A und B der Stoßfaktor. Die Häufigkeit der Stöße zwischen zwei gasförmigen Reaktionspartnern pro Zeit- und Volumeneinheit kann durch die Stoßdichte  $Z_{AB}$  [ $1/m^3 \cdot s$ ] beschrieben werden [23]

$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [A][B] \quad (19)$$

mit:

$$\sigma = \text{Stoßquerschnitt} = \pi d^2 \text{ [m}^2\text{]}$$

$$d = \text{Radius} = \frac{1}{2} (\sigma_{O_2} + \sigma_C) \text{ [m]}$$

$$\mu = \text{reduzierte Masse} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \text{ [kg]}$$

$$m_{A,B} = \text{Masse} = Z_{A,B} \cdot u \text{ [kg]}$$

Z = Ordnungszahl im Periodensystem

$$u = \text{Atomare Masseneinheit} [1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}]$$

$$k_B = \text{Boltzmannkonstante} \left[ \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{K} \cdot \text{s}^2} \right]$$

$$T = \text{Temperatur [K]}$$

$$N_A = \text{Avogadrokonstante [mol}^{-1}\text{]}$$

$$[A], [B] = \text{Konzentrationen von A, B in einem bestimmten Volumen} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

Um die Anzahl der Stöße zu ermitteln, die auch tatsächlich zu einer Reaktion führen, muss die Stoßdichte mit der Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß energiereich genug für den Ablauf einer Reaktion ist, multipliziert werden. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch den Faktor f (Gl. 21) beschrieben. Mit Division durch die Avogadro-Konstante ergibt sich die Geschwindigkeit der reaktiven Stöße von A mit B  $r_A$  [mol/m<sup>3</sup>·s] und somit die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r_A = v = \frac{Z_{AB} \cdot f}{N_A} \quad (20)$$

$$f = e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (21)$$

Damit ergibt sich folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit der Gasphasenreaktion

$$v = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} [A][B] \quad (22)$$

Somit ist nach Gl. (17)

$$k = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (23)$$

Diese Gleichung hat die Form der Arrhenius-Gleichung, wobei der präexponentielle Faktor ein Maß für die Häufigkeit der Stöße im Gas ist. [23]

In Analogie zur reinen Gasphasenreaktion, kann die Stoßdichte  $Z_A$  [1/Molekülseite·s] eines gasförmigen Moleküls A mit einer festen Moleküloberfläche nach folgender Gleichung ermittelt werden [24]:

$$Z_A = \frac{1}{4} \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}} N_A [A] \quad (24)$$

Dabei berechnet sich der Radius  $d$  ( $\sigma = \pi d^2$ ) nur noch aus  $d = \frac{1}{2} \sigma_A$ . [24]

In Korrosionsprozessen finden zumeist Überlagerungen von zeitlich variablen und voneinander abhängigen Reaktionen und Stoffprozessen statt. Doch kann auch der Korrosionsverlauf als Summe aller Teilreaktionen durch eine Brutto-Reaktionsrate bestimmt werden. Die Geschwindigkeit ist dabei die Summe sämtlicher Teilreaktionen. Die Zeitabhängigkeit bei voneinander abhängigen aufeinanderfolgenden Reaktionen wird durch den langsamsten aller Teilschritte bestimmt. Allerdings können bei komplizierten, mit der Zeit veränderlichen Systemen, Überlagerungen verschiedener Reaktionen auftreten, die die Aufstellung von Zeitgesetzen für einen längeren Zeitraum erschweren.

#### *Kinetik der carbothermischen Reduktion von MgO*

In einigen Veröffentlichungen wurden Untersuchungen zur Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der carbothermischen Reduktion von MgO beschrieben, oft mit dem Resultat, dass die Diffusion der Produktgase, bzw. der Abtransport dieser, einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik ausübt [25], [26], [27]. Trotzdem gibt es noch immer keine übereinstimmenden Aussagen über den gesamten Reaktionsablauf.

Tabata et al. [25] unterteilen die carbothermische Reduktion in ein Anfangsstadium, in dem die chemische Reaktion zwischen MgO und C geschwindigkeitsbestimmend ist, und ein

Endstadium, in dem die Geschwindigkeit durch die Diffusion der Produktgase zur Probenoberfläche bestimmt wird.

Auch Rongti et al. [28] unterteilen die carbothermische Reduktion in zwei Stufen, die sie durch Temperaturbereiche definierten. In der ersten Stufe ( $827 < T < 1477^{\circ}\text{C}$ , Reduktionsgrad  $< 25\%$ ) sollen Mg- und CO-Dampf durch die Festkörpergrenzflächenreaktion an den Kontaktflächen gemäß Gleichung (1), die in dieser Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist, gebildet werden. In der zweiten Stufe ( $T > 1477^{\circ}\text{C}$ , Reduktionsgrad  $> 25\%$ ) soll eine indirekte Reaktion von MgO in zwei Schritten nach Gleichungen (25) und (26) stattfinden:



In der zweiten Stufe nennen sie, im Gegensatz zu ihrer vorigen Veröffentlichung [26], nicht die Diffusion der Gase als geschwindigkeitsbestimmend, sondern die Reaktion zwischen MgO und CO (Gl. 25). Die thermogravimetrischen Untersuchungen in [28] erfolgten allerdings dynamisch (Gewichtsverlustmessung nur während des Heizens, nicht während der Haltezeit bei einer bestimmten Temperatur), wodurch hier mehr der Temperatureinfluss als der Zeiteinfluss im Fokus der Untersuchungen lag. In Veröffentlichung [26] hingegen fanden die Versuche unter isothermen Bedingungen statt, sodass hier der zeitabhängige Reaktionsverlauf beschrieben werden konnte.

Daher gab es auch Unterschiede in ihren Beobachtungen bezüglich anderer Einflussfaktoren wie der Kraft, mit denen die Probekörper verpresst wurden. In den dynamischen Versuchen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit ab einer Temperatur von  $T \approx 1400^{\circ}\text{C}$  mit steigender Presskraft zu, was auf die Zunahme der Grenzflächen zwischen Kohlenstoff und MgO zurückgeführt wurde. Bei den isothermen Messungen hingegen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Presskraft ab, allerdings erst nach Erreichen der Haltezeit, was auf den Einfluss der Gasdiffusion zurückgeführt wurde.

Bei [29] wurde ebenfalls die Festkörpergrenzflächenreaktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt genannt. Allerdings konnte kein eindeutiger Hinweis auf eine zweite Stufe mit einem anderen, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt ermittelt werden. Trotzdem deutete ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Reaktionsumsatz von ca. 80% auf eine Veränderung des Reaktionsmechanismus hin. Als möglicher Mechanismus wurde die Diffusion angeführt.

Komarek et al. [30] publizierten, dass sich MgO zunächst spaltet und verdampft und im Folgeschritt in Gasform mit Graphit reagiert. Als geschwindigkeitsbestimmend nannten sie die Desorption des CO von der Graphitoberfläche.

Nach wie vor ist nicht eindeutig geklärt, nach welchen Mechanismen der inhärente Verschleiß der MgO-C-Steine abläuft. Grund für diese Unklarheit ist vor allem die Komplexität der Reaktionen, deren Einteilung in einzelne Reaktionsschritte mittels verfügbarer Prüfmethoden nicht realisierbar ist. Sinnvoll ist es daher die Kinetik der Gesamtreaktion zu betrachten.

Übertragbare Ansätze bringen Untersuchungen zur Kinetik von Korrosionsprozessen durch Oxidation. Auch hier wird vor allem die diffusionsgesteuerte Reaktionsgeschwindigkeit anhand von Messungen einer Veränderungsrate, wie z.B. einer Massezunahme, durch Bildung einer Oxidschicht oder direkt die Zunahme der Schichtdicke, betrachtet.

Auch wenn sich bei der carbothermischen Reduktion keine den Gastransport hemmende feste Reaktionsschicht bildet, so wird der Abtransport der Produktgase doch, da ein poröser Festkörper vorliegt, durch einen sich mit der Zeit aufbauenden Konzentrationsgradienten entlang der Poren zur Probenoberfläche hin langsamer, ähnlich wie es bei Bildung einer festen Oxidschicht der Fall ist. Der Konzentrationsverlauf in einem porösen Festkörper ist in Abb. 4 skizziert.

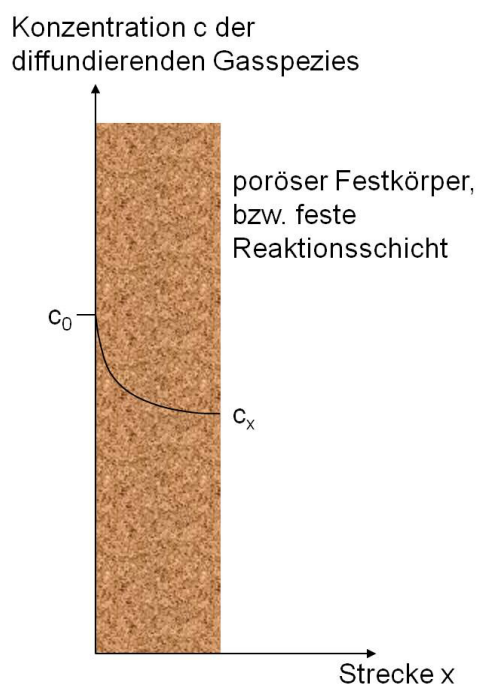


Abb. 4: Skizzierte Darstellung des Konzentrationsprofils in porösen Festkörpern.



*Allgemeiner Zusammenhang zwischen Diffusion, Thermodynamik und Kinetik*

Der Abtransport von Produktgasen wirkt sich insofern auf die Kinetik einer Reaktion aus, als dass er die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts behindert und somit einen zeitlich weiteren Verlauf der Reaktion erzwingt. Prinzipiell gibt die Thermodynamik zunächst Auskunft darüber, welcher Umsatz eines Reaktionspartners oder welche Ausbeute an einem Reaktionsprodukt unter bestimmten Bedingungen maximal erwartet werden kann. Berechnen lässt sich dies über die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta_R G$ .

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln K \quad (27)$$

mit

$\Delta_R G$  = Gibbs-Energie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\Delta_R G^0$  = freie Standardenthalpie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

R = allgemeine Gaskonstante:  $8,314472(15) [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

K = Gleichgewichtskonstante =  $\frac{[\text{Produkte}]_\infty}{[\text{Edukte}]_\infty}$  (Verhältnis der Konzentrationen der

Produkte zu den Edukten nach einer Zeit  $t \rightarrow \infty$ ).

Im Gleichgewichtsfall ist  $\Delta_R G = 0$  und die Gleichgewichtskonstante berechnet sich nach

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^0}{RT} \quad (28)$$

bzw.

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}} \quad (29)$$

In Abhängigkeit von Temperatur und  $\Delta_R G^0$  stellt sich also in einer Zeit  $t \rightarrow \infty$  ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen, bzw. Partialdrücke der Produkte zu den Konzentrationen der Edukte ein, das sogenannte chemische Gleichgewicht. Zunächst liegt hier aber keine Information über die Geschwindigkeit der Reaktion vor. Allerdings kann das sich einstellende Verhältnis von Produkten zu Edukten auch als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion betrachtet werden.

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \quad (30)$$

Nach wie vor finden Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht statt, allerdings gleich schnell, sodass die Konzentrationen von Produkten und Edukten konstant bleiben. Die Geschwindigkeiten sind abhängig von der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante und den Konzentrationen der Edukte bzw. Produkte. So ergibt sich für die Hinreaktion

$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{Edukte}] \quad (31)$$

und für die Rückreaktion

$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{Produkte}] \quad (32)$$

Durch die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von den Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Kinetik [23]. Liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite, so ist  $k_{\text{hin}} > k_{\text{rück}}$ .

In einem offenen System, in dem die Produkte abtransportiert werden können, wird die Einstellung des Gleichgewichts, anders als im geschlossenen System verhindert, da die Produktkonzentration, die die Geschwindigkeit der Rückreaktion mitbestimmt (Gl. 32), verringert wird. Praktisch wird so eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gemessen, sofern die Eduktkonzentration so sehr im Überschuss ist, dass sie als konstant angenommen werden kann.

Im Fall der carbothermischen Reduktion übt folglich die Geschwindigkeit des Abtransports der Produktgase  $\text{Mg}(\text{g})$  und  $\text{CO}(\text{g})$  durch Diffusion einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist der Diffusionsstrom  $J_1$  [ $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] für ein Gas 1 im Gas 2 in  $y$ -Richtung proportional zum Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial p_1}{\partial y}$  und berechnet sich aus [31]

$$J_1 = \frac{-D_{1,2}}{RT} \frac{\partial p_1}{\partial y} \quad (33)$$

mit:

$D_{1,2}$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$p_1$  = Partialdruck von Stoff 1 [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]

$y$  = Weglänge [m]

Bei porösen Festkörpern, wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten MgO-C-Probekörpern der Fall ist, sind drei Arten von Diffusion zu unterscheiden: molekulare Porendiffusion, Knudsen-Diffusion und Poiseuille-Diffusion.

Welcher der verschiedenen Diffusionsmechanismen eintritt, hängt vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Gasmoleküle zum Porendurchmesser ab. Die mittlere freie Weglänge ist die durchschnittliche Länge, die ein Teilchen in einem gegebenen Material ohne Zusammenstoß mit anderen Teilchen zurücklegt [32].

Dieses Verhältnis der Weglänge zum Porendurchmesser wird als Knudsenzahl  $Kn$  bezeichnet [31]:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (34)$$

mit:

$\lambda$  = mittlere freie Weglänge [m]

$d_p$  = Porendurchmesser [m]

Die mittlere freie Weglänge lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} \frac{V_m}{N_A} \quad (35)$$

mit:

$\sigma$  = mittlerer Moleküldurchmesser bzw. Stoßdurchmesser des Gases [m]

$V_m$  = Molvolumen des Gases unter dem herrschenden Druck  $p$  [m<sup>3</sup>]

$N_A$  = Avogadrokonstante  $6,023 \cdot 10^{23}$  [mol<sup>-1</sup>]

Bei  $Kn < 1$  ist die freie Weglänge der Moleküle kleiner als der Porendurchmesser und der Stofftransport wird durch die molekulare Porendiffusion bestimmt. Hier kann der Diffusionsstrom, analog wie im freien Gasraum, durch das erste Fick'sche Gesetz (Gl. 33) beschrieben werden.

Der binäre Diffusionskoeffizient für molekulare Diffusion  $D_{1,2}$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] kann wie folgt berechnet werden:

$$D_{1,2} = \frac{18,583 \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot [(M_1 + M_2) / M_1 M_2]^{0,5}}{p \cdot \sigma_{1,2}^2 \cdot \Omega} \quad (37)$$

mit:

T	= Temperatur [K]
M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub>	= Molmasse von Stoff 1, bzw. Stoff 2 [kg kmol <sup>-1</sup> ]
p	= Gesamtdruck [Pa]
Ω	= Kollisionsintegral

Die molekulare Diffusion ist folglich abhängig von der Temperatur und dem Umgebungsdruck.

Bei  $Kn > 1$  ist die freie Weglänge größer als der Porendurchmesser, wodurch die Moleküle häufiger gegen die Wand der Poren als gegen benachbarte Moleküle stoßen. In diesem Fall bestimmt die Knudsen-Diffusion den Stofftransport. Im Gegensatz zur molekularen Diffusion ist diese weder von der molaren Masse des zweiten Gases noch vom Druck abhängig. Der Diffusionskoeffizient  $D_{K,1}$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] berechnet sich zu [31]:

$$D_{K,1} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_1}} \quad (38)$$

In einigen Fällen kann sich das System im Übergangsbereich zwischen molekularer und Knudsen-Diffusion befinden. Dies ist dann der Fall, wenn die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Spezies in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt, d.h.  $Kn = 1$  ist. Hier kann der Diffusionskoeffizient durch eine Reihenschaltung der jeweiligen Diffusionswiderstände angenähert werden [32].

Der effektive Porendiffusionskoeffizient  $D_{1\text{eff}}$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] ergibt sich somit zu:

$$\frac{1}{D_{1\text{eff}}} = \frac{1}{D_{1,2}} + \frac{1}{D_{K,1}} \quad (39)$$

Im Fall der carbothermischen Reduktion ist die Reaktion mit einer Gasbildung verbunden. Dementsprechend wird sich im Körper ein Gradient des Gesamtdruckes einstellen, der besonders groß wird, je geringer der Umgebungsdruck der Probe ist. Dadurch wird in den Poren eine Strömung hervorgerufen, die als Poiseuille-Strömung oder Poiseuille-Diffusion bezeichnet wird.

Der vom Druck abhängige Poiseuille-Strom  $J_P$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>] berechnet sich zu [31]:

$$J_P = \frac{r_p^2 \cdot \rho_M \Delta p}{8 \eta L_P} \quad (40)$$

mit:

$r_p$  = Porenradius [m]

$\rho_M$  = Molare Dichte des Gases [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$\eta$  = dynamische Viskosität des Gases [ $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ ]

$L_P$  = Porenlänge [m]

$\Delta p$  = Gesamtdruckdifferenz entlang der Porenlänge  $L_P$  [ $\text{kg m s}^{-2}$ ]

Die zweite Ableitung der Konzentration, bzw. des Partialdruckes nach dem Ort ergibt das zweite Fick'sche Gesetz.

Setzt man die betreffenden Diffusionskoeffizienten in das zweite Fick'sche Gesetz ein, so erhält man die Änderung der Konzentration, bzw. des Partialdruckes eines Gases mit der Zeit:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 p_1}{\partial y^2} \right) \quad (41)$$

Die Lösung der Differentialgleichung beträgt:

$$p_1 = \frac{p_{10}}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{y^2}{4 D t}} \quad (42)$$

Stark vereinfacht ergibt sich folglich ein parabolisches Zeitgesetz mit einer  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit der Konzentration und einem parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$ , der den Aus-

druck  $\frac{\sqrt{\pi D}}{p_{10} \cdot e^{-\frac{y^2}{4 D t}}}$  beinhaltet:

$$p_1 = k_p \cdot \sqrt{t} \quad (43)$$

### Modellierung von Korrosionsprozessen mittels kinetischer Betrachtung in der Praxis

Wie bereits erwähnt, werden Korrosionsprozesse meist durch Bestimmung einer Veränderungsrate, wie z.B. einer Massezu- oder abnahme, beschrieben. Auch hier spielt die Diffusion immer eine wichtige Rolle im Reaktionsablauf.

Porz und Thümmeler [33] untersuchten die Kinetik der Oxidation von reaktionsgebundenem Siliziumnitrid (RBSN). Sie beschrieben den Oxidationsprozess als Reaktion von Sauerstoff mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowohl an der Probenoberfläche als auch an den inneren Oberflächen der Poren. Durch die zunächst an der Oberfläche und der Porenöffnung stattfindende Reaktion wurde der Poreneintrittsradius durch Bildung von  $\text{SiO}_2$  verringert. Dadurch wurde die Zeit, bis Sauerstoff an noch unreaktierte Oberfläche weiter im Poreninnern trifft, größer und die Oxidation diffusionsgesteuert. Ab einer Temperatur von  $T = 1200^\circ\text{C}$  erfolgt eine starke Gewichtszunahme zu Beginn der Messung infolge des Porenverschlusses, gefolgt von einer im weiteren Reaktionsverlauf stattfindenden Stagnation der Gewichtszunahme (Abb. 5). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur trat der Porenverschluss aufgrund erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit früher ein und die Massezunahme stagnierte früher. Unterhalb einer Temperatur von  $T = 1200^\circ\text{C}$  war die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung einer die Poren verschließenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht so langsam, dass die Diffusion hier schneller vorstättenging und die Geschwindigkeit der Massezunahme allein durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt wurde.

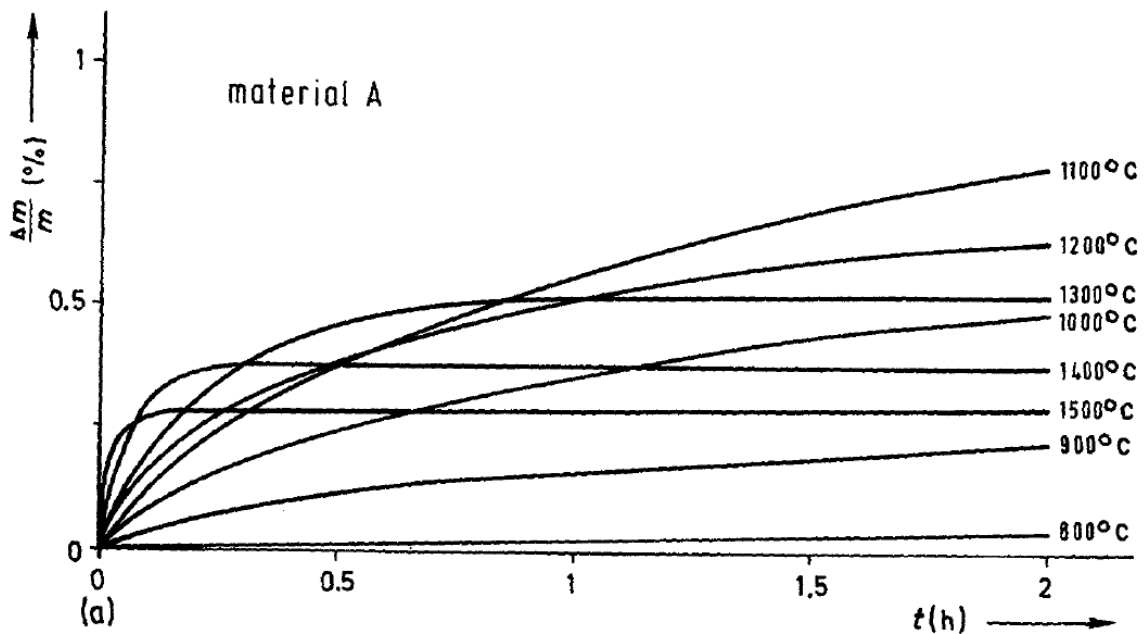


Abb. 5: Massezunahme eines porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffes in Luftatmosphäre in Abhängigkeit von der Zeit. [33]

Eine Arbeit zur allgemeinen Modellierung von Korrosionsprozessen wurde von Nickel [34] verfasst und stellt kinetische Modelle für die aktive und passive Korrosion dar. Die aktive Korrosion ist gekennzeichnet durch einen Materialverlust an die Umgebung und somit einen Gewichtsverlust. Bei der passiven Korrosion hingegen werden neue kristalline und/oder amorphe Phasen, meist in Form von Oberflächenschichten wie bei der Oxidation von Si, SiC oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, gebildet.

Bei der aktiven Korrosion wird die Geschwindigkeit des Materialverlusts entweder durch die Reaktionsgeschwindigkeit selbst, oder durch die Diffusion der Edukte und Produkte im angreifenden Medium kontrolliert.

Bei Reaktions- oder Diffusionskontrolle kann die Geschwindigkeit bei Annahme von konstanten äußeren Bedingungen und somit konstanter Diffusionsweglänge  $l$  für die aktive Korrosion durch ein lineares Zeitgesetz beschrieben werden:

$$\Delta x = k_{lin} \cdot t \quad (44)$$

Findet aber ein Schichtwachstum so wie bei der passiven Oxidation statt, wodurch die Diffusion mit zunehmender Zeit durch zunehmende Schichtdicke immer stärker beeinflusst wird, beschreibt das parabolische Gesetz nach Gl. (45) bzw. (46) die Zusammenhänge.

$$\Delta x^2 = k_p \cdot t + C \quad (45)$$

$$\Delta x = \sqrt{k_p \cdot t} + C \quad (46)$$

Deal und Grove [35], formulierten ein parabolisches Gesetz nach Gl. (47) mit einer linearen Lösung für das Anfangsstadium der Reaktion ( $t \ll \tau$ ), in dem die chemische Reaktion berücksichtigt wird, und einer quadratischen Langzeitlösung. ( $A, B, \tau = \text{Konstanten}$ ).

$$(\Delta x)^2 + \Delta x \cdot A = B(t + \tau) \quad (47)$$

Als drittes Zeitgesetz ist das logarithmische Gesetz nach der Formel

$$\Delta x = k_1 + k_{log} \cdot \log(t) \quad (48)$$

gültig für Reaktionen, bei denen das Reaktionsprodukt vollständig diffusionsblockierend wirkt oder der Diffusionskoeffizient zumindest sehr viel kleiner wird und früher oder später eine Stagnation der Gewichtsänderung verursacht. In Abb. 6 sind die Basisgesetze der passiven Korrosion dargestellt.

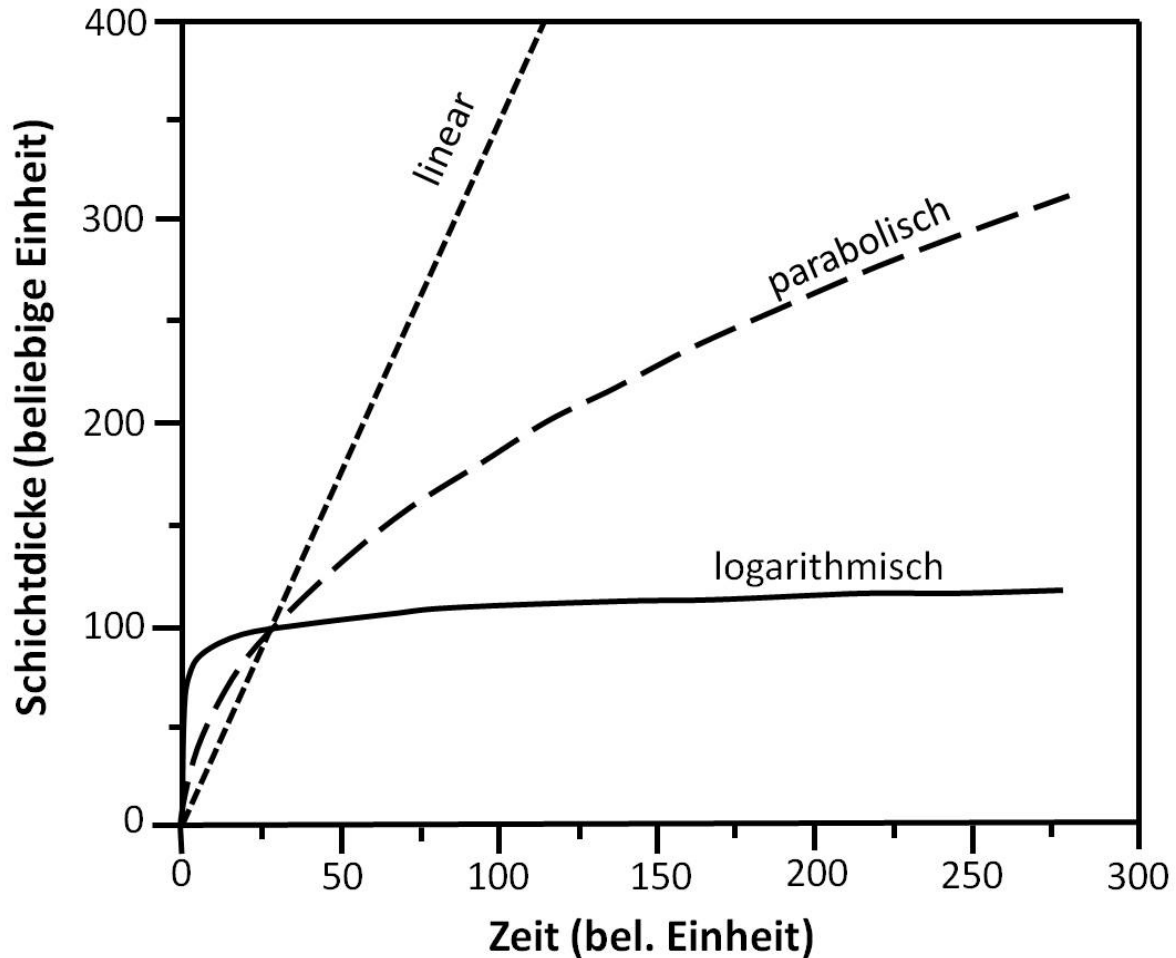


Abb. 6: Basisgesetze der passiven Korrosion [34]

In komplexen Reaktionen können alle drei Mechanismen gleichzeitig wirken. In diesem Fall gilt:

$$\Delta x = k_{\text{lin}} \cdot t + k_p \cdot \sqrt{t} + k_{\text{log}} \cdot \log(t) \quad (49)$$

Des Weiteren macht Nickel [34] in seiner Veröffentlichung darauf aufmerksam, dass die reale Reaktionskinetik durch Änderungen der Schichteigenschaften oft sehr viel komplexer sein kann. Zu den Eigenschaftsveränderungen können z.B. die Änderung der Porosität oder Kristallisationsvorgänge gehören, wodurch sich die Diffusionsweglänge ändern kann.

Dies machte sich auch bei Untersuchungen von Thorley und Banks [36] zur Oxidation von Siliziumnitrid gebundenem Siliziumcarbid (SNBSC) bemerkbar. Bei dem Versuch, die Masseänderung durch  $\text{SiO}_2$ -Bildung in Abhängigkeit der Zeit mittels parabolischem Geschwindigkeitsgesetz nach (45) bzw. (46) zu beschreiben, wichen die berechneten Werte bereits ab einer Messdauer von  $t = 100$  min von den gemessenen Werten ab.



Daher verwendeten sie das allgemeine Wachstumsgesetz

$$\Delta x^n = k_n \cdot t + C \quad (50)$$

bzw.

$$\Delta x = k_n \cdot t^n + C \quad (51)$$

und ermittelten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unterschiedliche Werte für den Exponenten  $n$ .  $C$  ist dabei eine empirisch ermittelte Konstante. Das allgemeine Wachstumsgesetz nach (51) ist eine weitere Vereinfachung und Zusammenfassung der von Nickel [34] verwendeten getrennten Gleichungen, die jeweils das parabolische und das logarithmische Verhalten beschreiben (Gl. 46, 48). Mit dem allgemeinen Gesetz definierten Thorley und Banks [36] die Oxidation als einen Prozess aus mehreren Reaktionsschritten, basierend auf dem Wachstumsgesetz mit sich sukzessive ändernden Reaktionsphasen und jeweils verschiedenen Werten für den Exponenten  $n$ .

Die genannten Arbeiten zur Modellierung von Korrosionsprozessen befassten sich hauptsächlich mit der Bildung einer festen diffusionsblockierenden Schicht. Bei der Bildung gasförmiger Produkte ging man von keiner Schichtbildung aus.

Einen wesentlichen Schwerpunkt in dieser Arbeit bildet die Untersuchung der Einflüsse bestimmter Parameter auf die Geschwindigkeit der carbothermische Reduktion von MgO im Magnesiakohlenstoffmaterial, bei der ausschließlich gasförmige Produkte (Gl. 1) und somit keine feste Reaktionsschicht gebildet werden. Wie bereits beschrieben, zeigt sich in vielen Untersuchungen zur Reaktionskinetik der carbothermischen Reduktion häufig aber ebenfalls parabolisches, bzw. logarithmisches Verhalten. Dies deutet auf eine durch den porösen Festkörper gasdiffusionsgesteuerte Reaktionskinetik hin.

Genauso wie die Diffusion durch eine feste Grenzschicht, kann auch die Diffusion durch eine gasförmige Grenzschicht zwischen einem Feststoff und der ihn umgebenden Gasatmosphäre geschwindigkeitsbestimmend sein.

Ein grundlegendes Beispiel nicht nur für die Ausbildung einer festen, sondern auch einer gasförmigen Grenzschicht lieferten die Untersuchungen von Wagner [37] zur Oxidation von Si mit einem Konzentrationsgradienten der oxidierenden Gasspezies  $O_2$  entlang der Gasgrenzschicht. Dabei nimmt der Sauerstoffgehalt innerhalb dieser zur Si-Oberfläche hin aufgrund der dortigen Umsetzung zu  $SiO$  ab. Schematisch ist dies in Abb. 7 skizziert.

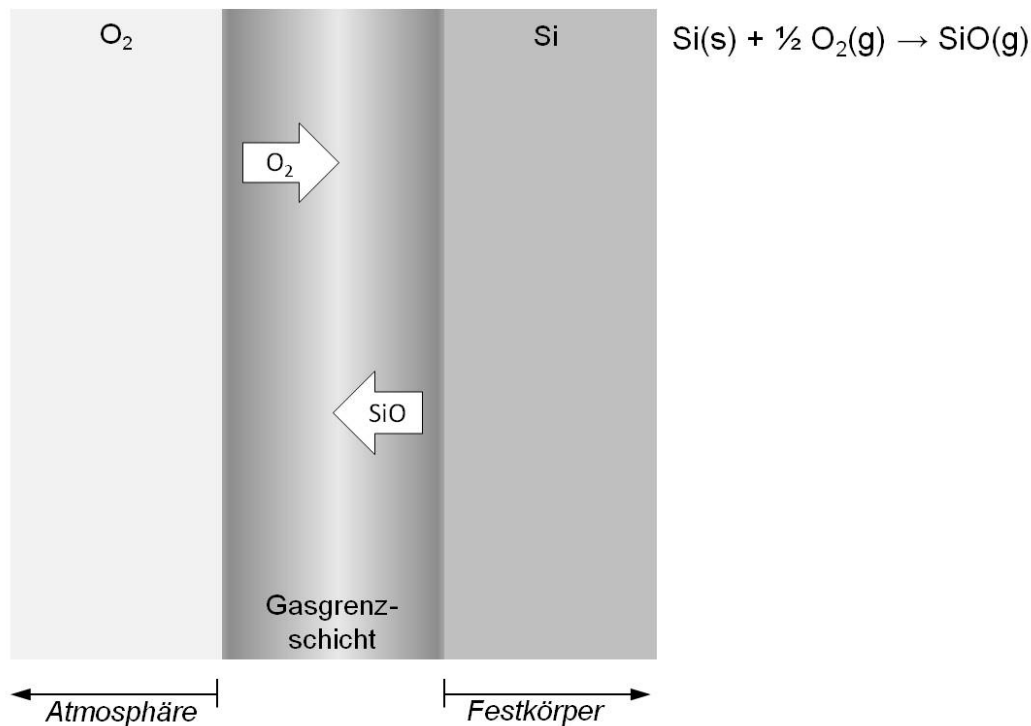


Abb. 7: Schematische Darstellung des Wagner-Modells für die aktive Oxidation von Silizium unter Ausbildung einer Gasgrenzschicht mit Konzentrationsgradient der oxidierenden Gasspezies  $\text{O}_2$  aus der Atmosphäre [38].

Und nicht nur der Antransport gasförmiger Reaktionsedukte und die Diffusion dieser, sondern auch der Abtransport der Reaktionsprodukte kann die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen [39].

Dies zeigten auch Untersuchungen von Graham und Davis [40], die bei der Oxidation von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu  $\text{CrO}_3$  dessen Abtransport durch eine gasförmige Grenzschicht, bestehend aus dem Reaktionsprodukt selbst, an der Probenoberfläche als geschwindigkeitsbestimmend ermittelten.

Auch bei heterogen katalysierten Gasphasereaktionen kann diese Grenzschicht zur Stofftransporthemmung beitragen. Dabei sind der chemischen Reaktion der Transport der reagierenden Komponente aus der Hauptgasphase (bulk) zur Katalysatoroberfläche und der Transport des Produkts von dort zurück vor- bzw. nachgeschaltet. Der Konzentrationsabfall der diffundierenden Spezies verläuft in dieser Grenzschicht linear (siehe Abb. 8). Des Weiteren spielt Porendiffusion eine Rolle [31]. Für diese verläuft das Konzentrationsprofil parabolisch.

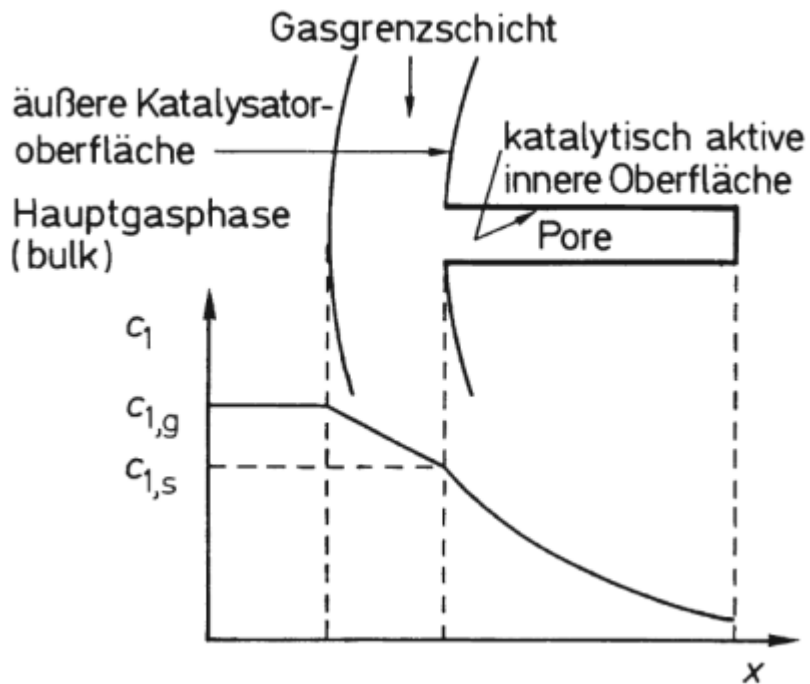


Abb. 8: Konzentrationsprofil der reagierenden Komponente  $A_1$  bei Vorliegen von Stofftransporthemmung für einen porösen Katalysator [31].

Für die Kohlenstoffoxidation in Magnesiakohlenstoffsteinen durch Umgebungssauerstoff (Gl. 2) an der Steinoberfläche bzw. an den inneren Oberflächen der Poren muss folglich die Diffusion des Eduktes Sauerstoff zum Edukt Kohlenstoff zunächst durch die beschriebene gasförmige Grenzschicht und nach erfolgter Reaktion wiederum die Diffusion der Produktgase durch diese vom Reaktionsort weg erfolgen.

Im Gegensatz dazu kann bei der carbothermischen Reduktion von  $MgO$  (Gl. 1) in Magnesiakohlenstoffsteinen nur der Stofftransport der Produkte vom Reaktionsort weg eine Rolle spielen, da die Edukte bereits im Probeninneren vorliegen. Aber auch hierauf lässt sich das Modell in Abb. 8 übertragen. Der Abtransport der Produkte vom Reaktionsort weg erfolgt durch Porendiffusion und Diffusion durch die Gasgrenzschicht an der Oberfläche. In diesem Fall nimmt die Konzentration der Produktgase im Gefügeinneren nach außen hin ab.

### 2.3.2 Einfluss der Atmosphärenzusammensetzung auf die carbothermische Reduktion

Als weiterer Einflussfaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit der carbothermischen Reduktion wurde in einigen Arbeiten die Atmosphärenzusammensetzung untersucht.

Leonard und Herron [41] ermittelten den Gewichtsverlust kohlenstoffhaltiger Feuerfestmaterialien für den Einsatz im Sauerstoffblaskonverter, unter anderem auf Basis von MgO, in O<sub>2</sub>-, He- und CO-Atmosphäre. In O<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgte der Gewichtsverlust wesentlich schneller, allerdings nur bis zu einer Temperatur von  $T = 1482^{\circ}\text{C}$  ( $2700^{\circ}\text{F}$ ). Danach näherte sich der Gewichtsverlust asymptotisch einem Wert an, der etwa nur die Hälfte des Gewichtsverlusts bei Temperaturen  $T \leq 1482^{\circ}\text{C}$  betrug. Diese Erscheinung erklärten sie mit der Bildung einer dichten Sekundärmagnesia-Schicht. In He-Atmosphäre wurde der größte Gewichtsverlust gemessen, in CO-Atmosphäre der geringste. Eine genaue Erklärung dafür lieferten sie nicht.

In den dynamischen thermogravimetrischen Untersuchungen wurde von Rongti et al. [28] durch einen leichten Anstieg des CO-Partialdrucks eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, besonders bei höheren Temperaturen  $T > 1400^{\circ}\text{C}$ . In reiner CO-Atmosphäre allerdings nahm die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch ab. Dies führten sie darauf zurück, dass eine Erhöhung des CO-Partialdrucks zwar zu einer Förderung der MgO-Reduktion durch CO nach Gl. (25) führt, allerdings die Bildung von CO durch die Oxidation von Kohlenstoff mit CO<sub>2</sub> nach Gl. (26) bei einem zu hohen CO-Partialdruck gebremst wird. In den isothermen thermogravimetrischen Untersuchungen von Rongti et al. [26] führte eine Erhöhung des CO-Partialdrucks nur während der Aufheizphase zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei Hong et al. [42] war die Reduktionsrate in CO-Atmosphäre deutlich geringer als in Ar-Atmosphäre.

Bislang in den Untersuchungen unberücksichtigt blieb der Einfluss des Atmosphärendruckes auf die Reaktion, obwohl Magnesiakohlenstoffsteine häufig in Vakuumanlagen zum Einsatz kommen. Während des Frischprozesses in VOD-Anlagen erreicht der Umgebungsdruck Werte im Bereich  $100 \leq p \leq 200 \text{ mbar}$  [43], [44]. Dem Frischprozess folgt die Vakuumentgasung, bei der, ebenso wie bei der Teilmengen- und Pfannenstandentgasung, sogar geringe Drücke im Bereich  $0 < p \leq 5 \text{ mbar}$  herrschen [43], [44], [45], [46], [22].

Aus diesem Grund sollte die Wirkung des Umgebungsdruckes bei der Betrachtung der Reaktion und ihrer Einflussfaktoren nicht unberücksichtigt bleiben.

### 2.3.3 Einfluss der Temperatur auf die carbothermische Reduktion

Eine weitere Einflussgröße auf die Geschwindigkeit der carbothermischen Reduktion, die bereits in einigen Veröffentlichungen mit übereinstimmendem Ergebnis untersucht wurde, ist die Temperatur. Untersuchungen ergaben einen zunehmenden Gewichtsverlust mit steigenden Temperaturen [28]; [30]; [41]; [42]; [47].

Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich zwischen  $200 \leq E_a \leq 270$  kJ/mol, jedoch ordnen die Autoren diesen Aktivierungsenergien unterschiedliche Reaktionsmechanismen für die carbothermische Reduktion zu (siehe Kap. 2.3.1.).

In [28] wurde für die carbothermische Reduktion eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 208,29$  kJ/mol ermittelt, was nah an den Ergebnissen von [42] mit  $E_a = 200$  kJ/mol liegt.

In [30] und [41] lagen die ermittelten Aktivierungsenergien mit  $E_a = 247$  kJ/mol (59,8 kcal/mol) und  $E_a = 260$  kJ/mol (62,6 kcal/mol) etwas darüber.

### 2.3.4 Einfluss von Verunreinigungen in der Magnesia auf die carbothermische Reduktion

Während der in Kap. 2.1.1 beschriebene Einfluss der calciumsilikatischen Nebenphasen auf die Feuerfestigkeit von Magnesia- und Magnesiakohlenstoffsteinen allgemein bekannt ist, wurde der Einfluss der Nebenphasen auf den carbothermisch induzierten Verschleiß in Magnesiakohlenstoffsteinen bislang allerdings kaum und nur oberflächlich betrachtet.

Brezny [48] berechnete die Partialdrücke von Mg, SiO, Ca und CO im thermodynamischen Gleichgewicht für das System MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-C bei Temperaturen  $1500 \leq T \leq 1900^\circ\text{C}$ . Für beispielsweise eine Temperatur von  $T = 1500^\circ\text{C}$  berechnete er für Ca den geringsten Partialdruck von  $p_{\text{Ca}} = 1.2 \cdot 10^{-4}$  atm und für SiO einen Partialdruck von  $p_{\text{SiO}} = 8.7 \cdot 10^{-4}$  atm. Die Partialdrücke von Mg und CO lagen mit  $p_{\text{Mg}} = 4.1 \cdot 10^{-2}$  atm und  $p_{\text{CO}} = 4.2 \cdot 10^{-2}$  atm deutlich darüber, was für eine bevorzugte Reduktion von MgO durch Kohlenstoff spricht.

Brezny und Peretz [49] untersuchten Magnesia-Graphit-Proben mit verschiedenen Sinter- und Schmelzmagnesiaqualitäten unter anderem im Hinblick auf die Beständigkeit der Magnesia im Kontakt mit Graphit. Die Ergebnisse zeigten, dass Magnesiaqualitäten mit einem höheren Grad an Verunreinigungen leichter durch Graphit reduzierbar sind.

In einer weiteren Veröffentlichung von Brezny und Landy [50] wurde folgender Mechanismus der Reaktionen der Oxide in Magnesiakohlenstoffsteinen angenommen: Bei den im Steininneren herrschenden geringen Sauerstoffpartialdrücken werden die Oxidphasen – besonders MgO (bei  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16}$  atm) und SiO<sub>2</sub> (bei  $p_{\text{O}_2} = 10^{-14}$  atm) – durch Kohlenstoff reduziert und diffundieren zur Probenoberfläche hin, wo der Partialdruck dieser Gase geringer ist. In Richtung der Probenoberfläche steigt dafür der Sauerstoffpartialdruck, der ab einem gewissen

Punkt im MgO-C-Gefüge ausreicht, um Mg(g) und SiO(g) zu oxidieren, sodass diese wieder in Form von SiO<sub>2</sub> und MgO in der entkohlten Zone kondensieren und mit Belit die Phasen Monticellit und Merwinit bilden.

Nach Untersuchungen von Matsui und Kawano [51] zur Auswirkung verschiedener singulärer Oxide im MgO-C-Gefüge führt ein steigender CaO-Gehalt bei T = 1600°C zu einer Erhöhung des Gewichtsverlusts als Maß für den carbothermischen Verschleiß. Dieser Effekt wurde dadurch erklärt, dass sich die Atomabstände im MgO-Gitter infolge der Lösung von CaO vergrößern und so die Reaktion von Magnesiumoxid mit Kohlenstoff beschleunigt wird. Bei Zugabe von SiO<sub>2</sub> konnte keine Veränderung im Gewichtsverlust festgestellt werden. In Röntgenbeugungsanalysen wurde nach der Temperaturbehandlung Forsterit (M<sub>2</sub>S) gefunden, dessen Bildung keinen Gewichtsverlust verursacht.

Offenbar ist jedoch die mineralogische Konstitution des SiO<sub>2</sub> von Bedeutung für dessen Reaktivität. Nach thermodynamischen Berechnungen von Carniglia [52] weist reines SiO<sub>2</sub> eine niedrigere Schwelltemperatur für den Beginn der carbothermischen Reduktion auf als in mehrkomponentigen Mineralphasen gebundenes SiO<sub>2</sub>.

Wolfert et al. [53] untersuchten die Auswirkung von SiO<sub>2</sub>-haltigen Nebenphasen im MgO-C-Gefüge, ohne jedoch die Mineralogie der betreffenden Nebenphasen und das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis näher zu spezifizieren. Hierbei ergaben thermogravimetrische Messungen eine steigende Stabilität gegenüber carbothermischer Reduktion mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Stein. Darüber hinaus scheint in Nebenphasen gelöstes MgO schneller durch carbothermische Reduktion angegriffen zu werden als die MgO-Körnung selbst.

Die Untersuchungen von Carniglia [52] und Wolfert et al. [54] weisen darauf hin, dass die mineralogische Konstitution der Nebenphasen einen entscheidenden Einfluss auf den Umfang der carbothermischen Reduktion hat.

## 3 Experimentelle Durchführung

### 3.1 Ausgangsmaterialien

Die Untersuchungen erfolgten primär an selbst hergestellten Modellwerkstoffen, die aus pulverförmigen Materialien hergestellt wurden. In einigen Versuchen erfolgte des Weiteren ein Abgleich des untersuchten Verhaltens der Modellwerkstoffe mit dem Verhalten handelsüblicher Magnesiakohlenstoffsteine.

#### 3.1.1 Materialien zur Herstellung von Modellwerkstoffen

##### 3.1.1.1 Magnesia

Für die Herstellung aller Magnesiakohlenstoff-Modellwerkstoffe wurde eine Schmelzmagnesia verwendet. Die chemische Analyse der Magnesia ist in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1 Chemische Analyse der für die Modellwerkstoffe verwendeten Magnesia (Angaben in [Ma.-%]).

<b>Mag 1</b>	
<b>Oxid</b>	
<b>MgO</b>	97,05
<b>CaO</b>	1,02
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,61
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,24
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,14
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,04
<b>BaO</b>	0,01
<b>PbO</b>	0,02
<b>CuO</b>	0,01
<b>NiO</b>	0,04
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,03
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	<b>1,67</b>
<b>CaO/SiO<sub>2</sub> (molares Verhältnis)</b>	<b>1,79</b>

### 3.1.1.2 Graphit

Als Graphit wurde Elektrographit mit einem Kohlenstoffanteil von ca. 99 Ma-% verwendet. Der Kohlenstoffgehalt wurde mittels thermogravimetrischer Messungen untersucht.

### 3.1.1.3 Synthetische Nebenphasen

Zur Untersuchung des Einflusses der Nebenphasen wurden die Minerale Monticellit (CMS), Merwinit ( $C_3MS_2$ ) und Belit ( $C_2S$ ) synthetisch hergestellt. Dafür wurden die Ausgangsstoffe Calciumhydroxid ( $Ca(OH)_2$ ), Quarz ( $SiO_2$ ) und Magnesiumoxid (MgO) mit den in Tab. 2 angegebenen chemischen Zusammensetzungen in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle gemeinsam vermahlen. Tab. 3 zeigt die Mengenverhältnisse, in denen die Ausgangsstoffe für die Synthese der jeweiligen Nebenphasen miteinander vermischt wurden.

Tab. 2: Chemische Analysen der für die Nebenphasensynthese verwendeten Rohstoffe (alle Angaben in [Ma.-%]).

Ausgangsstoffe	$Ca(OH)_2$ (glühverlustfrei)	$SiO_2$	MgO
<b>Oxid</b>			
CaO	98,59	0,02	0,05
$SiO_2$	0,12	99,66	0,02
MgO	0,48	0,02	99,73
$Fe_2O_3$	0,20	0,07	0,03
$Al_2O_3$	0,20	0,11	0,12
$TiO_2$	0,01	0,02	0,01
$K_2O$	<0,01	0,01	<0,01
$Na_2O$	0,02	0,01	0,01
$Mn_3O_4$	<0,01	<0,01	<0,01
$Cr_2O_3$	0,03	0,07	0,05
$ZrO_2$	<0,01	0,01	0,03
SrO	0,02	0,01	<0,01
$P_2O_5$	0,03	<0,01	0,04

Tab. 3: Mengenverhältnis der Rohstoffe zur Synthese der Nebenphasen Monticellit, Merwinit und Belit (alle Angaben in [Ma.-%]).

Synthetisierte Phase	$Ca(OH)_2$	$SiO_2$	MgO
Monticellit	42,5	34,4	23,1
Merwinit	58,1	31,4	10,5
Belit	71,1	28,9	



Die Herstellung von Monticellit und Merwinit erfolgte zunächst durch Bildung der Schmelzphase bei  $T = 1700^{\circ}\text{C}$  und einer Haltezeit von  $t = 3$  h. Anschließend wurde die Temperatur auf 5 K unter den Schmelzpunkt der zu synthetisierenden Nebenphase (Monticellit:  $T_S = 1485^{\circ}\text{C}$ ; Merwinit:  $T_S = 1575^{\circ}\text{C}$ ) abgesenkt und eine Haltezeit von  $t = 5$  h zur Kristallisation durchlaufen. Wegen der sehr hohen Schmelztemperatur von Belit ( $T_S = 2130^{\circ}\text{C}$ ) erfolgte hier die Synthese über die Festphase bei einer Temperatur von  $T = 1700^{\circ}\text{C}$  und einer Haltezeit von  $t = 5$  h.

Der Nachweis der Phasenreinheit erfolgte mittels qualitativer Röntgenbeugungsanalyse. Tab. 4 fasst die Ergebnisse der qualitativen Röntgenbeugungsanalysen der synthetisch hergestellten Nebenphasen zusammen.

Tab. 4: Ergebnisse der qualitativen RBA der synthetisierten Nebenphasen.

<b>Synthetisierte Nebenphase</b>	<b>Hauptbestandteil</b>	<b>Nebenbestandteile</b>
<b>Monticellit</b>	Monticellit	Periklas Akermanit
<b>Belit</b>	Belit	-
<b>Merwinit</b>	Merwinit	Monticellit Akermanit Belit

Weiterhin erfolgten auflichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit EDX-Analysen an jeweils einem Anschliff der bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  /  $t = 3$  h unter Argonatmosphäre vorgebrannten Prüfkörper. Zur Prüfkörperherstellung wurden die synthetischen Nebenphasenminerale in einer Wolfram-Carbid-Scheibenschwingmühle aufgemahlen und mit Laborsieben auf eine Korngröße zwischen  $40 < d < 125$   $\mu\text{m}$  abgesiebt. Anschließend wurden diese Pulver mit einer Kraft von  $F = 120$  MPa uniaxial zu Quadern von  $m \approx 450$  mg verpresst. Um Belit deutlich unter dem Auflichtmikroskop erkennbar zu machen, wurden die Anschliffe mit verdünnter Salpetersäure (Salpetersäure:Alkohol = 1:100) angeätzt.

Abb. 9 zeigt die auflichtmikroskopischen Aufnahmen der Gefüge der synthetisch hergestellten Nebenphasen Monticellit, Merwinit und Belit. Abb. 9 a) zeigt die Monticellit-Probe, deren Gefüge bis auf kleine Merwinit-Einschlüsse ausschließlich aus Monticellit mit typisch glasartiger Erscheinung besteht. In Abb. 9 b) ist das Gefüge der Merwinit-Probe dargestellt, die nahezu ausschließlich aus Merwinit mit dessen typischen Zwillinglamellen sowie einigen wenigen Periklas-Einschlüssen besteht. Abb. 9 c) gibt die lichtmikroskopische Aufnahme des synthetisch hergestellten Belit wieder, der auch in der Röntgenbeugungsanalyse die höchste Reinheit aufwies. Neben Belit liegen in dieser Probe keine weiteren Mineralphasen vor.

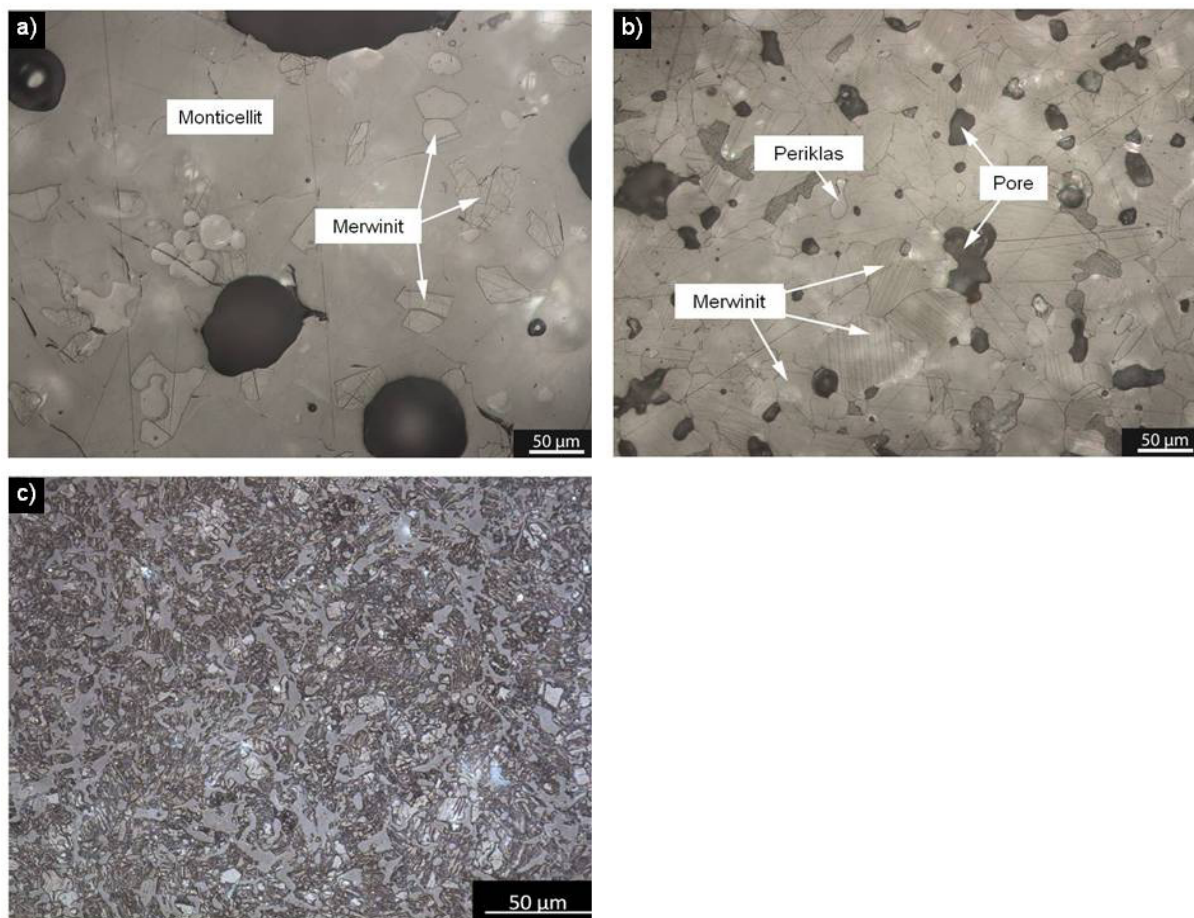


Abb. 9: Gefüge der synthetisch hergestellten Nebenphasen; a) Monticellit; b) Merwinit; c) Belit.

Tab. 5 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der EDX-Analysen der Hauptphasen in den synthetisierten Nebenphasen Belit, Merwinit und Monticellit. Es werden exemplarisch je gemessener Phase 2 Punktanalysen, die an unterschiedlichen Stellen im Gefüge aufgenommen wurden, dargestellt. Die Zusammensetzungen entsprechen denen der jeweils zu synthetisierten Nebenphasen und stimmen gut mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen überein. Grund für die auch bei Belit detektierten geringen Anteile an MgO können die in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Verunreinigungen sein. Periklas kann sich bei höheren Temperaturen in geringen Mengen in der  $\alpha$ -Phase des Belit lösen [55],[56] und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus.

Tab. 5: Ergebnisse der EDX-Analysen der synthetisierten Nebenphasenminerale Belit, Merwinit und Monticellit (alle Angaben in [Ma.-%]).

<b>Probe</b>		<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>
<b>Belit</b>	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	2	34	64
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	1	32	67
<b>Merwinit</b>	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	11	32	57
	<b>Messpunkt 2 (Merwinit)</b>	10	31	59
<b>Monticellit</b>	<b>Messpunkt 1 (Monticellit)</b>	25	36	39
	<b>Messpunkt 2 (Monticellit)</b>	27	37	36

### 3.1.1.4 Antioxidantien und Additive

Als klassisches Antioxidans wurde Al bezüglich seines Einflusses auf die thermochemische Stabilität von MgO-C in Ar-Atmosphäre untersucht. Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Ermittlung der Wirkung von MgAl (ebenfalls als Antioxidans eingesetzt) im MgO-C-Gefüge durchgeführt.

Ein erster Ansatz zur Verbesserung der thermochemischen Beständigkeit von Magnesiakohlenstoffsteinen war die Bestimmung der Wirkung verschiedener alternativer Additive (Mg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{TiO}_2$ ) auf den Gewichtsverlust und somit auf den thermochemischen Verschleiß.

Tab. 6 und Tab. 7 zeigen die chemischen Analysen der verwendeten Antioxidantien und Additive.

Tab. 6: Chemische Analysen der verwendeten metallischen Antioxidantien und Additive (alle Angaben in [Ma.-%]).

	<b>Al</b>	<b>MgAl</b>	<b>Mg</b>
<b>Element</b>			
<b>Al</b>	99,71	53,87	0,34
<b>Mg</b>		45,42	98,48
<b>Ti</b>			
<b>Si</b>	0,15	0,10	0,50
<b>Ca</b>	0,13	0,30	0,36
<b>Fe</b>		0,10	0,06
<b>K</b>			0,02
<b>Na</b>			
<b>Mn</b>		0,01	0,02
<b>Cr</b>			
<b>P</b>			
<b>B</b>			
<b>Zr</b>			
<b>Ba</b>			
<b>Pb</b>			
<b>Sr</b>			
<b>Cl</b>		0,17	0,17
<b>S</b>	0,01	0,01	0,04

Tab. 7: Chemische Analysen der verwendeten oxidischen Additive (alle Angaben in [Ma.-%]).

	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AR78)</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>Oxid</b>			
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	99,76	76,62	0,26
<b>MgO</b>	0,07	22,68	0,08
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,00	0,01	99,13
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,03	0,19	0,17
<b>CaO</b>	0,03	0,24	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,03	0,17	0,01
<b>K<sub>2</sub>O</b>		0,01	0,04
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,07	0,06	
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>		0,02	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		<0,01	0,06
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		<0,01	0,22
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01		
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,04	<0,01	
<b>BaO</b>	0,01		0,02
<b>PbO</b>	0,02		
<b>SrO</b>			
<b>Cl</b>			
<b>SO<sub>3</sub></b>			0,01

### 3.1.2 Magnesiakohlenstoffsteine

Zur Prüfung der Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse der Modellwerkstoffe auf das reale Steingefüge erfolgten Versuche an verschiedenen handelsüblichen Magnesiakohlenstoffsteinsorten der Fa. Refratechnik in Form von Würfeln der Kantenlänge 30 mm. Die chemischen Zusammensetzungen der in den unterschiedlichen Steinsorten enthaltenen Schmelzmagnesiaqualitäten sind in Tab. 8 aufgezeigt.

Tab. 8: Chemische Analysen der in den Magnesiakohlenstoffsteinen verwendeten Magnesiasorten (alle Angaben in [Ma.-%]).

	Mag 1	Mag 2	Mag 3
<b>Oxid</b>			
<b>MgO</b>	97,05	96,79	97,52
<b>CaO</b>	1,02	1,29	0,91
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,61	0,57	0,73
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,63	0,72	0,52
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,24	0,27	0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,01	0,01	0,02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,02	0,01	0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,14	0,06	0,06
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	0,02	0,02
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,04	0,04	0,04
<b>BaO</b>	0,01	0,00	0,01
<b>PbO</b>	0,02	0,02	0,01
<b>HfO<sub>2</sub></b>	0,00	0,01	0,01
<b>CuO</b>	0,01	0,01	0,01
<b>NiO</b>	0,04	0,04	0,04
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,03	0,03	0,02
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06	0,08	0,03
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05	0,05	0,05
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	1,67	2,26	1,25
<b>CaO/SiO<sub>2</sub> (molares Verhältnis)</b>	1,79	2,42	1,34

Zur Bestimmung des Nebenphaseneinflusses wurden an zwei Magnesiakohlenstoffsteinsorten, die sich bezüglich der Magnesiaqualität unterschieden, Untersuchungen durchgeführt. Die erste Steinsorte enthielt die Schmelzmagnesia **Mag 1**, die zweite **Mag 3**. Die MgO-Gehalte waren ähnlich, das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, welches die mineralogische Konstitution der Nebenphasen bestimmt, war bei **Mag 3** geringer als bei **Mag 1** (vgl. Tab. 8).

Die Versuche am Realgefüge zum Einfluss von Aluminium erfolgten an Magnesiakohlenstoffsteinen mit der Magnesia **Mag 2** (vgl.Tab. 8). Die Menge an Aluminium im Versatz betrug 1 Ma-%.

### 3.2 Herstellung der Modellwerkstoffe

Als Modellwerkstoffe für die Untersuchung des thermochemischen Verschleißes wurden gepresste Prüfkörper aus den pulverförmigen synthetischen Nebenphasen, Antioxidantien und Additiven, Elektrographit und Magnesia (**Mag 1**) hergestellt. In Tab. 9 sind die Versatzzusammensetzungen dargestellt.

Tab. 9: Zusammensetzung der verschiedenen Versatztypen zur Untersuchung der carbothermischen Reduktion (alle Angaben in [Ma.-%]).

Versatztyp	Magnesia Mag 1	Graphit	Nebenphase (Monticellit, Merwinit, Belit)	Antioxidant/Additiv (Al, MgAl, Mg, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und TiO <sub>2</sub> )
<b>MgO-C</b>	90	10		
<b>C</b>		100		
<b>Nebenphase-C</b>		10	90	
<b>MgO-C-Nebenphase</b>	90	10	+10	
<b>MgO-C-Antioxidant/Additiv</b>	90	10		+2

Die Zweikomponenten-Pulvermischungen MgO-C und Nebenphase-C wurden durch gemeinsame Vermahlung in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle homogenisiert.

Für die Bestimmung des Einflusses der Nebenphasen und Antioxidantien/Additive im MgO-C-System wurden die MgO-C-Pulvermischungen ebenfalls zunächst durch gemeinsame Vermahlung in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle homogenisiert und anschließend die jeweils dritte Komponente (Nebenphasen, bzw. Antioxidantien/Additive) in der Schlagmühle (keine zerkleinernde Wirkung, sondern nur Durchmischung) untergemischt. Durch die zunächst intensive Vermahlung der MgO-C-Pulvermischung in der Scheibenschwingmühle konnte ein homogener Ausgangsversatz hergestellt werden, dem nur noch eine Komponente beigemischt werden musste. Dieser Ausgangsversatz diente zudem als Referenz für die daraus hergestellten unterschiedlichen Dreikomponentenmischungen.

Durch das darauffolgende Untermischen der dritten Komponente in der Schlagmühle ohne weitere Zerkleinerung der Pulver konnte die Korngröße des MgO-C-Ausgangsversatzes für Probe und Referenz-Probe gleich gehalten werden. Dies war wichtig, um Einflüsse unterschiedlicher Korngrößen auf den Gewichtsverlust auszuschließen und somit den tatsächlichen Einfluss der Nebenphasen/Antioxidantien/Additive bestimmen zu können. Vorherige Versuche zeigten, dass die Reaktivitäten der Pulver stark in Abhängigkeit von der Korngröße variierten. Die reproduzierbare Einstellung einer definierten Korngröße ist allerdings trotz gleicher Mahldauer in der Scheibenschwingmühle nicht möglich, sodass die MgO-C-Referenz als auch die daraus hergestellte Dreikomponentemischung aus ein und demselben Mahlvorgang stammen sollte.

Nach der Homogenisierung wurden die Pulver mit einer Kraft von  $F = 120 \text{ MPa}$  uniaxial zu Quadern von ca.  $m = 450 \text{ mg}$  Ausgangsgewicht verpresst.

Für ergänzende Untersuchungen zum Nebenphaseneinfluss wurde die Ausgangsmischung der Monticellit-C-Proben (CMS:C = 9:1, siehe Tab. 9) unverpresst in Pulverform in einem Tiegel untersucht. Das Pulver wurde ausschließlich leicht von Hand mittels eines Stempels am Tiegelboden verdichtet. Die Temperaturbehandlung war gleich wie die der verpressten Proben.

Für eine weitere zusätzliche Versuchsreihe zum Einfluss des Umgebungsdruckes wurden verpresste Graphit-Proben und der MgO-C-Versatz (siehe Tab. 9) unverdichtet in Pulverform thermogravimetrisch untersucht.



### 3.3 Bestimmung des Gewichtsverlustes anhand thermogravimetrischer und gravimetrischer Untersuchungen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung thermochemischer Reaktionen in Magnesiakohlenstoffmaterialien, die zu einem Verschleiß in Form eines Materialverlusts und somit zu einem Gewichtsverlust aufgrund von Gasphasenbildung führen. Ein Beispiel dafür ist die carbothermische Reduktion von MgO (siehe Gl. 1).

Daher wurden sämtliche Zusammenhänge zwischen diesen Reaktionen und den in dieser Arbeit zu untersuchenden Einflussfaktoren durch Ermittlung des Gewichtsverlusts anhand thermogravimetrischer und gravimetrischer Versuche an den Modellwerkstoffen bzw. Steinen bestimmt.

Hierzu wurden zwei verschiedene Aggregattypen verwendet, deren Vor- und Nachteile in Tab. 10 aufgelistet sind. Durch die Versuchsdurchführung in beiden Aggregaten und somit die gegenseitige Ergänzung der jeweiligen Ergebnisbereiche konnte ein höchstmöglicher Informationsgehalt gewonnen werden.

Tab. 10: Vor- und Nachteile der verwendeten Aggregattypen.

Aggregat	Vorteile	Nachteile
Thermowaage	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufzeichnung des Verlaufes des Gewichtsverlusts der Proben über den gesamten Messzeitraum (Thermogravimetrie) und somit die Möglichkeit, genauere Aussagen bezüglich der Kinetik zu treffen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Messungen nur bei Temperaturen <math>T \leq 1500^{\circ}\text{C}</math></li> <li>- Kleine Probenvolumina und somit nur Messungen an Modellwerkstoffen möglich, nicht am realen Steingefüge</li> <li>- Messungen nur bei geringem Vakuum bei minimalen Umgebungsdrücken von bis zu <math>p = 100 \text{ mbar}</math> möglich</li> </ul>
Vakuumofen (Graphitofen)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Messungen auch bei praxisrelevanten Temperaturen von <math>T \leq 1600^{\circ}\text{C}</math> möglich</li> <li>- Größere Probenvolumina und somit auch Untersuchungen am realen Steingefüge möglich</li> <li>- Sehr geringe Umgebungsdrücke bis <math>p \geq 10^{-2} \text{ mbar}</math> einstellbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Keine Aufzeichnung des Verlaufes des Gewichtsverlusts der Proben möglich, folglich Bestimmung des Gewichtsverlusts nur durch Vorher-/Nachherwägung (gravimetrisch)</li> </ul>

### 3.3.1 Thermogravimetrische Untersuchungen bei Normaldruck

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen bei Normaldruck wurden Thermowaagen (Modelle: STA 449 C Jupiter und STA 449 F3 Jupiter) der Fa. Netzsch mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ofenrohr und einem SiC-Heizelement verwendet. Vor dem Start der Messung wurden die Öfen jeweils zweifach evakuiert und mit Argon 4.8 (Ar) befüllt. Zur Messung des zeit- und temperaturabhängigen Gewichtsverlusts wurden die Öfen mit einer Aufheizrate von 20 K/min auf die jeweilige Betriebstemperatur gebracht und es schloss sich eine Haltezeit von  $t = 3$  h an. Während der Aufheizphase und Haltezeit wurde der Ofen mit einer Durchflussrate von  $\dot{V} = 150$  ml/min mit Ar gespült.

Als Hauptversuchstemperatur wurde  $T = 1460^\circ\text{C}$  festgelegt. Für gegebenenfalls eine Bestimmung des Temperatureinflusses auf die untersuchten Reaktionen erfolgten Versuche bei weiteren Temperaturen (siehe Versuchsreihen in Tab. 12).

Alle thermogravimetrischen Messungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Bei Messungen an den Modellwerkstoffen MgO- C-Nebenphase und MgO-C-Antioxidans/Additiv erfolgten außerdem Referenzmessungen an zusatzfreien MgO-C-Prüfkörpern.

Um einen Einfluss der Oberflächenreaktivität in Abhängigkeit von der Lagerdauer auf die Untersuchungsergebnisse auszuschließen, erfolgten die Referenzmessungen an den MgO-C-Modellwerkstoffen immer zeitgleich mit den Messungen an MgO-C-Modellwerkstoffen mit Nebenphasen- bzw. Antioxidans/Additiv-Zusatz.

Nach den thermogravimetrischen Untersuchungen wurden die Gefügeveränderungen der gemessenen Proben mittels Auflichtmikroskop, REM und EDX analysiert.

### 3.3.2 Thermogravimetrische Untersuchungen bei variierendem Umgebungsdruck

Thermogravimetrische Untersuchungen bei variierendem Umgebungsdruck wurden ausschließlich an der STA 449 F3 Jupiter durchgeführt. Diese war mit einer digitalen Druckanzeige ausgestattet. Die Gasspülung erfolgte analog den Messungen bei Normaldruck mit einer konstanten Ar-Durchflussrate von  $\dot{V} = 150$  ml/min. Gleichzeitig wurde durch eine am Gasauslass angeschlossene Pumpe Gas abgezogen. Die Menge des abgesaugten Gases wurde durch ein zwischengeschaltetes Ventil bestimmt, dessen Öffnung so eingestellt wurde, dass der gewünschte Druck im Ofenraum konstant gehalten werden konnte. Die Messungen zum Einfluss des Umgebungsdruckes erfolgten bei den Drücken von  $p = 100, 250, 500, 750$  und  $1013$  (Normaldruck) mbar.

Die restlichen Testparameter entsprachen denen der Messungen bei Normaldruck, wie sie in Kap. 3.3.1. beschrieben sind.

### 3.3.3 Gravimetrische Untersuchungen im Vakuumofen (Graphitofen)

Für die Untersuchungen der Steinproben wurden diese vor dem eigentlichen Versuch zunächst für  $t = 6$  Stunden bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  im Kohlengrießbett verkocht. Durch Wiegen der Steinproben vor und nach dem Verkoken wurde deren Gewichtsverlust ermittelt.

Die Temperaturbehandlung erfolgte bei den Versuchen mit den Modellwerkstoffen als auch am realen Steingefüge in einem elektrisch beheizbaren Graphitofen. Die Aufheizrate bis  $T = 1000^\circ\text{C}$  betrug  $100\text{ K/min}$  und daraufhin bis zum Erreichen der Betriebstemperatur  $50\text{ K/min}$ . Die Versuche erfolgten bei einer betriebsrelevanten Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$ . Um eine Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchungen herzustellen, erfolgten des Weiteren Versuche bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$ , die außerdem die Temperaturgegebenheiten in den kälteren Zonen eines Magnesiakohlenstoffsteins darstellt.

Die Haltezeit betrug  $t = 60\text{ min}$ . Vor dem Aufheizen wurde der Ofen bis auf einen Ofeninnendruck von  $p \approx 10^{-3}\text{ mbar}$  evakuiert und anschließend für Normaldruckmessungen mit Ar 4.8 geflutet und aufgeheizt. Für Unterdruckmessungen erfolgte auch das Aufheizen bei einem Druck von  $p \approx 10^{-3}\text{ mbar}$ . Während der Versuche unter Normaldruck wurde der Ofen mit der kleinstmöglich einstellbaren Ar-Spülgasrate von  $\dot{V} = 1\text{ l/min}$  gespült. Bei den Versuchen im Vakuum betrug der Ofeninnendruck  $p = 2,4 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ . Die Druckregelung erfolgte hierbei durch eine geregelte Gaszufuhr entsprechend des Ofeninnendrucks bei konstanter Absaugleistung der Pumpen. Für die in dieser Arbeit erfolgten Vakuumversuche stellte sich eine Spülgasrate von ca.  $\dot{V} = 125\text{ ml/min}$  ein.

Vor und nach dem Versuch wurde das Gewicht der Proben bestimmt und der Gewichtsverlust aus der Differenz ermittelt.

## 3.4 Thermodynamische Berechnungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe bestanden nicht nur aus Magnesia und Kohlenstoff, sondern enthielten weitere Komponenten wie etwa die Nebenphasen oder das Antioxidans Al. Daraus ergab sich eine hohe Komplexität der Systeme, die sich dadurch definierte, dass mehrere Reaktionen parallel oder konkurrierend stattfinden konnten.

Allein durch die Betrachtung der thermogravimetrischen und gravimetrischen sowie der gefügeanalytischen Ergebnisse, die nur eine Betrachtung des Systems nach Ablauf der Reaktion, aber nicht in situ zulassen, können nur begrenzt Aussagen zu den möglichen Reaktionen getroffen werden.

Mithilfe thermochemischer Simulationsprogramme [1] können weiterführende Betrachtungen möglicher Reaktionen und deren Konkurrenzverhalten durchgeführt werden.

Ergänzend zu den praktischen Versuchen erfolgten daher thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mittels *FactSage 6.4*.

Ziel der Berechnungen war die Vorhersage der Reaktionsprodukte aus den Reaktionen zwischen den Nebenphasen und Kohlenstoff sowie des Weiteren die Betrachtung des Konkurrenzverhaltens dieser Reaktionen mit der carbothermischen Reduktion von MgO im MgO-C-Gefüge. Darüber hinaus sollten mögliche Reaktionen des Aluminiums im MgO-C-Gefüge simuliert werden und der Einfluss des Umgebungsdrucks auf die carbothermische Reduktion von MgO berechnet werden.

Konkret erfolgten Berechnungen der Gibbsenergie  $\Delta G$  mit dem *Reaction*-Modul und Berechnungen der Gleichgewichtphasen in Abhängigkeit verschiedener Parameter (T, p, n) mit dem *Equilib*-Modul (siehe z.B. Kap. 4.1.8). Tab. 11 fasst die zur Simulation verwendeten Komponenten zusammen.

Tab. 11: Übersicht der verwendeten Datensätze für die Simulation von Gas-, Flüssig- und Festphase zur Durchführung der thermodynamischen Berechnungen.

<b>Stöchiometrische Phasen</b>	
Graphit	C
Periklas	MgO
Belit	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Merwinit	Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Monticellit	CaMgSiO <sub>4</sub>
Aluminium	Al
	<b>Datenbanken</b>
	I. FactPS II. FToxid
<b>Schlackensysteme</b>	I. FToxid-SLAGA (MgO-SiO <sub>2</sub> -CaO)

Die Randbedingungen wurden in Anlehnung an die Betriebsbedingungen von Magnesiakohlenstoffsteinen und an die Versuchsbedingungen gewählt:

Druck:  $100 \leq p \leq 1013$  mbar  
 Temperatur:  $1000 \leq T \leq 1800$  °C  
 Atmosphäre: Argon (1 mol gas)

### 3.5 Mikroskopische Gefügeuntersuchungen

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden polierte Anschliffe aus den Proben präpariert und mit Kohlenstoff bedampft. Die Aufnahmen wurden an einem REM Jeol JM 6360 mit einem Rückstreuungselektronen (**BackScatteredElectron**)-Detektor aufgenommen. Die in Punkten und Flächen detektierten EDX-Spektren wurden mit einem Röntec XFlash – Detektor aufgenommen und halbquantitativ ausgewertet.

### 3.6 Chemische und mineralogische Analysen

#### 3.6.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Messungen erfolgten an Lithiumborat-Schmelztabletten (Schmelzaufschluss-Verfahren) in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 12677. Die Analyse erfolgte mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (Bruker S8-Tiger).

#### 3.6.2 Röntgenbeugungsanalyse

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden bei Raumtemperatur an analysefein gemahlene Proben an einem Röntgendiffraktometer (Bruker D5000matic mit Cu-Röhre, 7fach-Probenwechsler) in Bragg-Brentano-Geometrie über einen Winkelbereich von  $5 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  durchgeführt.

### 3.7 Oberflächenanalyse mittels BET

Die spezifische Oberfläche als Maß für die Porosität wurde für den MgO-C-Al-Modellwerkstoff und die Magnesiakohlenstoffsteinprobe mit **Mag 2** und 1 Ma-% Aluminium gemessen. Je größer die spezifische Oberfläche der Probe ist, desto höher liegt die Porosität. Es erfolgten drei Messungen je Probe mit dem Mehrpunkt-BET-Gerät Gemini 2360 der Fa. Micromeritics GmbH.

Für die Validierung der Ergebnisse lagen Messungen an einem Kaolinitstandard mit einer zertifizierten spezifischen Oberfläche von  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  vor. Diese ergaben Werte von  $15,3 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $15,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3.9 Versuchsmatrix

Tab. 12: Übersicht der Versuchsreihen.

Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Nebenphasen	Thermowaage						Vakuumofen					
	Temperatur [°C]						Druck [mbar]		Temperatur [°C]		Druck [bar]	
Modellwerkstoff Monticellit-C	1460						1013					
Modellwerkstoff Merwinit C	1460						1013					
Modellwerkstoff Belit-C	1460						1013					
Monticellit-C-Pulver	1460						1013					
Modellwerkstoff MgO-C	1400	1420	1440	1460	1480	1500	1013		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-Monticellit	1400	1420	1440	1460	1480	1500	1013		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-Merwinit	1400	1420	1440	1460	1480	1500	1013		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-Belit	1400	1420	1440	1460	1480	1500	1013		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MgO-C-Stein mit Mag 1 (CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,76)	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MgO-C-Stein mit Mag 3 (CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,25)	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Antioxidantien und Additiven	Thermowaage						Vakuumofen					
	Temperatur [°C]						Druck [mbar]		Temperatur [°C]		Druck [bar]	
Modellwerkstoff MgO-C-Al	1460						1013		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-MgAl	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-Spinell	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Modellwerkstoff MgO-C-TiO <sub>2</sub>	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MgO-C-Stein mit Mag 2	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MgO-C-Al-Stein mit Mag 2 (1 Ma-% Al)	---						---		1460	1600	1013	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Versuche zur Untersuchung des Umgebungsdruckes	Thermowaage						Vakuumofen			
	Temperatur [°C]			Druck [mbar]			Temperatur [°C]		Druck [bar]	
Modellwerkstoff MgO-C	1460	1480	1500	100	250	500	750	1013	---	---
Graphit-Pressling	1460			1013			---		---	
MgO-C-Pulver	1460			1013			---		---	

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Zum Einfluss der Nebenphasen auf den carbothermisch induzierten Verschleiß von Magnesiakohlenstoffmaterialien

#### 4.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen am System Nebenphase-C

Die Temperaturbehandlung der Proben des Systems Nebenphase-C bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  in Argonatmosphäre führte bei allen drei Nebenphasenmineralen zu einer Gewichtsabnahme. Abb. 10 a) gibt den Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Zeit für die Nebenphase-C-Proben mit den drei Nebenphasen Merwinit, Belit und Monticellit bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  wieder. Es zeigt sich, dass die Gewichtsabnahme für Merwinit-C am größten und für Monticellit-C am geringsten ist. Dabei wurde für Merwinit-C nach  $t = 180$  min ein relativer Gewichtsverlust von  $\Delta m = 7,9\%$  ermittelt. Für die Probe Belit-C ist der Gewichtsverlust nach  $t = 180$  min mit  $\Delta m = 2,8\%$  deutlich geringer, während für die Probe Monticellit-C ein nur sehr geringer Gewichtsverlust von  $\Delta m = 1,2\%$  gemessen wurde.

Abb. 10 b) zeigt die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit für die carbothermische Reduktion der Nebenphase-C-Proben in Abhängigkeit von der Zeit bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Belit-C- und Monticellit-C-Proben unterscheiden sich nur im Anfangsstadium und erreichen nach  $t \approx 120$  min einen identischen Wert. Im Gegensatz dazu ist für die Merwinit-C-Probe die Reaktionsgeschwindigkeit im gesamten untersuchten Zeitintervall etwa doppelt so hoch wie bei den Belit- und Monticellit-C-Proben.

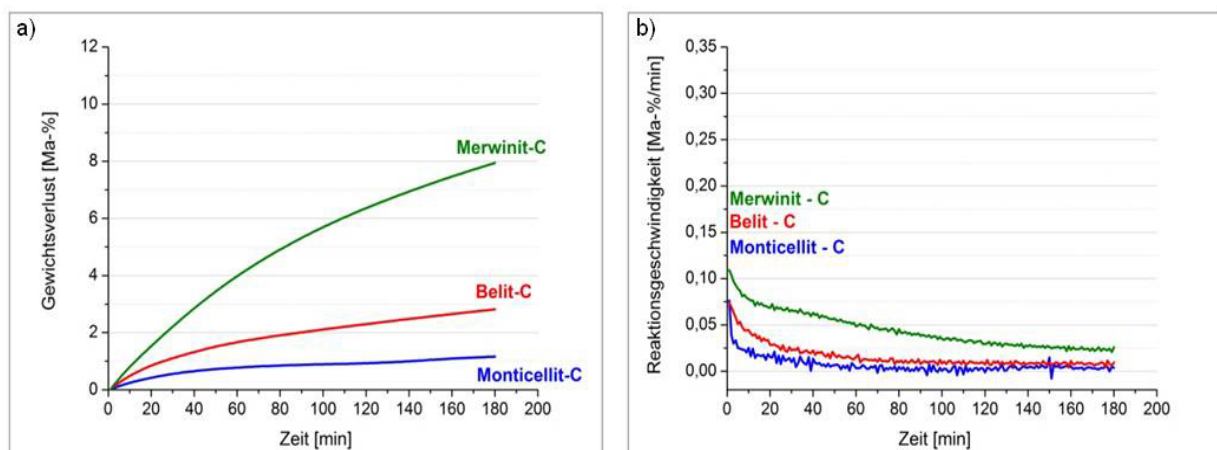


Abb. 10: a) Gewichtsverlust der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ; b) Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe.

#### 4.1.2 Gefügeuntersuchungen am System Nebenphase-C

In den mikroskopischen Aufnahmen und Ergebnissen der EDX-Analysen bestätigten sich die Befunde der thermogravimetrischen Untersuchungen weitestgehend. Bezugnehmend hierauf besteht die Einschränkung in der mikroskopischen Analyse der Belit-C-Probe. Aus Abb. 11 a) einer lichtmikroskopischen Aufnahme ist trotz eines geringen Gewichtsverlusts der Belit-C-Probe in den thermogravimetrischen Untersuchungen nicht erkennbar, dass sich das Gefüge des Belit im Vergleich zur graphitfreien Ausgangsprobe geändert hat. Dies bestätigen die in Tab. 13 aufgezeigten Ergebnisse der EDX-Analysen, aus denen Belit nach wie vor als einzige Nebenphase im Belit-C-Gefüge zu identifizieren war. Tab. 13 stellt beispielhaft je gemessener Phase 2 Punktanalysen dar, die an unterschiedlichen Stellen im Gefüge aufgenommen wurden. Analog den reinen Nebenphase-Proben könnten auch hier die in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Verunreinigungen der Grund für geringe Anteile an MgO im Belit sein. Periklas konnte sich bei höheren Temperaturen in geringen Mengen in der  $\alpha$ -Phase des Belit lösen [55], [56] und scheidete beim Abkühlen wieder aus.

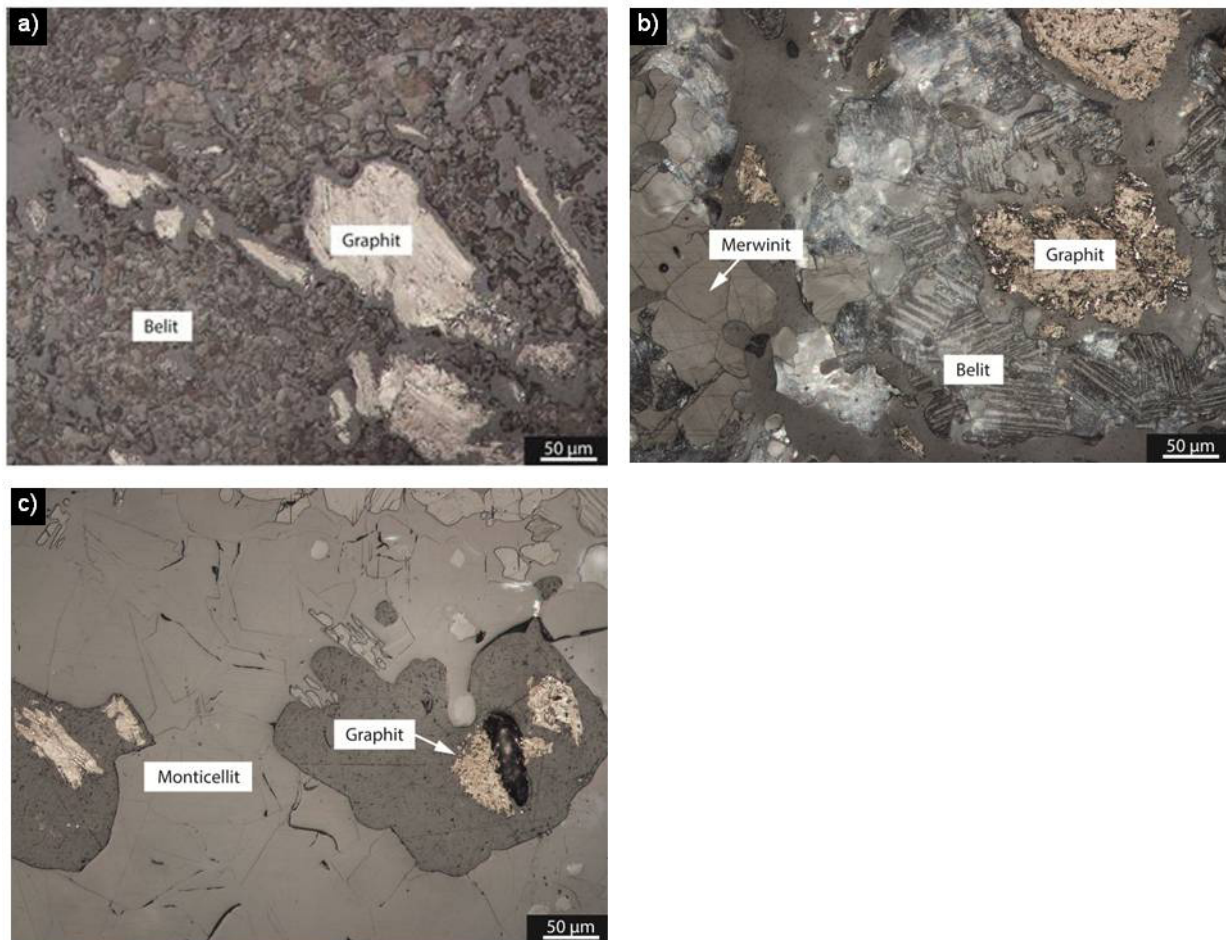


Abb. 11: Gefüge der synthetischen Nebenphasen nach der Reaktion mit Graphit bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ; a) Belit-C; b) Merwinit-C; c) Monticellit-C.



Tab. 13: Ergebnisse der EDX-Analysen der Nebenphasen nach der Temperaturbehandlung der Nebenphase-C-Modellwerkstoffe bei T = 1460°C (alle Angaben in [Ma.-%]).

<b>Probe</b>		<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>
<b>Belit-C</b>	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	1	32	67
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	1	30	69
<b>Merwinit-C</b>	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	11	36	53
	<b>Messpunkt 2 (Merwinit)</b>	10	32	58
	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	2	30	67
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	2	31	68
<b>Monticellit-C</b>	<b>Messpunkt 1 (Monticellit)</b>	25	35	40
	<b>Messpunkt 2 (Monticellit)</b>	25	36	39
<b>Monticellit-C</b>	<b>Messpunkt 1 (Monticellit)</b>	25	36	39
	<b>Messpunkt 2 (Monticellit)</b>	25	36	39
<b>Pulverprobe</b>	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	11	33	56
	<b>Messpunkt 2 (Merwinit)</b>	10	32	58

Abb. 11 b) zeigt eine lichtmikroskopische Gefügaufnahme einer mit verdünnter Salpetersäure angeätzten Probe Merwinit-C. Deutlich identifizierbar ist die typisch blaue Verfärbung der Körner, die auf eine Belitisierung des Merwinits hindeutet. Die Zwillingslamellen des Ausgangsminerals Merwinit sind bei der Umwandlung zu Belit erhalten geblieben. Die Umwandlung von Merwinit zu Belit erfolgt bevorzugt in der Nähe der Graphit-Körner, wo ausreichend Kohlenstoff für die Reduktion verfügbar ist. In Tab. 13 sind je zwei EDX-Analysen der erhaltenen Merwinit-Phase und des neu gebildeten Belits beispielhaft aufgeführt.

Die Abb. 11 c) als eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges der Probe Monticellit-C als auch die EDX-Analysen (Tab. 13) zeigen, dass das Nebenphasenmineral unverändert im Vergleich zur graphitfreien Ausgangsprobe blieb.

Im Gegensatz dazu hat sich Monticellit in der pulverförmigen Monticellit-C-Probe nach der Temperaturbehandlung bei T = 1460°C größtenteils zu Merwinit umgewandelt. Monticellit ist nur noch teilweise als Kern in den Partikeln (siehe Abb. 12, Tab. 13) verblieben und an den Graphitkörnern hat sich vorwiegend Si – metallisch oder in Form von SiC – abgeschieden.

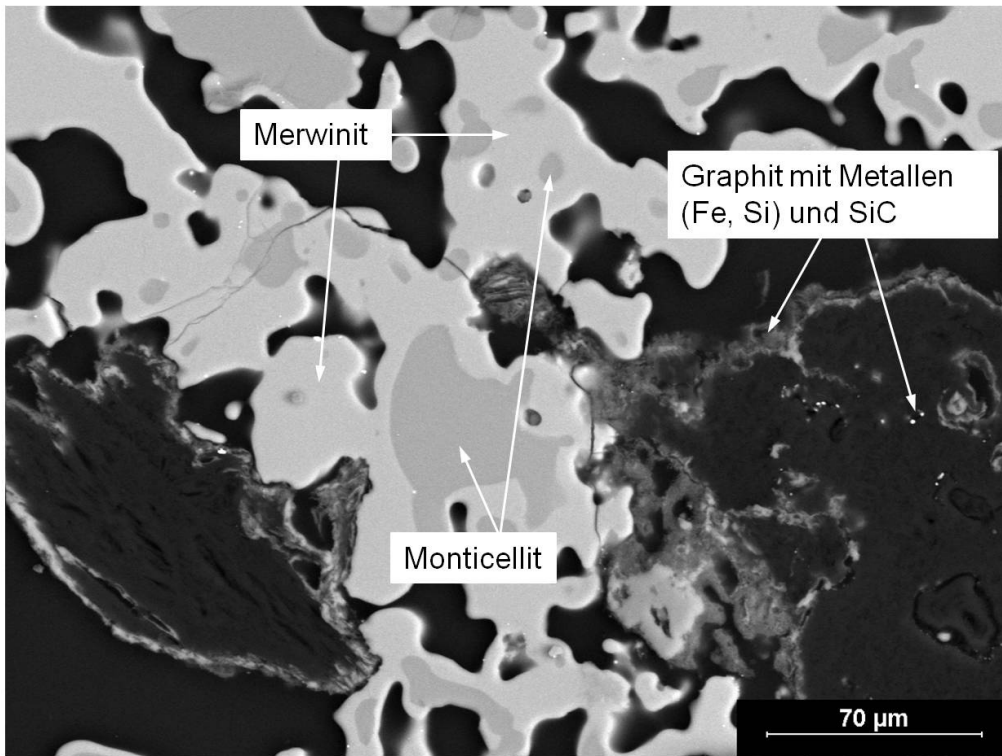


Abb. 12: Unverpresste CMS-C-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . (50x)

#### 4.1.3 Thermogravimetrische Untersuchungen an den Systemen MgO-C und MgO-C-Nebenphase

Die zeitabhängige Gewichtsänderung der MgO-C-Proben mit 10% Nebenphase unterscheidet sich in ihrem Verlauf von dem, der aus den Untersuchungen an reinen Nebenphase-C-Proben erwartet wurde. Dabei zeigte die Merwinit-C-Probe den höchsten Gewichtsverlust und ließ erwarten, dass die Anwesenheit von Merwinit auch in den MgO-C-Nebenphase-Proben den höchsten Gewichtsverlust bewirkt. Monticellit hingegen zeigte in den reinen Nebenphase-C-Proben keine signifikante Auswirkung auf den Gewichtsverlust, weshalb auch für die MgO-C-Monticellit-Probe eine vergleichsweise geringe Gewichtsabnahme erwartet wurde.

Abb. 13 bis Abb. 15 zeigen den Gewichtsverlust der MgO-C-Nebenphase-Proben in Abhängigkeit der Zeit bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zu ihrer jeweiligen MgO-C-Referenz. Im Fall des Belit ist kein Einfluss des Nebenphasenminerals auf die carbothermische Reduktion nachweisbar. Die Nebenphase Monticellit besitzt im Gegensatz dazu einen wesentlichen Einfluss auf die carbothermische Reduktion im MgO-C-Nebenphase-Gefüge. Wie der zeitabhängige Gewichtsverlust der MgO-C-Monticellit-Probe im Vergleich zur nebenphasenfreien Referenzprobe zeigt, führt Monticellit zu einer Steigerung der Gewichtsabnahme um 6,3 Prozentpunkte. Auch der Zusatz der Nebenphase Merwinit führt zu einer Zunahme der Gewichtsreduktion im Vergleich zur nebenphasenfreien Referenzprobe. Die Steigerung der Gewichtsabnahme liegt allerdings mit 2,2 Prozentpunkten deutlich unter dem Wert für die MgO-C-Monticellit-Probe.

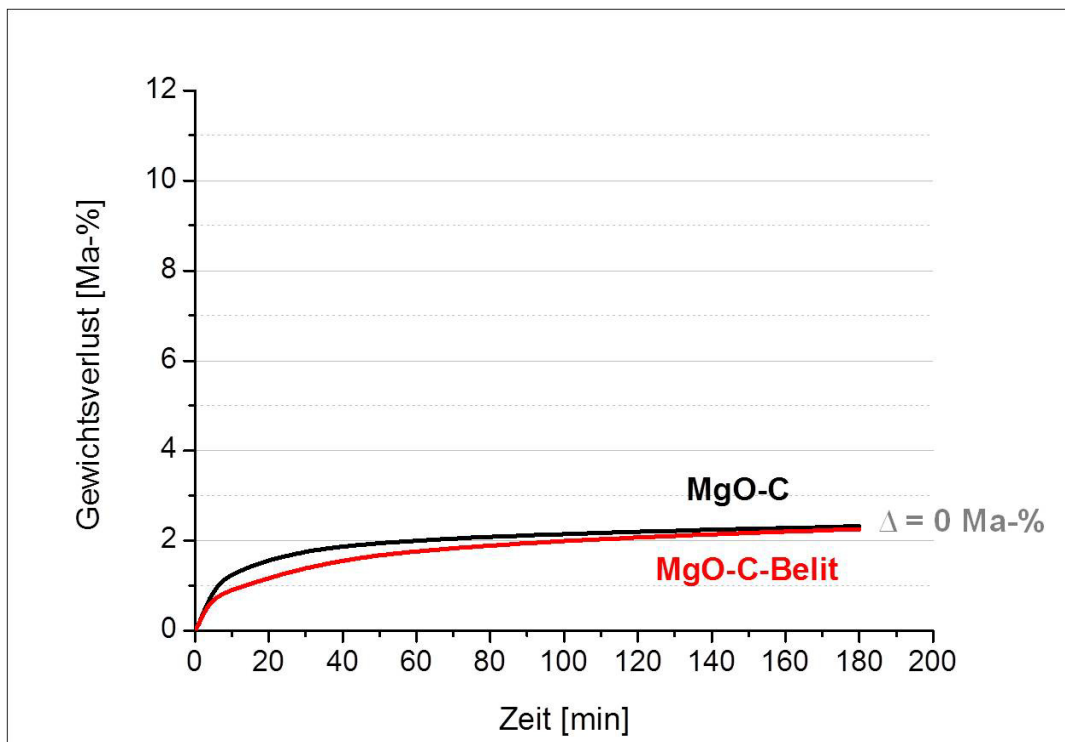


Abb. 13: Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Belit-Probe bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .

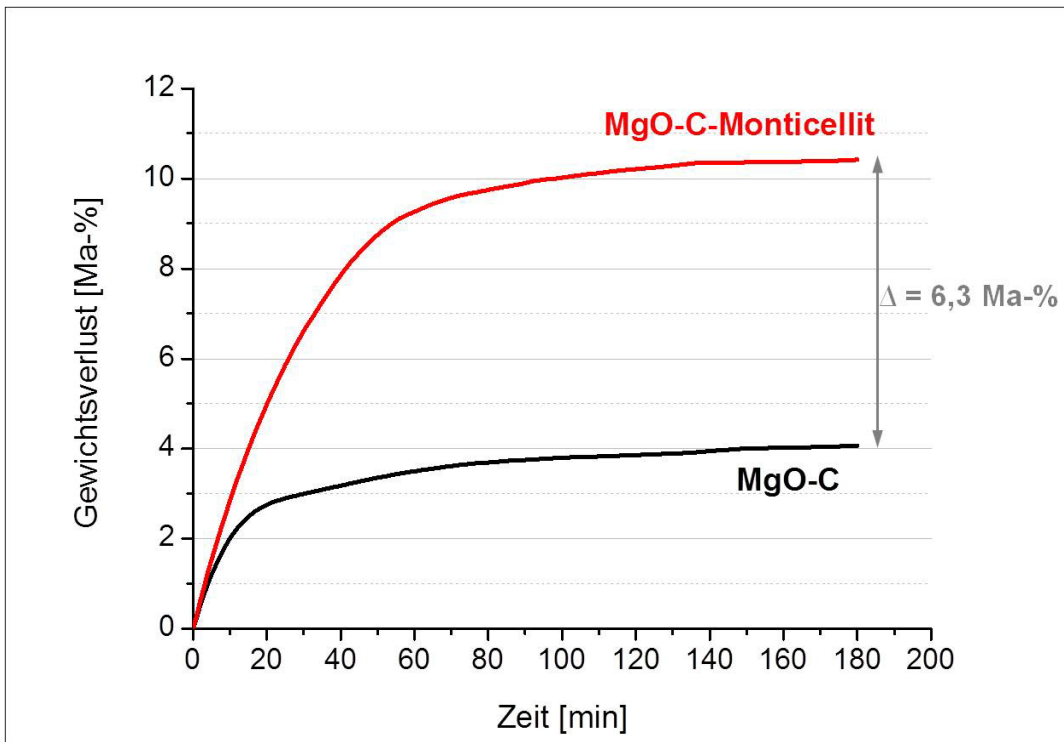


Abb. 14: Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Monticellit-Probe bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

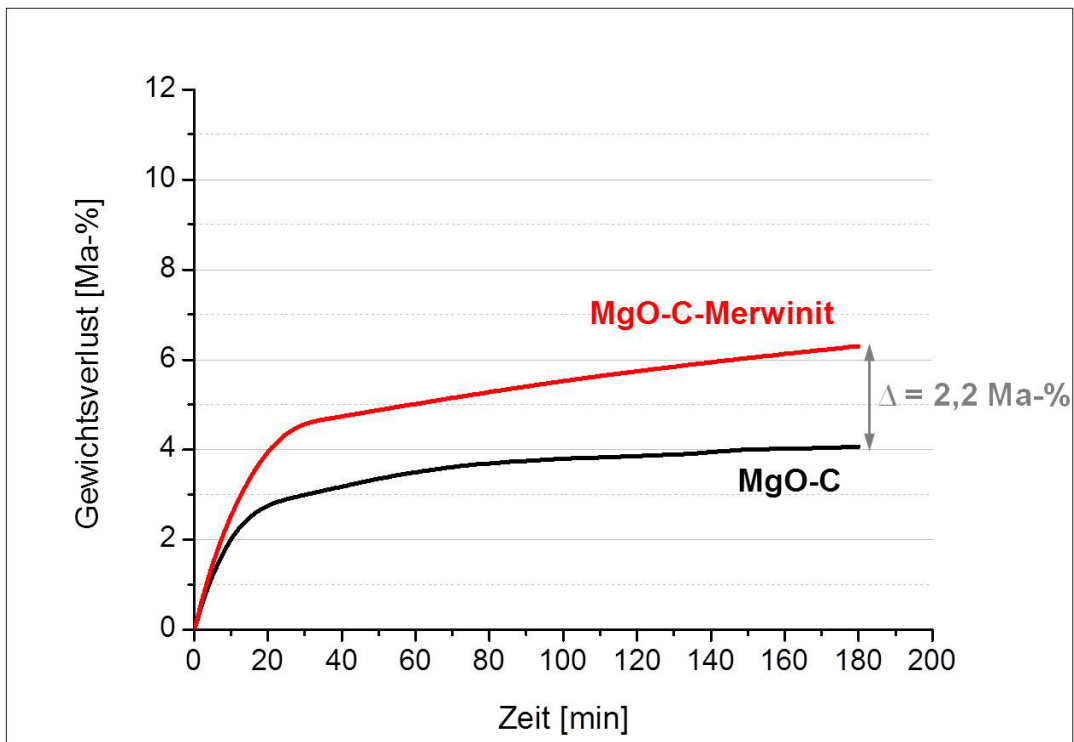


Abb. 15: Vergleich des Gewichtsverlusts der MgO-C- und MgO-C-Merwinit-Probe bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

Bei vergleichender Betrachtung der Kurvenverläufe für die zeitabhängigen Gewichtsverluste wird deutlich, dass die Unterschiede der Gesamtgewichtsverluste zwischen den verschiedenen MgO-C-Nebenphase-Proben und den zugehörigen MgO-C-Referenz-Proben hauptsächlich aus den unterschiedlichen Steigungen der Graphen zu Beginn der Messung, d.h. der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit resultieren.

Die Abbildungen Abb. 16 bis Abb. 21 zeigen die zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten der MgO-C-Nebenphase-Proben für die Nebenphasen Belit, Merwinite und Monticellit, jeweils im Vergleich zur nebenphasenfreien Referenzprobe. Bei allen untersuchten Proben- und Referenzmaterialien verlaufen die Graphen prinzipiell ähnlich und können in 2 Bereiche eingeteilt werden. Diese Einteilung gilt ebenso für die Kurven der Gewichtsverluste und ist beispielhaft in Abb. 22 abgebildet. Ausgehend von einer hohen Anfangsgeschwindigkeit erfolgt zunächst ein erster Bereich (Bereich 1) mit deutlicher Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch dieser Bereich kann nochmals untergliedert werden in einen anfänglichen Abschnitt mit starker, annähernd linearer Abnahme und einen folgenden Abschnitt mit einer vergleichsweise gemäßigten Abnahme. Da aber in beiden Fällen eine deutliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, sollen diese beiden Abschnitte zu Bereich 1 zusammengefasst werden. Nach einer gewissen Zeit wird ein zweiter Bereich (Bereich 2) mit konstantem Geschwindigkeitsniveau und somit linearem Verhalten erreicht.

Die Anfangs- und Endgeschwindigkeiten sind neben der graphischen Darstellung Tab. 14 zu entnehmen.

Der Zeitpunkt des Übergangs zwischen den beiden Bereichen wurde graphisch bestimmt. Dazu wurde die Regressionsgerade durch die Endreaktionsgeschwindigkeit (Messpunkte der Geschwindigkeiten in den letzten 20 Minuten) ermittelt und der Zeitpunkt bestimmt (siehe Abb. 16 bis Abb. 21,  $t_1$  bis  $t_6$ ), an dem die Messkurve von dem linearen Verhalten der Endreaktionsgeschwindigkeit abweicht.

Die in den Geschwindigkeitskurven der untersuchten Proben ermittelten Regressionsgeraden beschreiben den zeitabhängigen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit und weisen eine negative Steigung auf, die jedoch in allen Fällen so gering ist ( $\leq 9 \cdot 10^{-6} \text{ Ma}\cdot\%/\text{min}^2$ ), dass die Reaktionsgeschwindigkeit als konstant über die Zeit betrachtet werden kann. Die Steigungen der Endreaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Proben sind in Tab. 15 aufgeführt.

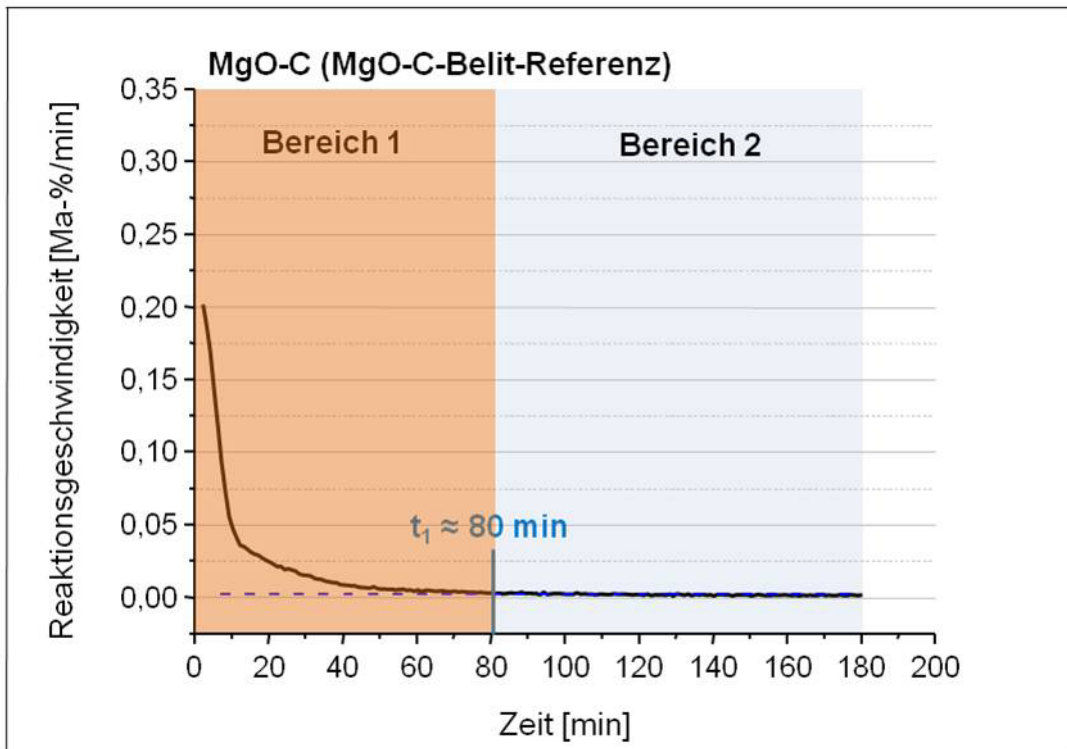


Abb. 16: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Belit-Probe.

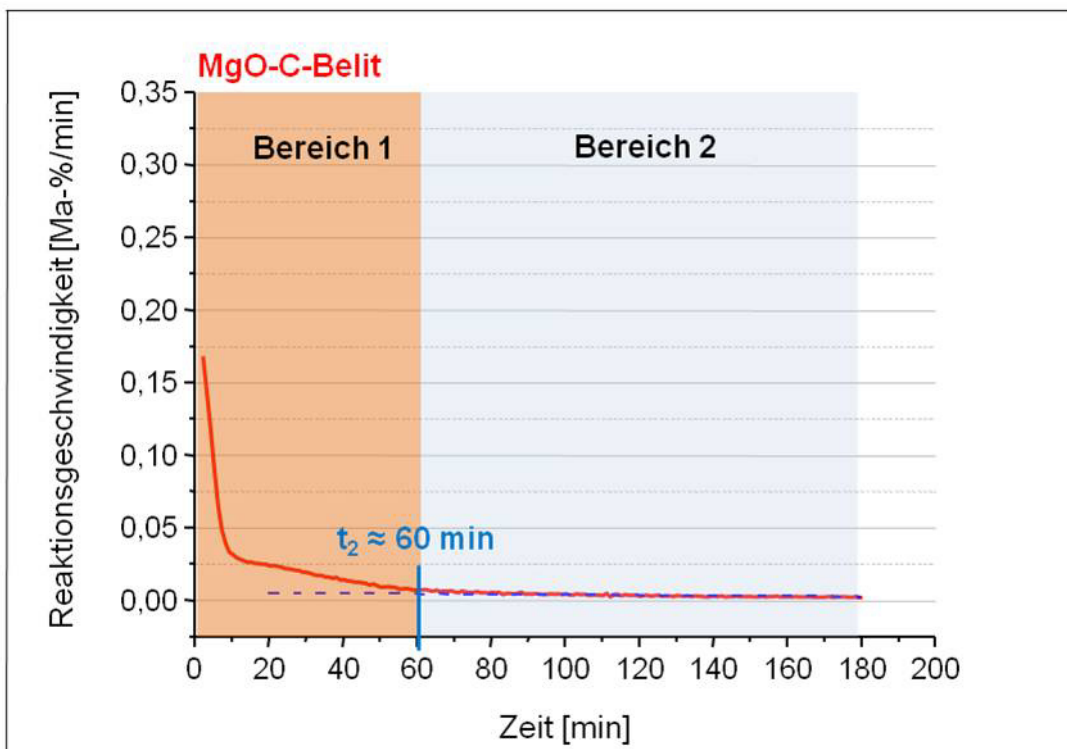


Abb. 17: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Belit-Probe.

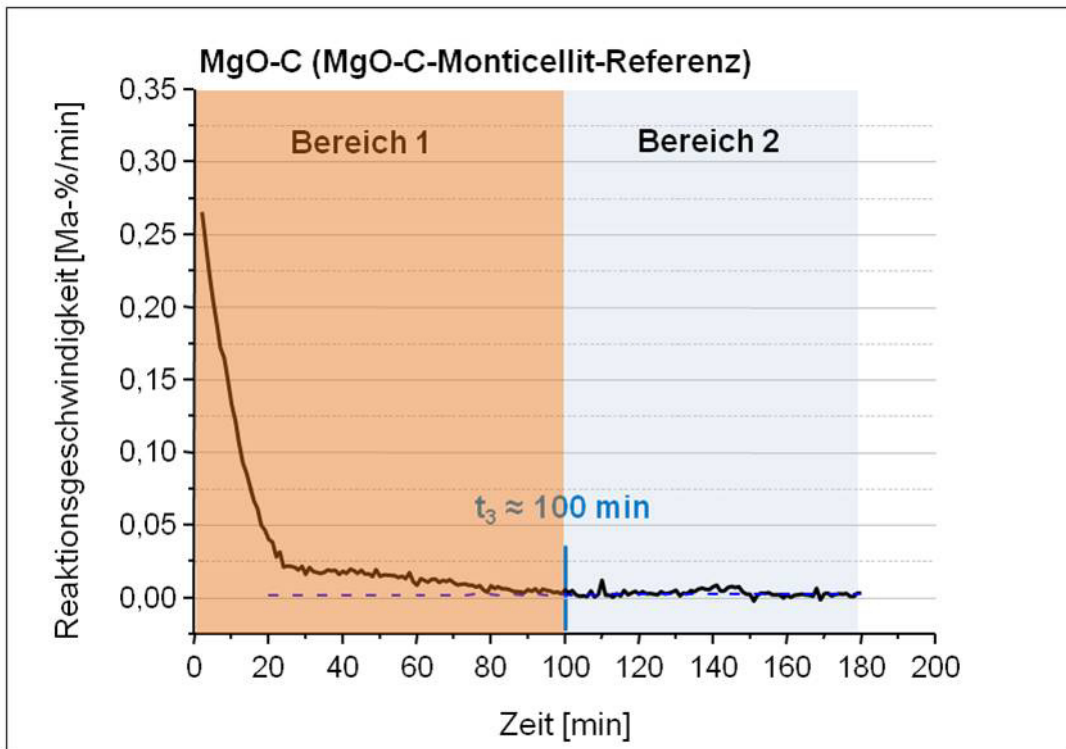


Abb. 18: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Monticellit-Probe.

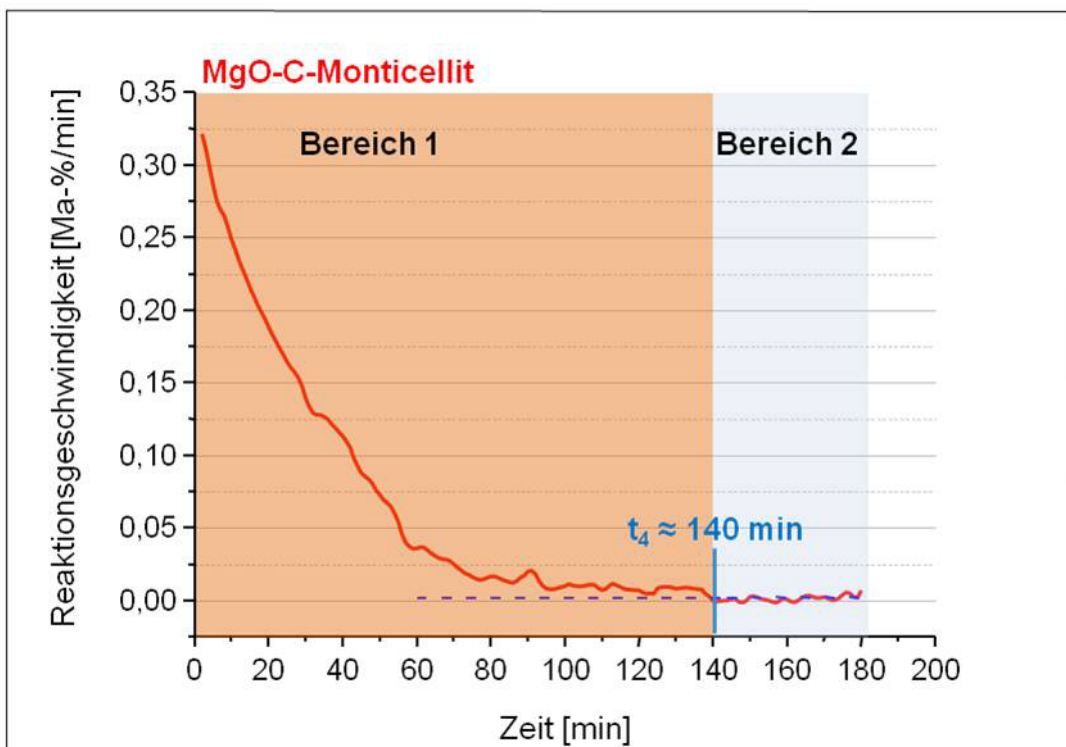


Abb. 19: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Monticellit-Probe.

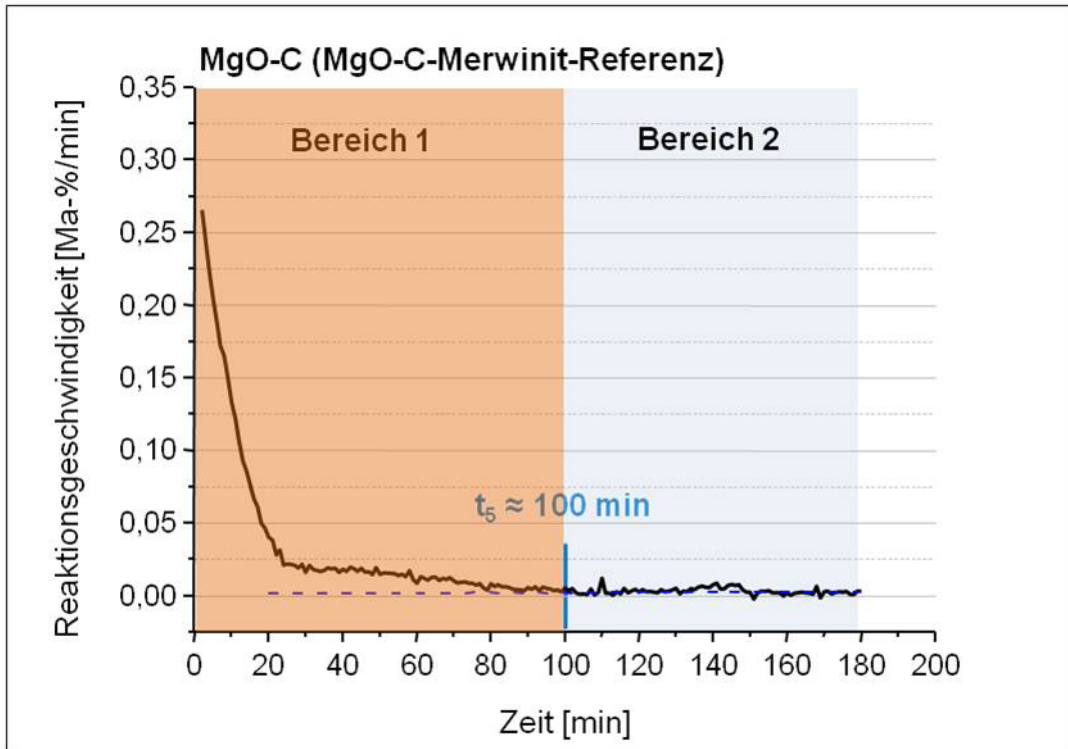


Abb. 20: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Probe als Referenz zur MgO-C-Merwinit-Probe.

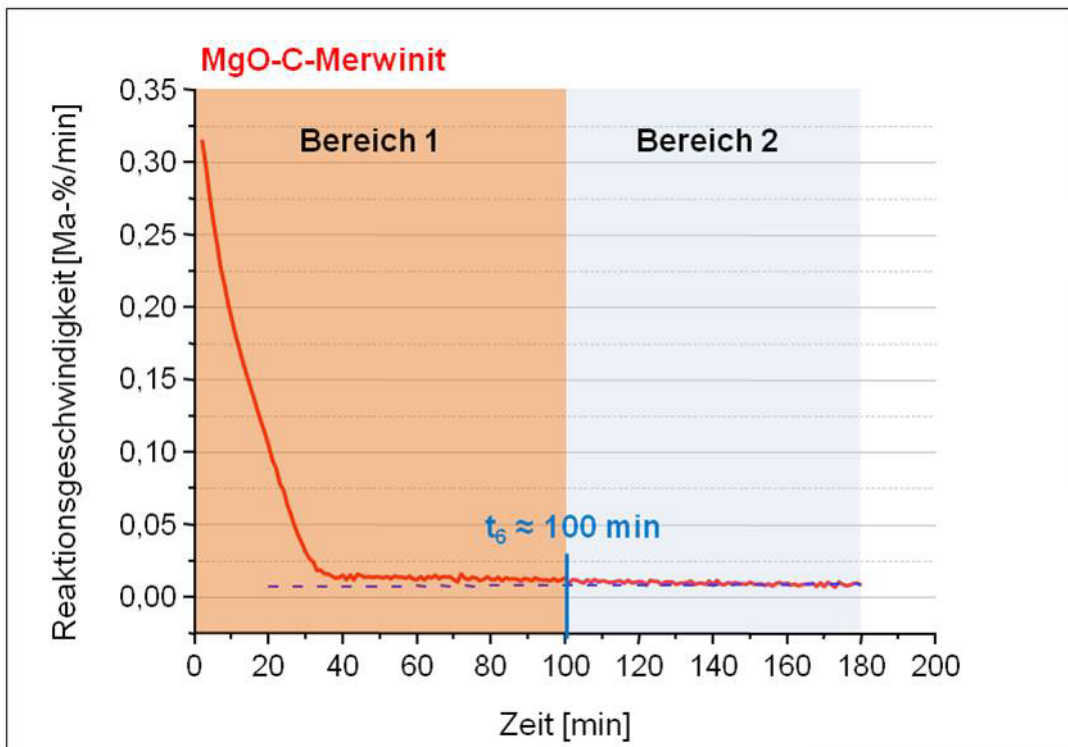


Abb. 21: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Merwinit-Probe.



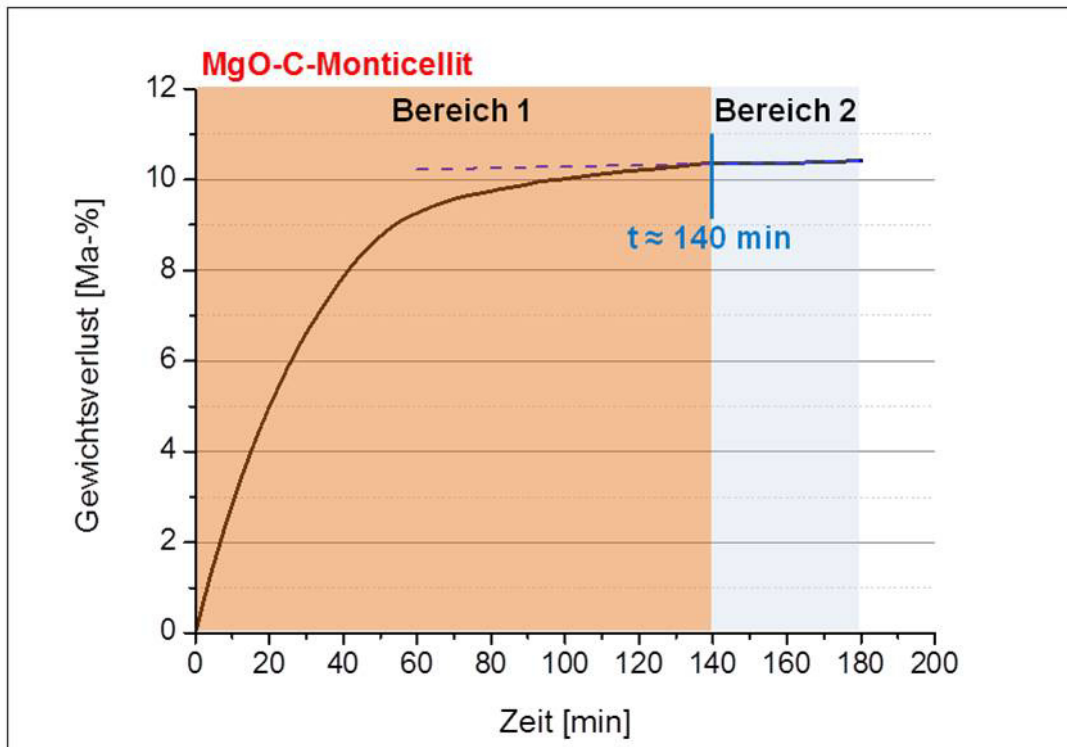


Abb. 22: Einteilung in Bereiche des Verlaufs des zeitabhängigen Gewichtsverlusts am Beispiel der MgO-C-Monticellit-Probe.

Tab. 14: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen MgO-C-Referenz-Proben und MgO-C-Nebenphase-Proben.

	MgO-C	MgO-C-Belit	MgO-C	MgO-C-Monticellit	MgO-C	MgO-C-Merwinit
Anfangsgeschwindigkeit [Ma-%/min]	0,20	0,17	0,27	0,32	0,27	0,32
Endgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Tab. 15: Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen MgO-C-Referenz-Proben und MgO-C-Nebenphase-Proben.

	MgO-C	MgO-C-Belit	MgO-C	MgO-C-Monticellit	MgO-C	MgO-C-Merwinit
Steigung Endgeschwindigkeit [Ma-%/min <sup>2</sup> ]	$-2 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-6}$	$-7 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-6}$	$-9 \cdot 10^{-6}$

Bei Betrachtung der Graphen in Abb. 16 bis Abb. 21 wird des Weiteren deutlich, dass die Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen MgO-C-Nebenphase-Proben und ihrer jeweiligen Referenz hauptsächlich in Bereich 1 liegen. Bei Zusatz von Belit verläuft die carbothermische Reduktion von Beginn an langsamer als bei der MgO-C-Referenzprobe (vgl. Abb. 16 und Abb. 17, Tab. 14). Der Zeitpunkt des Übergangs von Bereich 1 mit abfallender Reaktionsgeschwindigkeit zu Bereich 2 mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt mit  $t_2 \approx 60$  min (siehe Abb. 17) etwas früher bei der Referenzprobe, die erst bei  $t \approx 80$  min zu einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit übergeht (siehe Abb. 16).

Bei Zusatz von Monticellit hingegen wird von Beginn an eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als bei der MgO-C-Referenz-Probe erreicht (vgl. Abb. 18 und Abb. 19, Tab. 14). Die typische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 1 erfolgt verzögert im Vergleich zur Referenzprobe (vgl.  $t_3$  und  $t_4$ ).

Bei der MgO-C-Merwinit-Probe wird dagegen zwar ebenfalls eine höhere Anfangsgeschwindigkeit als bei der MgO-C-Referenz-Probe ermittelt (vgl. Abb. 20 und Abb. 21, Tab. 14). Der Übergang von Bereich 1 zu Bereich 2 erfolgt hier mit  $t_6 \approx 100$  min (siehe Abb. 21) jedoch zum gleichen Zeitpunkt wie bei der Referenz-Probe (siehe Abb. 20  $t_5$ ). Bei längerer Reaktionsdauer erreichen die Reaktionsgeschwindigkeiten in Bereich 2 bei allen Proben nahezu identische Werte im Bereich von  $10^{-3}$  Ma-%/min (siehe Tab. 14).

Abb. 23 zeigt die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit anhand eines Arrhenius-Plots für die drei unterschiedlichen MgO-C-Nebenphase-Proben im Vergleich zur nebenphasenfreien Referenz-Probe für den Temperaturbereich von  $1400 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$ . Für die Darstellung des Arrhenius-Plots wurden ausschließlich die ersten  $t = 20$  min in der Anfangsphase der thermogravimetrischen Messung betrachtet, in denen die zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten aller Proben annähernd lineares Verhalten aufweisen. Aus dem Quotient aus der Steigung der Graphen in Abb. 23 und der allgemeinen Gaskonstante wurde die Brutto-Aktivierungsenergie für die carbothermische Reduktion der drei MgO-C-Nebenphase-Proben sowie der nebenphasenfreien Referenzprobe berechnet.

Die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit im hier untersuchten Reaktionssystem gibt die Geschwindigkeit des Gewichtsverlusts wieder und somit die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Diese setzt sich aus der Summe aller Reaktionen zusammen, wie z.B. der carbothermischen Reduktion von MgO (1) sowie möglicher Reaktionen der Nebenphasen, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen. Daher soll die hier ermittelte Brutto-Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit der gesamten Brutto-Reaktion beschreiben, die aus mehreren Reaktionsschritten besteht und nicht die Energiebarriere für eine einzelne Netto-Reaktion.

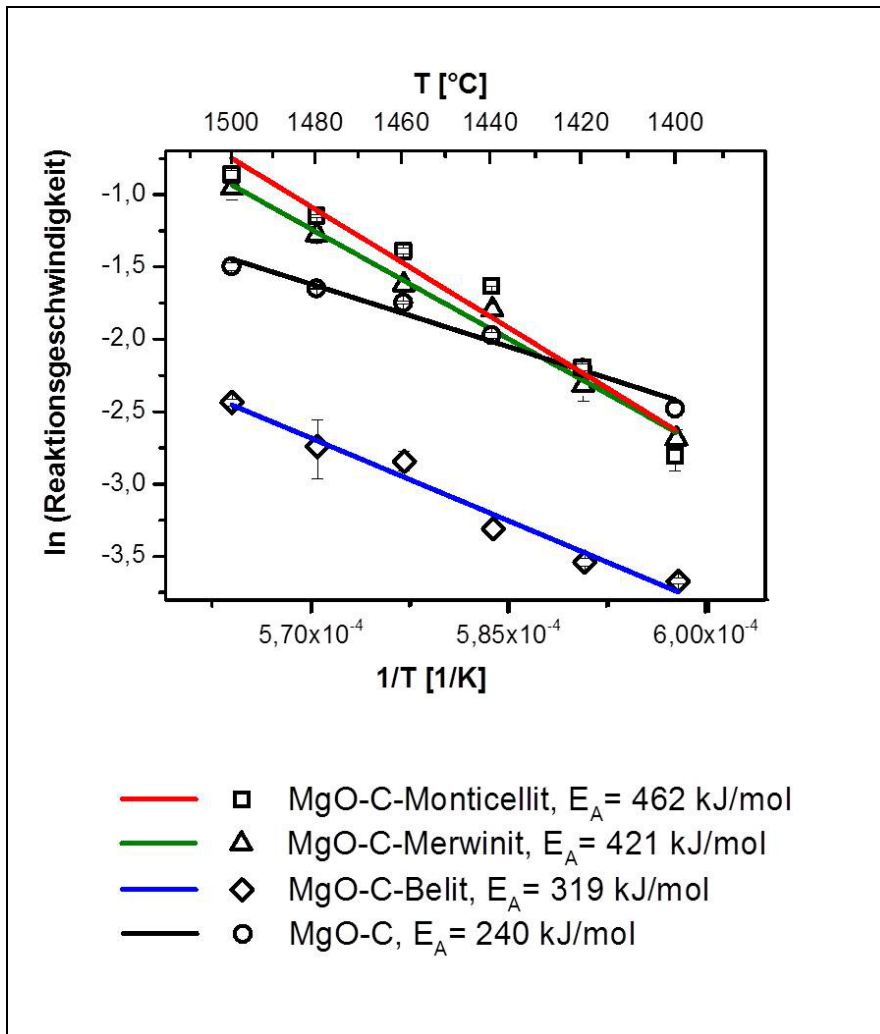


Abb. 23: Arrhenius-Plots für MgO-C und MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffe.

Mit einem Wert von  $E_A = 240$  kJ/mol ist die Brutto-Aktivierungsenergie für die nebenphasenfreie Referenz-Probe am niedrigsten. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur [28]; [30]; [41]; [42] ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie. Für die MgO-C-Belit-Probe wurde eine etwas höhere Brutto-Aktivierungsenergie von  $E_A = 319$  kJ/mol bestimmt. Für die beiden Proben mit ternären Nebenphasen wurden ähnliche Werte von  $E_A = 421$  kJ/mol für MgO-C-Merwinit und  $E_A = 462$  kJ/mol für MgO-C-Monticellit ermittelt.

#### 4.1.4 Gravimetrische Untersuchungen am System MgO-C-Nebenphase im Vakuumofen

Abb. 24 zeigt die Gewichtsverluste der MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffe und der reinen MgO-C-Probe nach der Temperaturbehandlung für  $t = 60$  min bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$ , jeweils unter Normaldruck und im Vakuum ( $p = 2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar). Generell liegt der Gewichtsverlust der Proben bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  höher als bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

Außerdem zeigen alle Proben bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und Normaldruck trotz der geringeren Versuchsdauer von  $t = 60$  min einen höheren Gewichtsverlust als in den TG-Messungen mit einer Versuchsdauer von  $t = 180$  min ( $T$  und  $p$  gleich, vgl. Abb. 13 bis Abb. 15 und Abb. 24 a).

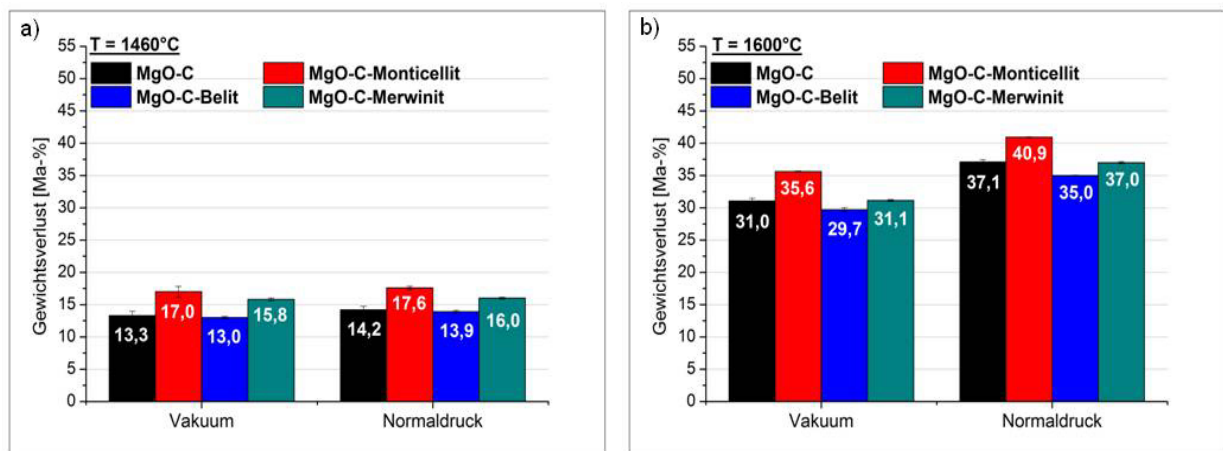


Abb. 24: Gewichtsverlust von MgO-C- und MgO-C-Nebenphase-Modellwerkstoffen bei a)  $T = 1460^\circ\text{C}$  und b)  $T = 1600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck (Ar-Atmosphäre).

Trotzdem ist eine Vergleichbarkeit der TG-Messungen in der Thermowaage mit den hier erzielten Ergebnissen im Vakuumofen gegeben. Sowohl die Versuche bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  im Vakuumofen liefern den thermogravimetrischen Untersuchungen ähnliche Resultate, was das Verhältnis der Gewichtsverluste der Proben untereinander betrifft: Die MgO-C-Monticellit-Probe weist in allen Versuchen den höchsten Gewichtsverlust auf. Die Belit-C-Probe ergibt einen der reinen MgO-C-Probe ähnlichen bzw. leicht geringeren Gewichtsverlust (vgl. Abb. 13 bis Abb. 15 und Abb. 24).

Der Einfluss des Merwinit auf den Gewichtsverlust differiert in Abhängigkeit von der Temperatur. Während die MgO-C-Merwinit-Probe bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  einen höheren Gewichtsverlust als die nebenphasenfreie MgO-C-Referenzprobe analog den thermogravimetrischen Messungen mittels Thermowaage aufweist, zeigt sie bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  eine ähnliche oder sogar leicht geringere Gewichtsabnahme.

Der Umgebungsdruck spielt für die Wirkung der Nebenphasen auf den Gewichtsverlust keine Rolle. Zwar ändert sich je nach Umgebungsdruck der Gesamtgewichtsverlust in geringem Umfang – im Fall der Modellwerkstoffe ist der Gewichtsverlust im Vakuum geringer als bei

Normaldruck– das Verhältnis der Gewichtsverluste in Abhängigkeit von den Nebenphasen ändert sich jedoch nicht signifikant, wie aus Tab. 16 ersichtlich wird.

Tab. 16: Verhältnis der Gewichtsverluste der MgO-C-Nebenphase-Proben zur nebenphasenfreien MgO-C-Referenz in Abhängigkeit des Druckes bei T = 1460°C und T = 1600°C.

	T = 1460°C		T = 1600°C	
	Vakuum	Normaldruck	Vakuum	Normaldruck
$\Delta m \text{ MgO-C-Monticellit} : \Delta m \text{ MgO-C}$	1,28	1,24	1,15	1,1
$\Delta m \text{ MgO-C-Merwinit} : \Delta m \text{ MgO-C}$	1,19	1,13	1,00	1,00
$\Delta m \text{ MgO-C-Belit} : \Delta m \text{ MgO-C}$	0,98	0,98	0,96	0,94

#### 4.1.5 Gefügeuntersuchungen an den Systemen MgO-C und MgO-C-Nebenphase

Die mikroskopischen Analysen wurden an Anschliffen der Proben nach den Temperaturbehandlungen bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, um insbesondere Hinweise auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus bei nebenphasenhaltigen MgO-C-Proben im Vergleich zur nebenphasenfreien Referenz zu erhalten.

Die Gefüge unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild ausschließlich in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur, nicht aber in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck. Daher können die nachfolgend aufgeführten Gefügebildungen als repräsentativ für die sowohl im Vakuum als auch unter Normaldruck untersuchten Proben eingestuft werden.

Abb. 25 zeigt die Gefüge der MgO-C-Nebenphasen-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . In Tab. 17 sind beispielhaft je zwei EDX-Analysen der Nebenphasen in den MgO-C-Nebenphase-Proben wiedergegeben, die an unterschiedlichen Stellen im Gefüge aufgenommen wurden.

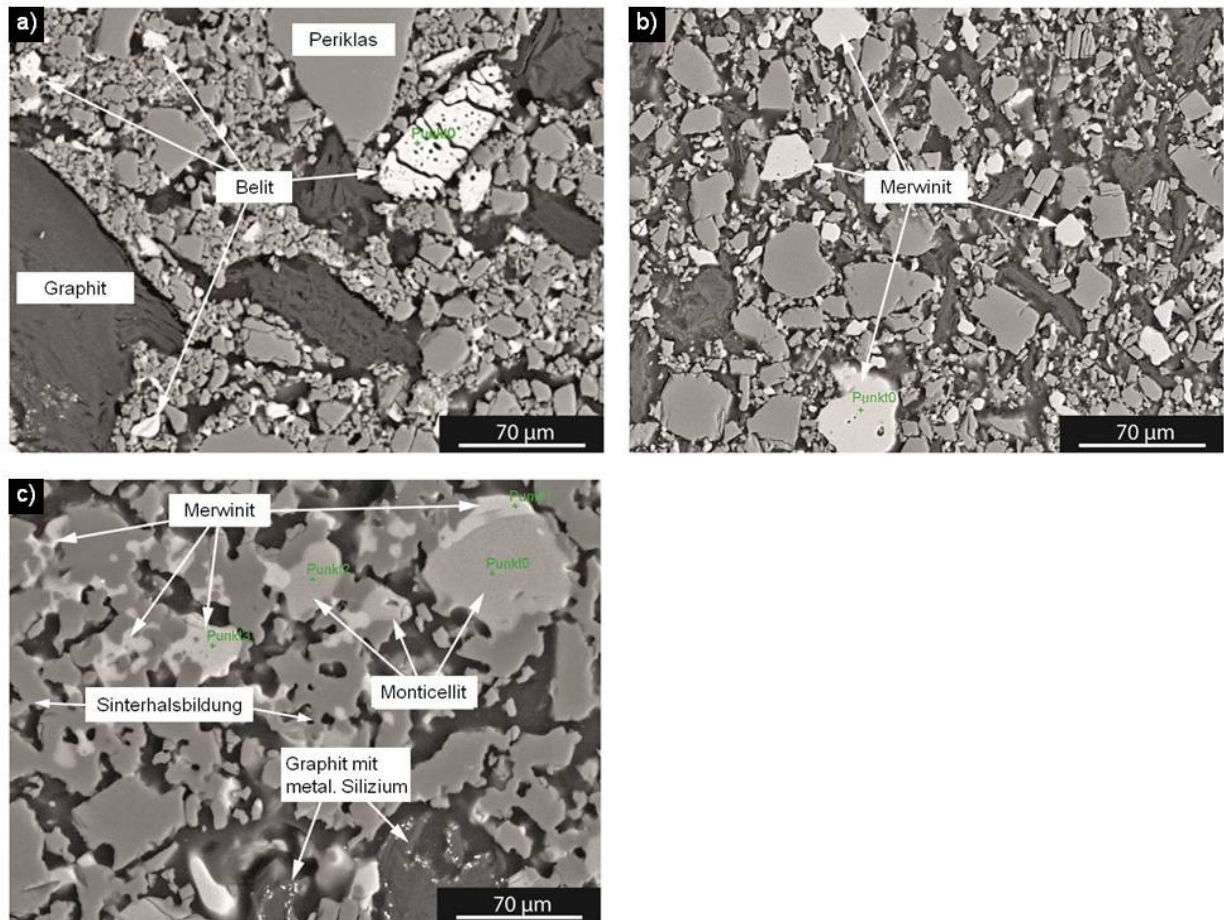


Abb. 25: Gefüge der MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ; a) MgO-C-Belit; b) MgO-C-Merwinit; c) MgO-C-Monticellit. (x500)

Im Gefüge von MgO-C-Belit (Abb. 25 a) sind neben den schon im Ausgangszustand vorhandenen Phasen Belit, Periklas und Graphit keine weiteren Mineralphasen nachweisbar, was anhand der EDX-Analysen in Tab. 17 belegt werden kann.

Im MgO-C-Merwinit-Gefüge (Abb. 25 b) sind trotz des signifikant höheren Gewichtsverlustes dieser Probe im Vergleich zur MgO-C-Belit-Probe und zur nebenphasenfreien Referenzprobe ebenfalls weder neu gebildete Mineralphasen, noch eine Veränderung der Morphologie der Merwinit-Phase nachweisbar.

Eine zusätzliche Untersuchung des Phasenbestands der MgO-C-Merwinit-Probe nach der Temperaturbehandlung mittels XRD zeigt keinerlei Spuren an Monticellit, welche allerdings in der Ausgangsprobe vor der Temperaturbehandlung nachweisbar waren (siehe Abb. 26). Im Gefüge der MgO-C-Monticellit-Probe (Abb. 25 c) hat sich Merwinit als neue Mineralphase gebildet, was anhand der EDX-Analysen (siehe Tab. 17) belegt werden kann. Weiterhin ist hier eine veränderte Morphologie der Nebenphasen- wie auch der MgO-Körner erkennbar. Während die Körner in der MgO-C-Belit- und MgO-C-Merwinit-Probe kantig und deutlich separiert voneinander vorliegen, sind die Körner in der MgO-C-Monticellit-Probe nach der Temperaturbehandlung abgerundet und durch Sinterhalse miteinander verbunden. Zusätzlich bilden sich hier an den Rändern der Graphitkörner sowohl SiC(s) (gräulicher Schleier am Rand von Graphit) als auch Einlagerungen von metallischen Phasen (hell reflektierende Punkte), die überwiegend Silizium und geringere Anteile an Eisen, welches in Spuren als Eisenoxidverunreinigung in der Magnesia vorliegt, enthalten.

Tab. 17: Ergebnisse der EDX-Analysen der Nebenphasen in den MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  (alle Angaben in [Ma.-%]).

<i>Probe</i>		<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>
<b>MgO-C-Belit</b>	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	1	32	67
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	1	31	68
<b>MgO-C-Merwinit</b>	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	11	34	55
	<b>Messpunkt 2 (Merwinit)</b>	11	35	54
<b>MgO-C-Monticellit</b>	<b>Messpunkt 1 (Monticellit)</b>	25	38	37
	<b>Messpunkt 2 (Monticellit)</b>	27	37	36
	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	12	35	53
	<b>Messpunkt 2 (Merwinit)</b>	12	36	52

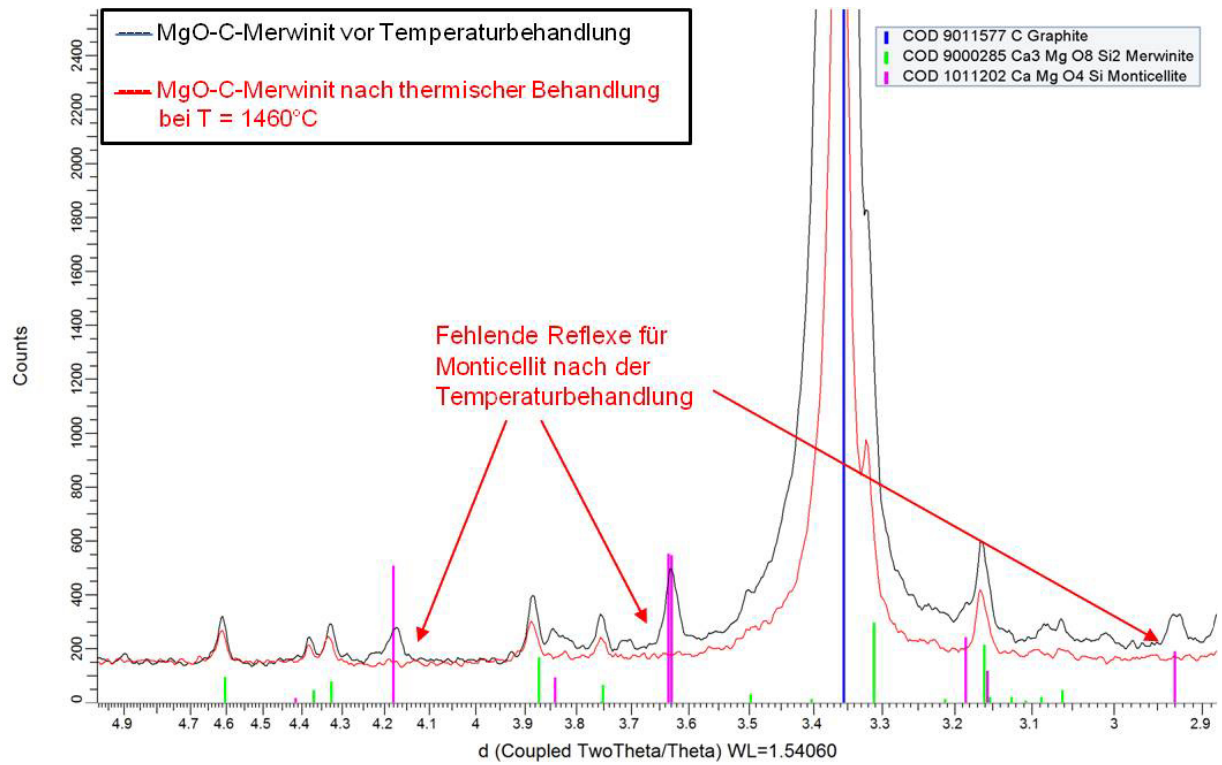


Abb. 26: Detail der Röntgenbeugung-Diffraktogramme der MgO-C-Merwinite-Probe vor (rot) und nach (schwarz) der thermischen Behandlung bei T = 1460°C.



Abb. 27 zeigt die Gefüge der MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ . In Tab. 18 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen der in den MgO-C-Nebenphase-Proben enthaltenen Nebenphasen beispielhaft dargestellt.

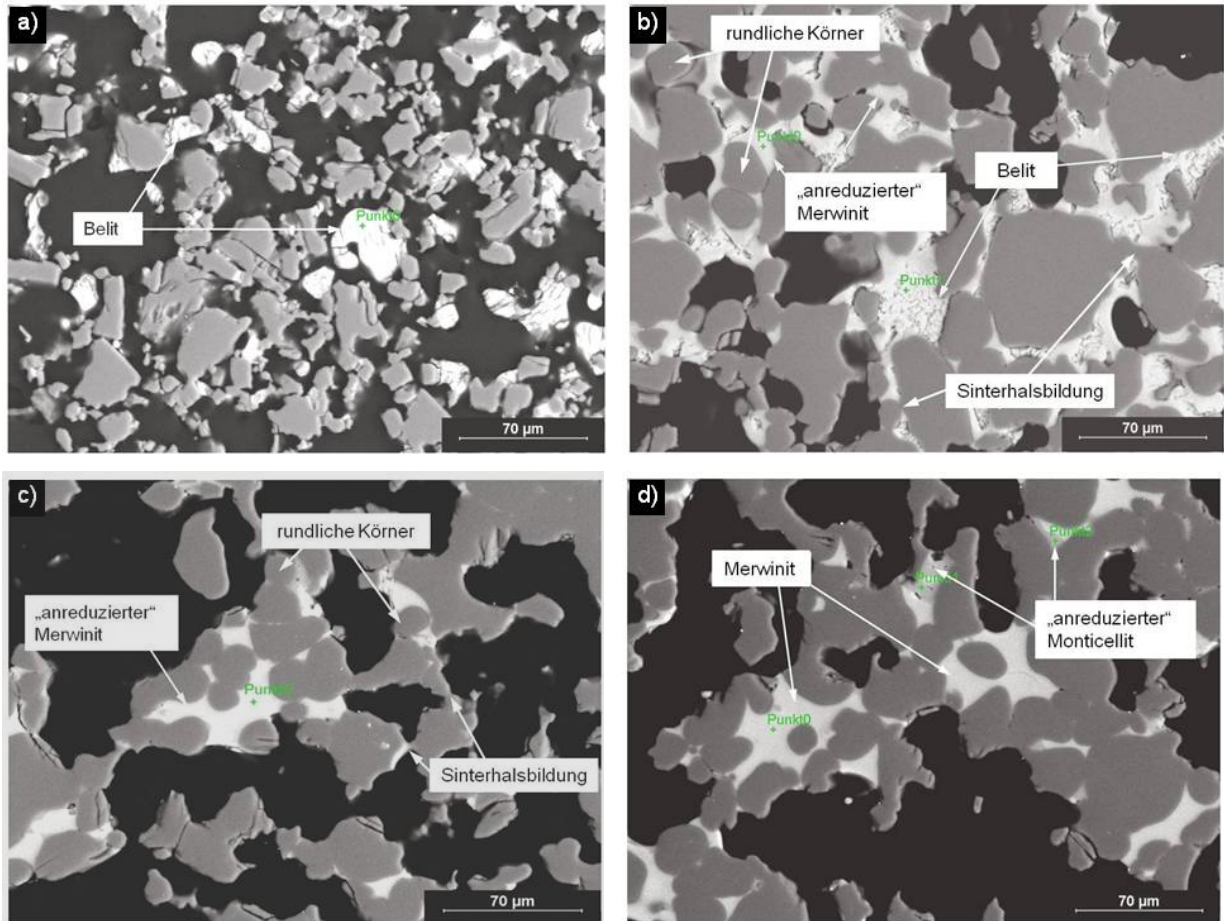


Abb. 27: Gefüge der MgO-C-Nebenphase-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $1600^{\circ}\text{C}$ ; a) MgO-C-Belit; b) MgO-C-Merwinit; c) und d) MgO-C-Monticellit. (x500)

Auch nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  sind im Gefüge der MgO-C-Belit-Probe keine neu gebildeten Mineralphasen nachweisbar (siehe Abb. 27 a; Tab. 18).

Das Gefüge von MgO-C-Merwinit (Abb. 27 b) allerdings unterscheidet sich deutlich vom Gefüge nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . Die Körner wirken rundlich und zum Teil durch Sinterhalse miteinander verbunden. Dazwischen liegt die Nebenphase, die sich jetzt in ihrer Zusammensetzung verändert hat. Die in Tab. 18 beispielhaft aufgezeigten Ergebnisse der EDX-Analysen zeigen, dass sich zum einen Belit als neue Mineralphase gebildet hat. Des Weiteren finden sich Bereiche, in denen die Zusammensetzung noch in etwa der des Merwinit entspricht, allerdings deutlich an MgO und  $\text{SiO}_2$  verarmt ist. In Tab. 18 sind die Zusammensetzungen dieses „anreduzierten“ Merwinit beispielhaft aufgezeigt.

In der MgO-C-Monticellit-Probe (Abb. 27 c und d) hat sich analog der Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  Merwinit gebildet. Anders jedoch als bei der  $1460^{\circ}\text{C}$ -Probe tritt nun hier dieses Mineral eher selten auf, wohingegen hauptsächlich Phasen vorlie-

gen, deren Zusammensetzungen keiner bestimmten Mineralphase zuzuordnen sind. Wie in der MgO-Merwinit-C-Probe entspricht die Zusammensetzung in manchen Bereichen in etwa der des Merwinit, allerdings mit einem Defizit an MgO und SiO<sub>2</sub> („anreduzierter“ Merwinit, siehe Abb. 27 c; Tab. 18). Desweiteren treten Bereiche - wenn auch in sehr geringem Umfang - auf, in denen die Zusammensetzung noch mehr der des Monticellits entspricht („anreduzierter“ Monticellit, siehe Abb. 27 d); Tab. 18 ), aber auch mit einem für die stöchiometrische Zusammensetzung des Monticellits zu geringen Gehalt besonders an MgO. Ebenfalls Analog der MgO-C-Merwinit-Probe wirken die Körner rundlich und durch Sinterhältnisse miteinander verbunden (siehe Abb. 27 c).

Tab. 18: Ergebnisse der EDX-Analysen der in den MgO-Nebenphase-Proben enthaltenen Nebenphasen nach der Temperaturbehandlung bei T = 1600°C (alle Angaben in [Ma.-%]).

<b>Probe</b>		<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>
<b>MgO-C-Belit</b>	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	1	33	66
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	1	36	63
<b>MgO-C-Merwinit</b>	<b>Messpunkt 1 („anreduzierter“ Merwinit)</b>	3	31	66
	<b>Messpunkt 2 („anreduzierter“ Merwinit)</b>	6	32	62
	<b>Messpunkt 1 (Belit)</b>	1	34	65
	<b>Messpunkt 2 (Belit)</b>	1	35	64
<b>MgO-C-Monticellit</b>	<b>Messpunkt 1 („anreduzierter“ Merwinit)</b>	8	30	62
	<b>Messpunkt 2 („anreduzierter“ Merwinit)</b>	7	33	60
	<b>Messpunkt 1 („anreduzierter Monticellit)</b>	22	40	38
	<b>Messpunkt 1 (Merwinit)</b>	13	38	49

#### 4.1.6 Gravimetrische Untersuchungen am realen Steingefüge im Vakuumofen

Abb. 28 zeigt den Gewichtsverlust der Magnesiakohlenstoffsteinsorten mit **Mag 1** (Gewichtsverhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,67$ ) und **Mag 3** (Gewichtsverhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,25$ ) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Diese Untersuchungen dienen der Bestimmung des Einflusses der Nebenphasen auf den Gewichtsverlust im realen Steingefüge.

Entsprechend ihres  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses enthält **Mag 1** vorwiegend die Nebenphasenminerale Merwinit und Belit, **Mag 3** Monticellit und Merwinit.

Bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  ist weder bei Normaldruck noch bei Vakuum ein relevanter Unterschied im Gewichtsverlust zwischen den Steinen mit den verschiedenen Magnesiaqualitäten festzustellen (vgl. Abb. 28).

Bei einer Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$  ist bei Normaldruck ebenfalls kein Unterschied zwischen den Steinsorten zu erkennen. Im Vakuum hingegen weist der Magnesiakohlenstoffstein mit **Mag 3** (geringeres Gewichtsverhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,25$ ) einen deutlich höheren Gewichtsverlust auf als der Stein mit **Mag 1** (höheres Gewichtsverhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,67$ ).

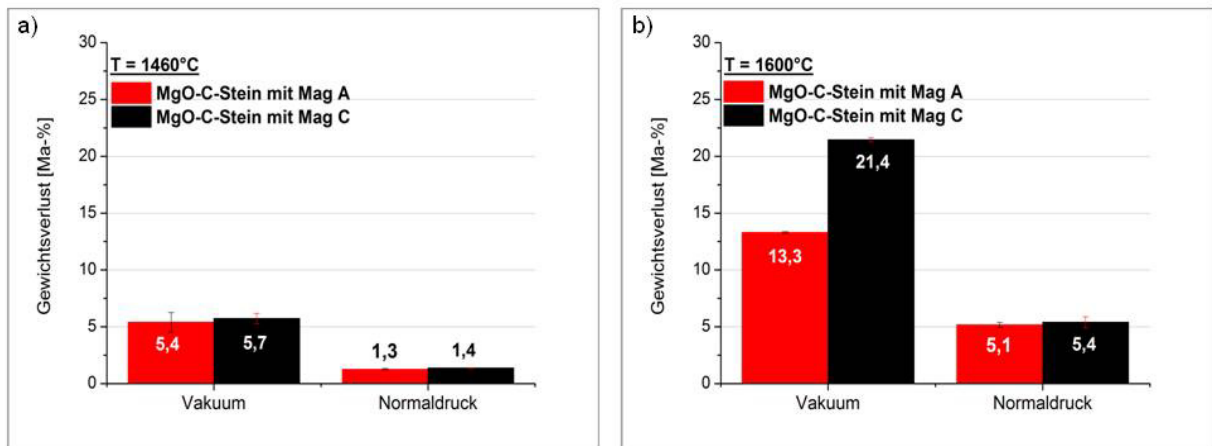


Abb. 28: Vergleich des Gewichtsverlusts von Magnesiakohlenstoffsteinen mit **Mag 1** (Gewichtsverhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,67$ ) und **Mag 3** (Gewichtsverhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,25$ ) in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes bei a)  $T = 1460^\circ\text{C}$  und b)  $T = 1600^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.8 Thermodynamische Berechnungen

Grundansatz der thermodynamischen Berechnungen war, mögliche Reaktionen der verschiedenen Nebenphasen mit Kohlenstoff zu simulieren und die daraus entstehenden Reaktionsprodukte zu bestimmen. So sollten Aussagen über die Reaktionen der Nebenphasen im Gefüge getroffen werden und die mittels praktischer Versuche erzielten Ergebnisse bewertet werden.

Tab. 19 und Tab. 20 zeigen die berechneten Gleichgewichtspartialdrücke von Ca(g), SiO(g) und Mg(g) über den reinen Nebenphasen und MgO bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 1600^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den Gleichgewichtspartialdrücken (einschließlich CO) über den Systemen Nebenphase-C bzw. MgO-C. Die Berechnungen erfolgten im Equilib-Modul des Simulationsprogrammes FactSage [1]. Dazu wurden ausschließlich die Edukte zu je  $n = 1$  mol festgelegt. Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem Anstieg des Partialdrucks von CO(g) auch ein Anstieg der Gleichgewichtspartialdrücke von Ca(g), SiO(g) und Mg(g) durch Anwesenheit von Kohlenstoff sowohl über den Nebenphasen als auch über MgO zu erwarten ist.

Tab. 19: Gleichgewichtspartialdrücke von Ca(g), SiO(g), Mg(g) und CO(g) für die reinen Nebenphasen- und Nebenphase-C-Systeme bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

	Ca(g) [atm]	SiO(g) [atm]	Mg(g) [atm]	CO(g) [atm]
<b>Belit</b>	$7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$		
<b>Belit-C</b>	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$4 \cdot 10^{-3}$
<b>Monticellit</b>	$3 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	
<b>Monticellit-C</b>	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$
<b>Merwinit</b>	$1 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	
<b>Merwinit-C</b>	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
<b>MgO</b>	-	-	$4 \cdot 10^{-7}$	
<b>MgO-C</b>	-	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Tab. 20: Gleichgewichtspartialdrücke von Ca(g), SiO(g), Mg(g) und CO(g) für die reinen Nebenphasen- und Nebenphase-C-Systeme bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ .

	Ca(g) [atm]	SiO(g) [atm]	Mg(g) [atm]	CO(g) [atm]
<b>Belit</b>	$5 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$		
<b>Belit-C</b>	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$3 \cdot 10^{-2}$
<b>Monticellit</b>	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	
<b>Monticellit-C</b>	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$
<b>Merwinit</b>	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	
<b>Merwinit-C</b>	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
<b>MgO</b>	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$	
<b>MgO-C</b>	-	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$

*Temperaturabhängige Gleichgewichtsberechnungen im System Monticellit-C  
(Monticellit =  $\text{CaMgSiO}_4 = \text{CMS}$ )*

Die Festlegung der Ausgangsstoffmengen für die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen der festen Phasen erfolgte anhand vorheriger Überlegungen zur möglichen Reaktion der Nebenphasen. Da bereits anhand der mikroskopischen Analysen der MgO-C-Monticellit-Proben Merwinit als Produkt nach der Temperaturbehandlung identifiziert wurde (siehe Abb. 25 c), dieser aber bei gleicher Stoffmenge mehr  $\text{SiO}_2$  und CaO ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) als Monticellit (CMS) enthält, wurden die Gleichgewichtsberechnungen im System Monticellit-C mit je  $n = 3$  mol Monticellit und Kohlenstoff durchgeführt.

Die Abbildungen Abb. 29 bis Abb. 31 zeigen die festen (+Schmelze) und gasförmigen Phasen im Gleichgewicht für Monticellit und Kohlenstoff im Temperaturbereich zwischen  $1000 \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$ . Bereits ab  $T = 1000^\circ\text{C}$  bilden sich Gase, allerdings in sehr geringen Mengen ( $n_{\text{CO}} \approx 10^{-5}$  mol,  $n_{\text{Mg}} \approx 10^{-6}$  mol;  $n_{\text{SiO}} \approx 10^{-7}$  mol). Bei  $T = 1284^\circ\text{C}$  wird Monticellit instabil und zersetzt sich zu Merwinit ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{C}_3\text{MS}_2$ ) und Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{M}_2\text{S}$ ). Bei einer Temperatur von  $T = 1466^\circ\text{C}$  gehen Merwinit und Forsterit neben der Bildung einer geringen Menge  $\text{MgO}(\text{s})$  und  $\text{SiC}(\text{s})$  vollständig in Schmelze über.

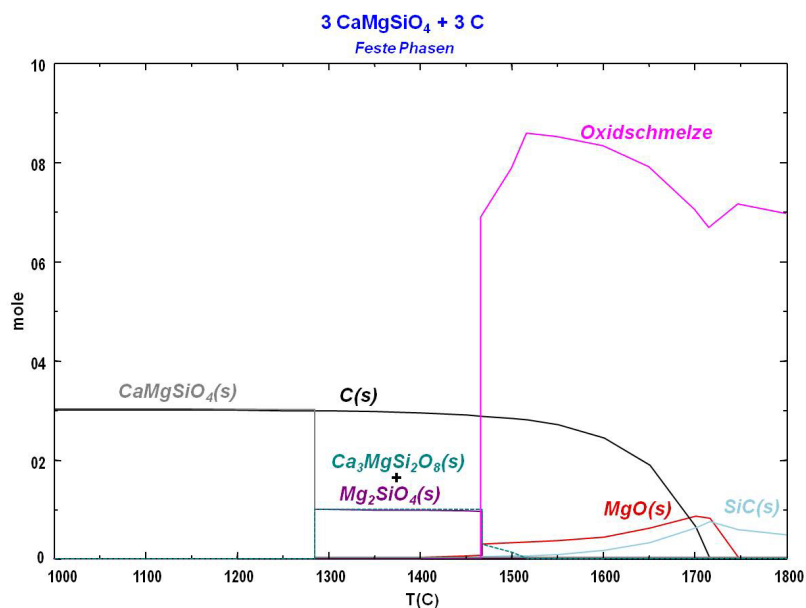


Abb. 29: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei genauerer Betrachtung der festen Phasen (Abb. 30) ist zu erkennen, dass die Anteile an Forsterit sowie an Kohlenstoff bereits ab  $T = 1300^\circ\text{C}$  abnehmen. Die Menge an  $\text{MgO}(\text{s})$  und  $\text{SiC}(\text{s})$  sowie gasförmigem  $\text{CO}(\text{g})$  nehmen ab  $T = 1300^\circ\text{C}$  zu.  $\text{Mg}(\text{g})$  nimmt ab  $T = 1450^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}(\text{g})$  ab  $T = 1700^\circ\text{C}$  sichtbar zu. Die Zunahmen von  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{Mg}(\text{g})$  (siehe Abb. 31) sind allerdings nicht mit einer Abnahme von  $\text{MgO}$ , sondern mit einer geringer werdenden Menge

an Oxidschmelze verbunden (siehe Abb. 30). Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  sind noch  $n \approx 2,4$  mol Kohlenstoff von der Ausgangsmenge übrig (siehe Abb. 29),  $n_{\text{CO}} \approx 0,4$  mol und  $n_{\text{Mg}} \approx 0,05$  mol haben sich gebildet (siehe Abb. 31).

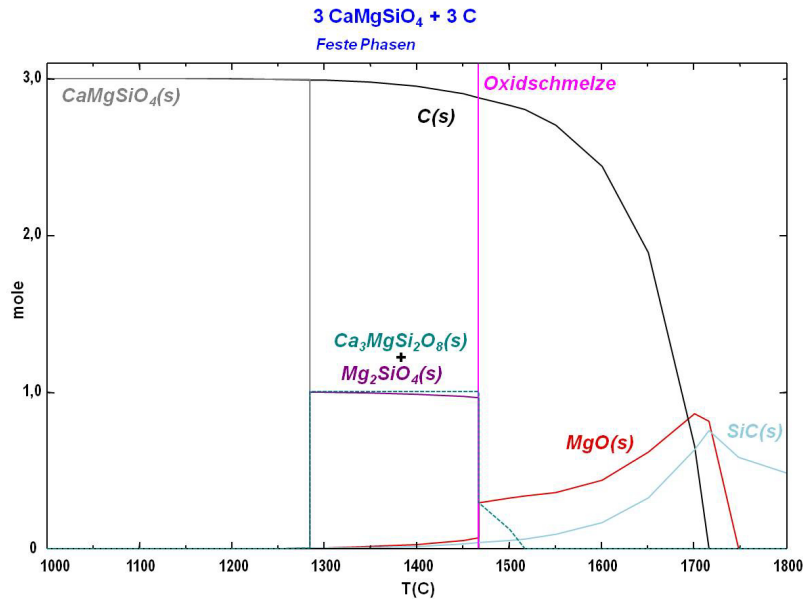


Abb. 30: Detail der festen Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

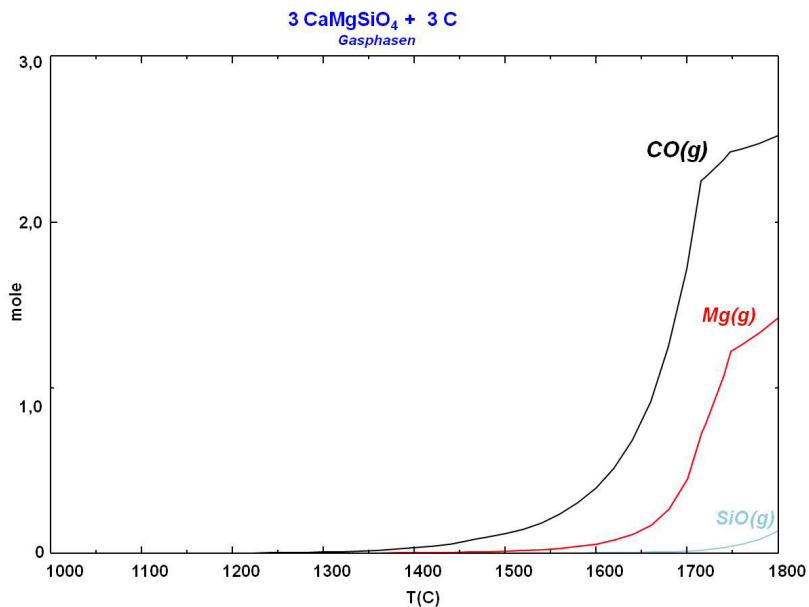


Abb. 31: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Monticellit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

*Temperaturabhängige Gleichgewichtsberechnungen im System Belit-C*  
 (Belit =  $\text{Ca}_2\text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ )

Die Abbildungen Abb. 32 und Abb. 33 zeigen die sich im Gleichgewicht bildenden festen und gasförmigen Phasen für  $n = 1$  mol Belit und  $n = 3$  mol Kohlenstoff im Temperaturbereich zwischen  $1000 \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$ . Auch hier erfolgte die Festlegung der Stoffmengen der Edukte anhand vorheriger Überlegungen. Da in den Gefügeaufnahmen der Belit-C-Proben keine Bildung neuer Phasen festgestellt werden konnte (siehe Abb. 11 a), jedoch ein geringer Gewichtsverlust zu verzeichnen war (siehe Abb. 10), wurde angenommen, dass Belit, falls eine Reaktion dessen mit Kohlenstoff stattfindet, vollständig in die Gasphase überführt wird. Die Berechnungen wurden daher mit einer überstöchiometrischen Kohlenstoffmenge von  $n = 3$  mol für die Reduktion von  $n = 1$  mol Belit durchgeführt.

Bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  bilden sich bereits geringe Mengen an Gas, allerdings in kaum merklichem Umfang ( $n_{\text{CO}} \approx 10^{-7}$  mol;  $n_{\text{SiO}} \approx 10^{-10}$  mol). Ab  $T \approx 1400^\circ\text{C}$  steigt die Menge an  $\text{CO}(\text{g})$  deutlich an und liegt bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  bei einem Wert von  $n \approx 0,03$  mol (siehe Abb. 33). Bei dieser Temperatur bilden sich  $\text{SiC}$  ( $n \approx 0,007$  mol) und  $\text{CaC}_2$  ( $n \approx 0,01$  mol) in signifikantem Umfang und nehmen mit steigender Temperatur und gleichzeitiger Abnahme von Kohlenstoff und Belit zu (siehe Abb. 32). Die Gasphase setzt sich über den gesamten Temperaturbereich von  $1000 \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  fast ausschließlich aus  $\text{CO}(\text{g})$  zusammen, welches bei  $T = 1800^\circ\text{C}$  einen maximalen Wert von  $n = 0,49$  mol erreicht. Nur ein geringer Anstieg von  $\text{SiO}(\text{g})$  ist bis  $T = 1800^\circ\text{C}$  zu verzeichnen ( $n \approx 0,005$  mol) (siehe Abb. 33). Bei dieser Temperatur sind immer noch  $n \approx 1,9$  mol Kohlenstoff und  $n \approx 0,9$  mol Belit von der Ausgangsmenge vorhanden.

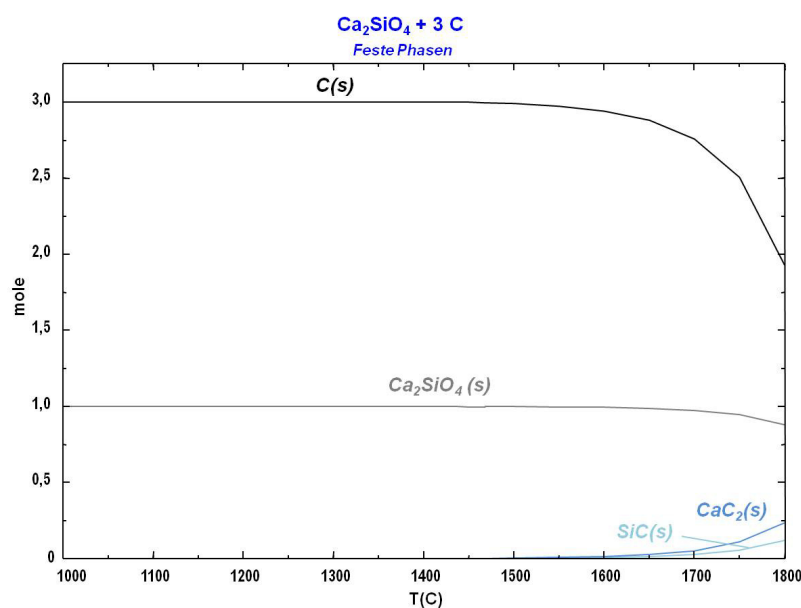


Abb. 32: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Belit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

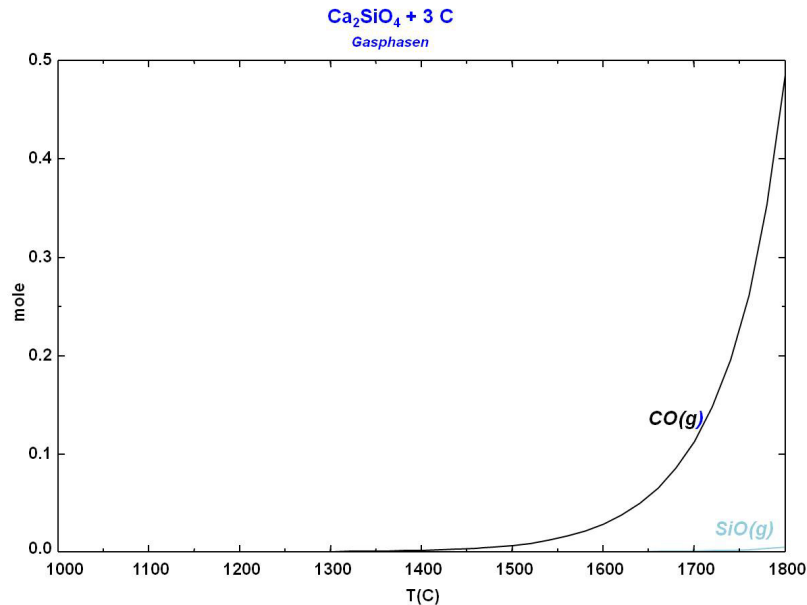


Abb. 33: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Belit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### Temperaturabhängige Gleichgewichtsberechnungen im System Merwinit-C (Merwinit = $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{C}_3\text{MS}_2$ )

Die Abbildungen Abb. 34 und Abb. 35 zeigen die sich im Gleichgewicht bildenden festen und gasförmigen Phasen im System Merwinit-Kohlenstoff im Temperaturbereich zwischen  $1000 \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$ .

Die reine Merwinit-C-Probe zeigte einen Gewichtsverlust während der Temperaturbehandlung (siehe Abb. 10). Zudem bildete sich im Gefüge (siehe Abb. 11 b) die Mineralphase Belit. Aufgrund des Gewichtsverlustes wurde vermutet, dass die Belit-Bildung mit der Reduktion der Oxide CaO, MgO und SiO<sub>2</sub> und deren Überführung in die Gasphase verbunden ist. Es wurde daher auch hier mit einer überstöchiometrischen Kohlenstoffmenge von  $n = 3$  mol für die Reduktion von  $n = 1$  mol Merwinit gerechnet.

Bereits bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  bilden sich SiC(s), CO(g) und Mg(g), allerdings in sehr geringen Mengen ( $10^{-6}$  mol, in Abb. nicht erkennbar). Ab  $T = 1450^\circ\text{C}$  steigen besonders CO(g) und Mg(g) sichtbar an (siehe Abb. 35) sowie die festen Phasen Belit und SiC (siehe Abb. 34). Merwinit nimmt leicht ab. Ab  $T = 1609^\circ\text{C}$  geht übriger Merwinit vollständig in die Schmelze über, welche bereits ab  $T = 1640^\circ\text{C}$  unter Zunahme von Belit und SiC (siehe Abb. 34) sowie CO(g) und Mg(g) (siehe Abb. 35) abnimmt, bis schließlich bei  $T = 1734,5^\circ\text{C}$  keine Schmelze mehr übrig ist. Oberhalb dieser Temperatur liegen ausschließlich Belit ( $n \approx 1,5$  mol) und SiC ( $n \approx 0,5$  mol) als feste Phasen vor. Die Gasphase setzt sich zusammen aus CO(g)



( $n \approx 2$  mol),  $\text{Mg(g)}$  ( $n \approx 1$  mol) und geringen Mengen an  $\text{SiO(g)}$  ( $n \approx 0,02$  mol) (siehe Abb. 35).

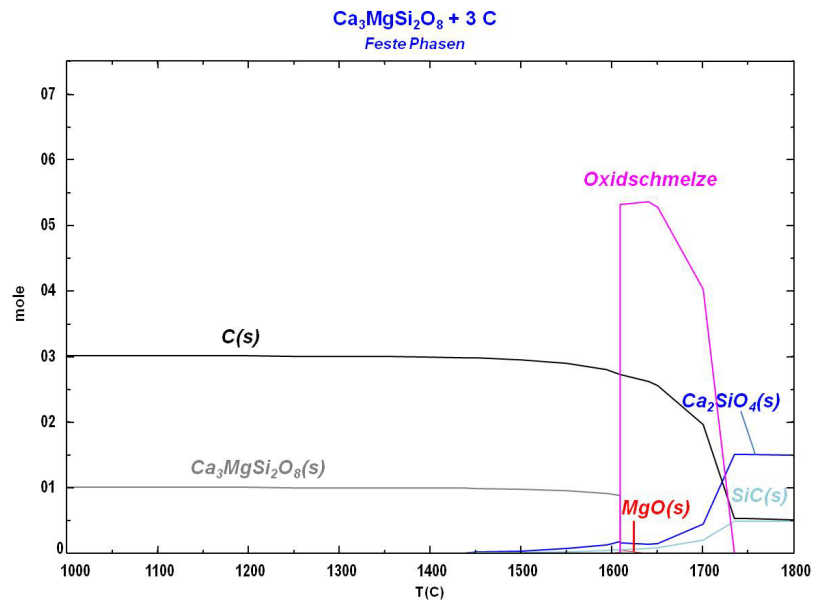


Abb. 34: Feste Phasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Merwinit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

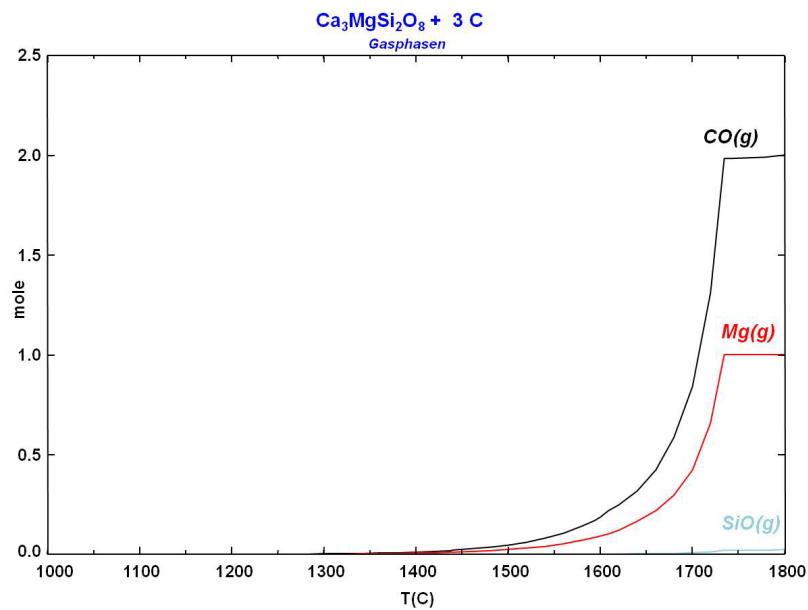


Abb. 35: Gasphasen im Gleichgewicht für die Reaktion von Merwinit mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

## 4.2 Zum Einfluss von Antioxidantien und Additiven auf die thermochemische Stabilität von Magnesiakohlenstoffmaterialien

### 4.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen zum Einfluss von Al an Modellwerkstoffen

Abb. 36 zeigt die mittels TG ermittelten zeitabhängigen Gewichtsverluste der MgO-C-Al-Probe sowie der Al-freien MgO-C-Referenzprobe während der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ . Nach  $t = 180$  min liegt der Gewichtsverlust der MgO-C-Al-Probe mit  $\Delta m = 12,3$  Ma-% knapp 1,5 mal so hoch wie der Gewichtsverlust der reinen MgO-C-Probe ( $\Delta m = 8,5$  Ma-%).

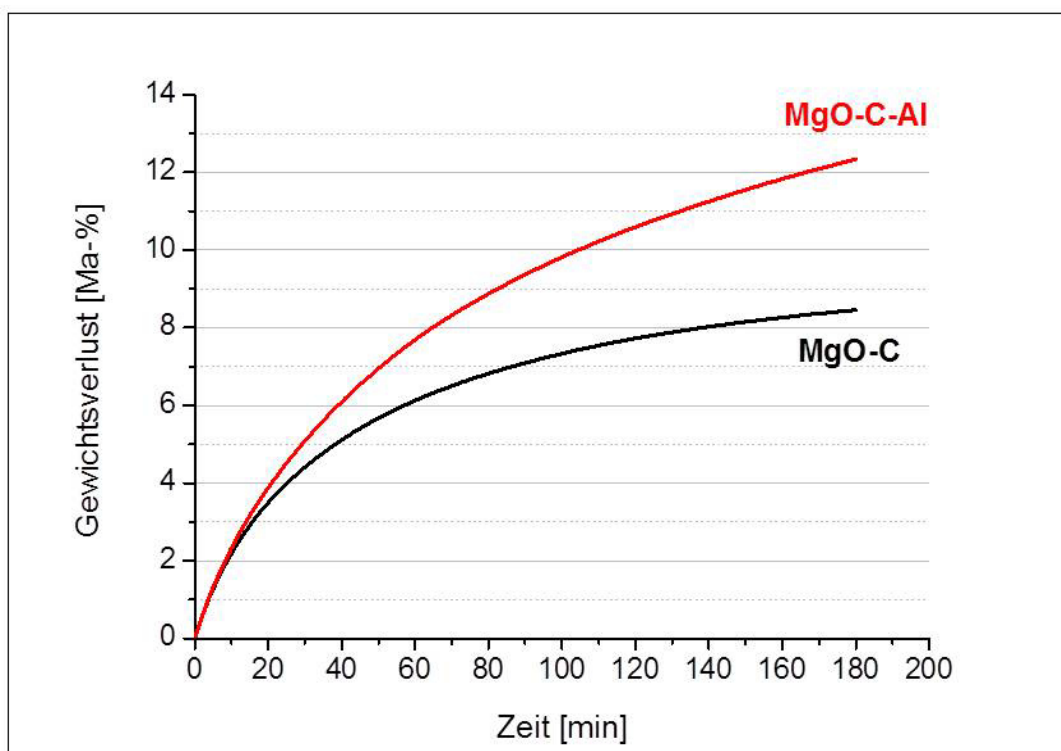


Abb. 36: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne Al-Zusatz bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Gravimetrische Untersuchungen zum Einfluss von Al an Modellwerkstoffen im Vakuumofen

Die Untersuchungen der Modellwerkstoffe im Vakuumofen bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  zeigen sowohl im Vakuum als auch bei Normaldruck ähnliche Resultate wie die TG-Messungen (vgl. Abb. 37 a und Abb. 36). Eine Vergleichbarkeit ist insofern gegeben, als Al im Gefüge in beiden Fällen zu einer Erhöhung des Gewichtsverlusts führt.

Bei einer Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$  ist der Gewichtsverlust im Vakuum für die MgO-C und MgO-C-Al-Probe etwa gleich. Bei Normaldruck zeigt die MgO-C-Al-Probe mit einem Gewichtsverlust von 34,6 Ma-% einen um knapp 4 Prozentpunkte geringeren Gewichtsverlust als die MgO-C-Probe.

Sowohl für die Messungen bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  liegt der Gewichtsverlust im Vakuum leicht unter dem Gewichtsverlust bei Normaldruck.

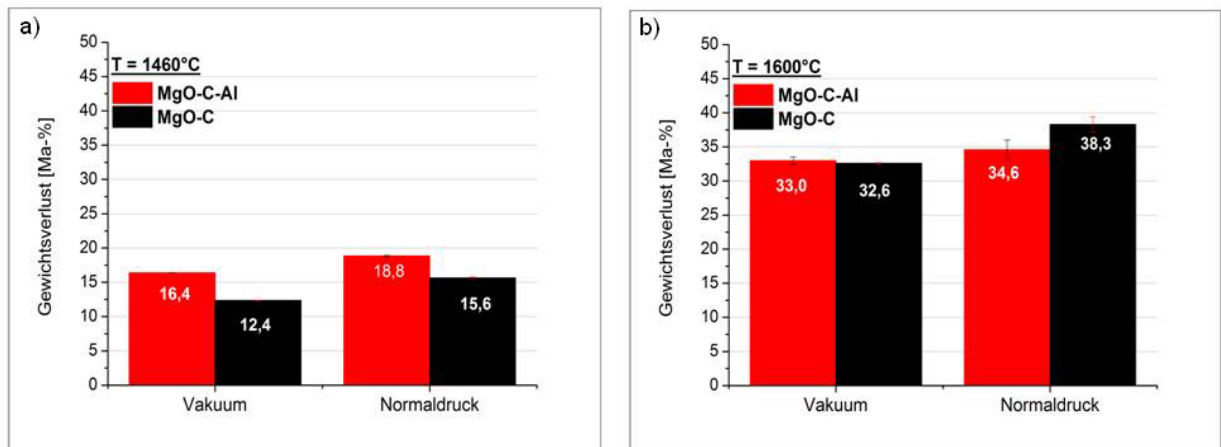


Abb. 37: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne 2 Ma-% Al-Zusatz bei a)  $T = 1460^\circ\text{C}$  und b)  $T = 1600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.

### 4.2.3 Gefügeuntersuchungen an den Modellwerkstoffen

Da die Gefüge sich in ihrem Erscheinungsbild ausschließlich in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur, nicht aber vom Umgebungsdruck unterscheiden, können die im Folgenden aufgeführten Gefügebildungen als repräsentativ für die sowohl im Vakuum als auch unter Normaldruck untersuchten Proben betrachtet werden.

Abb. 38 zeigt die MgO-C-Referenzprobe (a) im Vergleich zur MgO-C-Al-Probe (b) nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . Das Gefüge mit Al unterscheidet sich von der Referenzprobe durch die ehemaligen Al-Körner, die mit Ihren hohlen, rundlichen Strukturen wie aufgeplatzt wirken. Dabei ist der vorwiegend hohle Innenraum durch einen Rand aus Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) eingesäumt. Metallisches Aluminium ist nicht mehr nachweisbar. Weiterhin wirkt das MgO-C-Al-Gefüge besonders um die Spinell-Körner deutlich mehr versintert als im restlichen Gefüge.

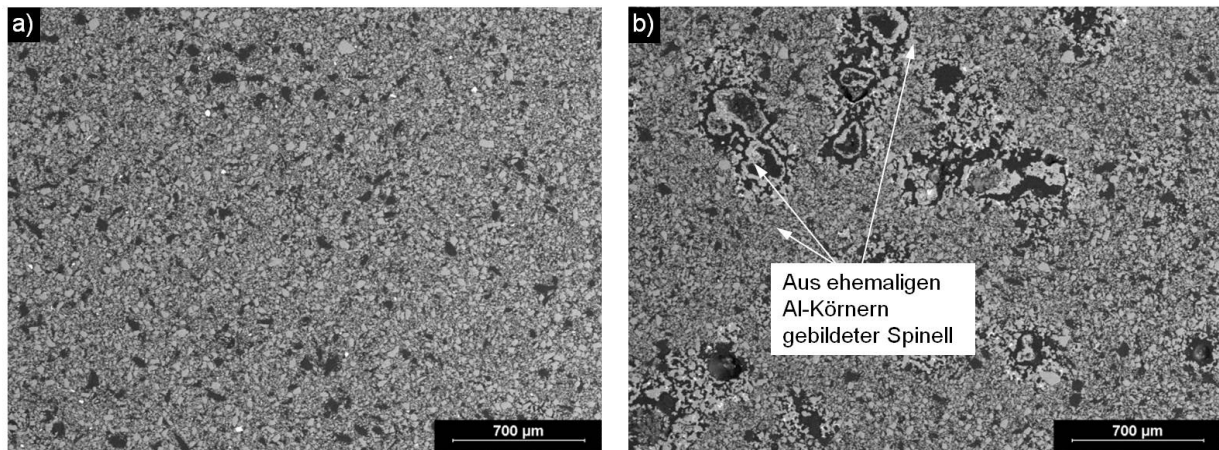


Abb. 38: Gefügebildungen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . (50x)

Bei weiterer Vergrößerung der Gefügaufnahmen (Abb. 39) wird die stärker ausgeprägte Versinterung nahe dem Spinell gegenüber der reinen MgO-C-Probe deutlicher. Des Weiteren hat sich in der MgO-C-Al-Probe metallisches Si an den Graphitkörnern abgeschieden, was anhand der weißen Punkte um den Graphit erkennbar ist.

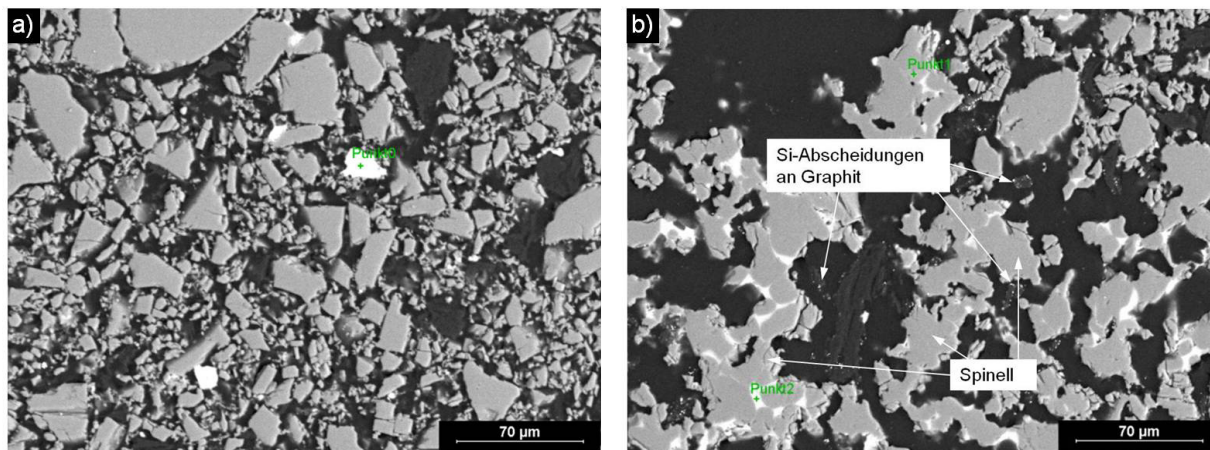


Abb. 39: Gefügaufnahmen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ . (500x)

Die Zusammensetzungen des Spinells sind meist stöchiometrisch, in seltenen Fällen MgO-reich. In Tab. 21 sind die Ergebnisse der EDX-Messungen für diese Zusammensetzungen beispielhaft dargestellt.

Tab. 21: Beispiele für die mittels EDX-Analyse gemessenen Zusammensetzungen für Spinell (alle Angaben in [Ma.-%]).

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Stöchiometrischer Spinell</b>	25	75
<b>MgO-reicher Spinell</b>	34	66

In Abb. 40 werden die Oberflächen der beiden MgO-C-Al-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  wiedergegeben. Nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  wirkt das Gefüge wesentlich stärker versintert als nach der thermischen Behandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .

Auch gegenüber der Al-freien Referenzprobe erscheint die MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  deutlich stärker durch Sinterhalse vernetzt (vgl. Abb. 41 a und b).

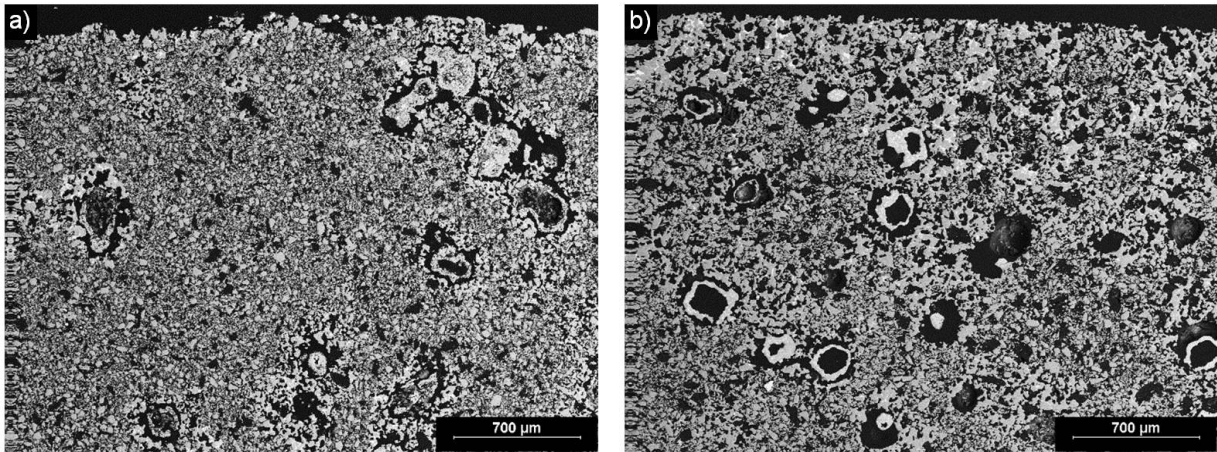


Abb. 40: Gefügeaufnahmen der MgO-C-Al-Proben an der Probenoberfläche nach der Temperaturbehandlung; a)  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  (50x).

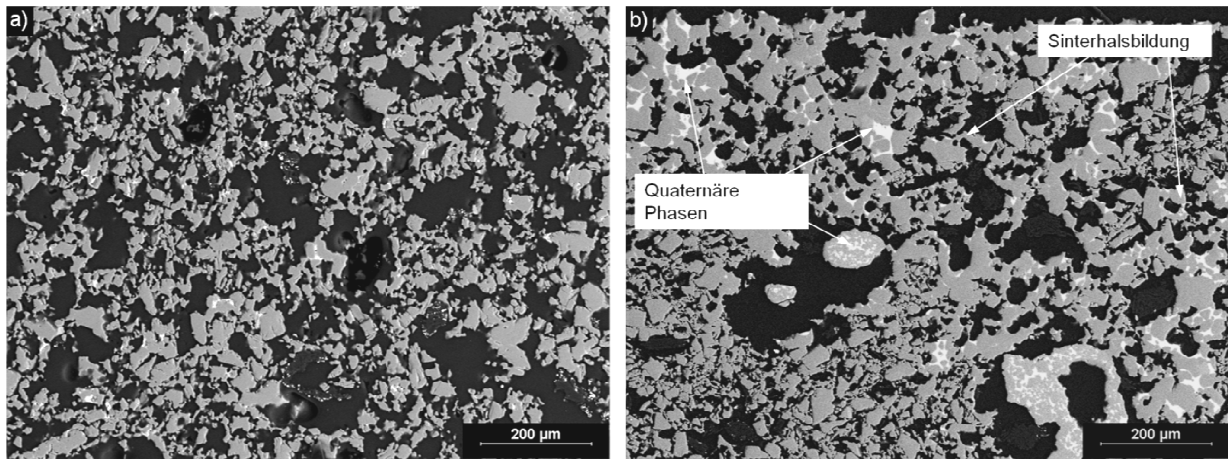


Abb. 41: Gefügeaufnahmen der a) MgO-C-Referenzprobe und der b) MgO-C-Al-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  (150x).

Nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  ist die Spinellbildung noch nicht vollständig erfolgt und es bleibt teilweise ein Kern aus MgO-freier Al-Phase im Inneren der aufgeplatzten Al-Körner bestehen (siehe beispielhaft Abb. 42). Mögliche Phasen sind hier  $\text{Al}_4\text{C}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da zwischenzeitlich gebildetes  $\text{Al}_4\text{C}_3$  in der Regel ab einer Temperatur von  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  aufgrund der Oxidation durch Sauerstoff zerfällt (siehe Kap. 2.1.3), ist dessen Anwesenheit im Spinellkern nach der Temperaturbehandlung unwahrscheinlich. Zum einen wegen der relativ hohen Behandlungstemperatur von  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ , welche bereits oberhalb der Umwandlungstemperatur von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  zu Spinell liegt. Zum anderen deutet die nadelförmige Morphologie darauf hin, dass hier die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits erfolgt ist.

Metallisches Al ist nicht mehr sichtbar.

Nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  ist Al bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollständig zu Spinell umgewandelt.



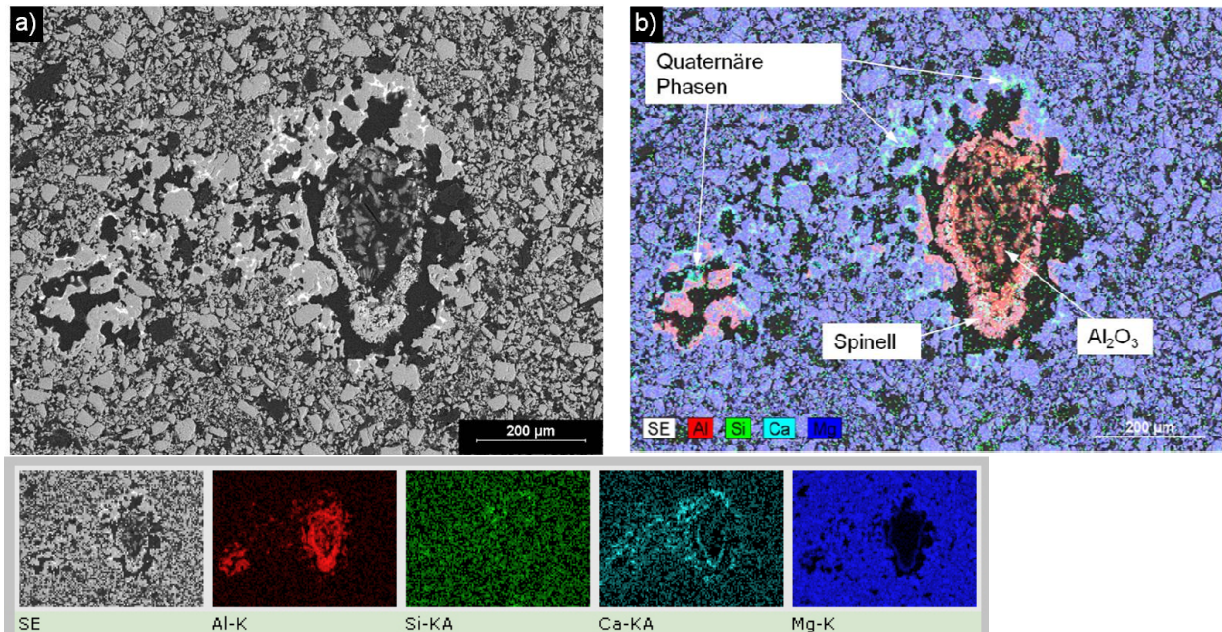


Abb. 42: a) Optische Gefügeaufnahme des aus Al gebildeten Spinells, b) Gefügeaufnahme des Spinells mit Element-Mapping (150x).

In Abb. 42 fällt außerdem die hohe Konzentration der um die ehemaligen Al-Körner abgelagerten Calciumsilikate auf. Besonders durch das Element-Mapping (Abb. 42 b) wird dies anhand der grün-türkis gefärbten Bereiche (stellen Ca und Si dar) deutlich sichtbar. Diese sich in Nähe des Spinells anlagernden Phasen sind quaternäre Phasen, die sich aus den Oxiden MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschiedener Mengenverhältnisse zusammensetzen. Sie treten sowohl nach der Temperaturbehandlung bei T = 1460°C als auch bei T = 1600°C (siehe Abb. 42 und Abb. 41 b) auf. In Tab. 22 sind die darin maximalen und minimalen mittels EDX-Analyse gemessenen Anteile der Oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> und CaO angegeben. Die Zusammensetzungen entsprechen in einigen Fällen denen der Melilithe, unter denen lückenlose Mischkristallreihen unter anderem zwischen C<sub>2</sub>AS und C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub> zu verstehen sind [56]. In vielen anderen Fällen hingegen sind die Zusammensetzungen der Phasen keinem bestimmten Kristallsystem zuzuweisen. Zum einen kann dies daran liegen, dass hier keine kristallinen, sondern amorphe Phasen vorliegen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der Streuung des Elektronenstrahls nicht nur die Zusammensetzung einer, sondern mehrerer Phasen gemessen wird.

Tab. 22: Unterschiedliche mittels EDX gemessene Anteile der Oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> und CaO in den quaternären Nebenphasen um und in Spinell (alle Angaben in [Ma.-%]).

	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>min. Konzentration</b>	3	5	27	6
<b>max. Konzentration</b>	15	34	60	42

#### 4.2.4 Gravimetrische Untersuchungen am realen Steingefüge

Der Gewichtsverlust der Proben nach dem Verkoken bei  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  über  $t = 6\text{ h}$  betrug für die MgO-C-Steine mit Al  $\Delta m = 2,3\text{ Ma-\%}$  und für die Steine ohne Al  $\Delta m = 3,0\text{ Ma-\%}$ .

Die Messungen des Gewichtsverlusts bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  (Abb. 43 a) lassen sowohl für die Auslagerung im Vakuum als auch bei Normaldruck keinen Einfluss von Aluminium auf den Gewichtsverlust erkennen. Bei einer Temperatur von  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  (Abb. 43 b) und Normaldruck führt die Aluminiumzugabe ebenfalls zu keiner Erhöhung des Gewichtsverlusts. Im Vakuum allerdings weist der Al-enthaltende Stein mit einem Gewichtsverlust von  $\Delta m = 15,8\text{ Ma-\%}$  einen um 3 Prozentpunkte höheren Gewichtsverlust als der reine MgO-C-Stein auf.

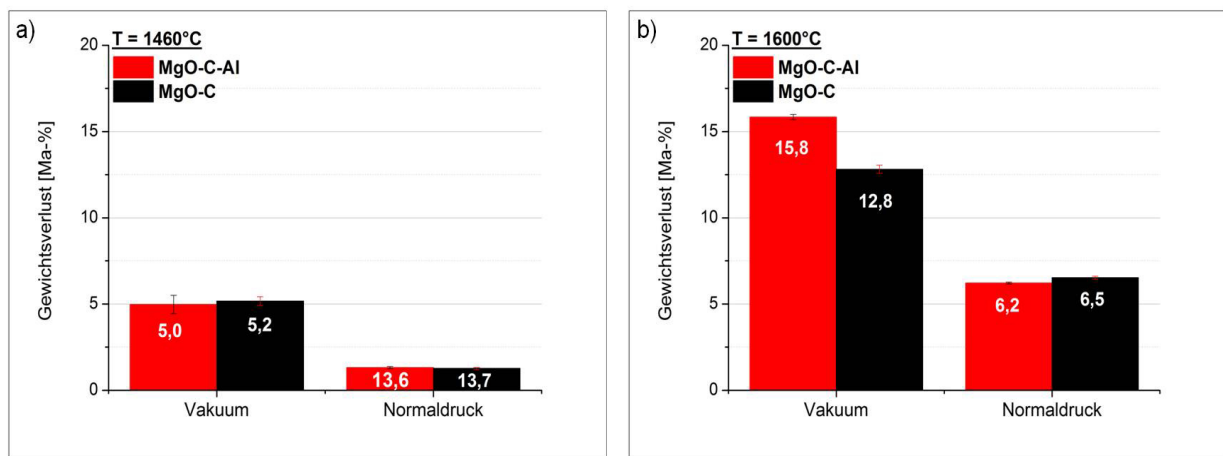


Abb. 43: Gewichtsverlust von MgO-C-Steinen mit und ohne Al-Zusatz bei a)  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und b)  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.



#### 4.2.5 Gefügeuntersuchungen am realen Steingefüge

Abb. 44 zeigt das Gefüge des MgO-C-Al-Steins nach Verkoken bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  für  $t = 6\text{ h}$ . Im Element-Mapping in Abb. 35 b) ist Al (blau) deutlich und gleichmäßig in der Matrix verteilt zu erkennen.

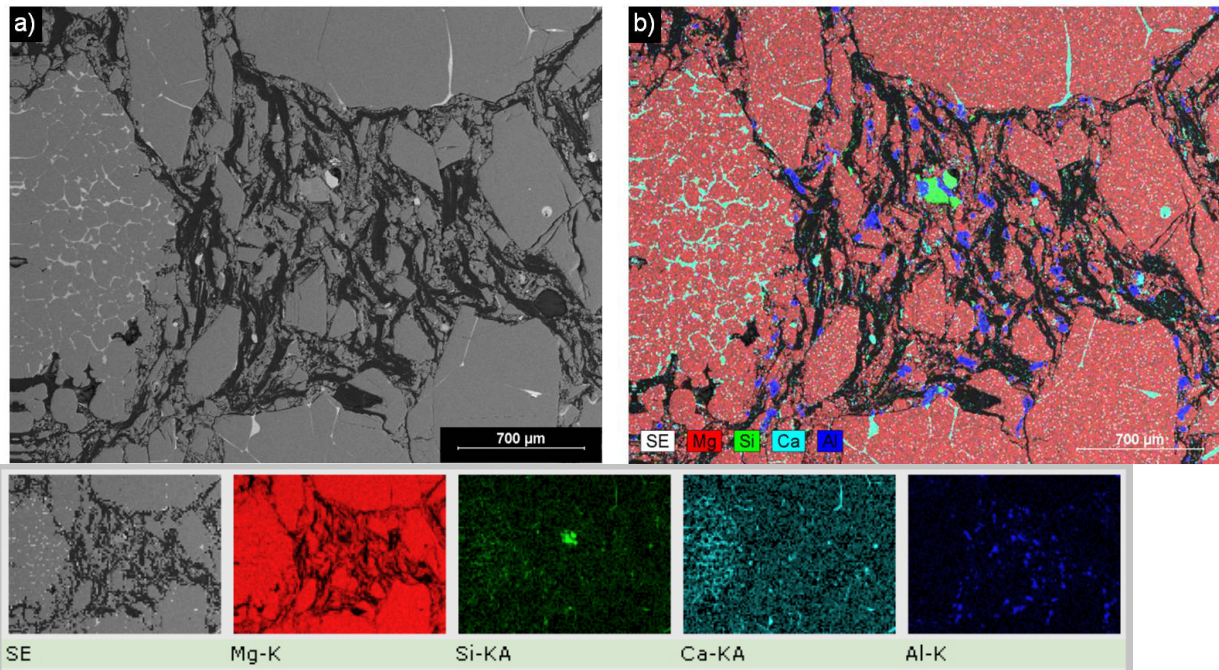


Abb. 44: MgO-C-Al-Gefüge nach Verkoken bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  für  $t = 6\text{ h}$  (50x); a) optische Aufnahme; b) Element-Mapping.

In Abb. 45 wird ein ehemaliges Al-Korn näher untersucht, welches am Rand aus Spinell und im Inneren aus nach wie vor MgO-freien Al-Phasen besteht. Anhand der hell-reflektierenden Bereiche im Kern (Abb. 45 a) werden zum einen Reste an metallischem Al sichtbar. Des Weiteren bildet sich während des Verkokungsprozesses  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , welches durch die weniger hell reflektierenden Bereiche gekennzeichnet ist. Auch wenn hier theoretisch auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als mögliche Phase in Frage kommt, da dieses anhand der EDX-Untersuchungen nicht eindeutig von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  zu unterscheiden ist, kann bei Berücksichtigung der relativ geringen Verkockungstemperatur von  $T = 1000^\circ\text{C}$  sowie bei Berücksichtigung der Literatur [7] [9] [10] und den Erfahrungen aus Praxis nur  $\text{Al}_4\text{C}_3$  als gebildete Phase in Frage kommen. Zunächst findet die Carbidsierung des Al zu  $\text{Al}_4\text{C}_3$  während des Verkokungsprozesses statt oder es bleiben einige Reste an metallischem Al, besonders im Steininneren, bis nach dem Verkokungsprozess erhalten. Erst bei höheren Temperaturen von  $T \geq 1200^\circ\text{C}$  wird Al bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  durch im Prozess befindlichen Sauerstoff, auch in Form von CO, oxidiert.

Für die  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -Bildung spricht des Weiteren auch die Morphologie der Phase. Anders als bei den Modellwerkstoffen nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  weisen die Al-Phasen im Kern des Spinells kein für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  typisches nadelförmiges Erscheinungsbild auf (vgl. Abb. 45 und Abb. 42 jeweils a).

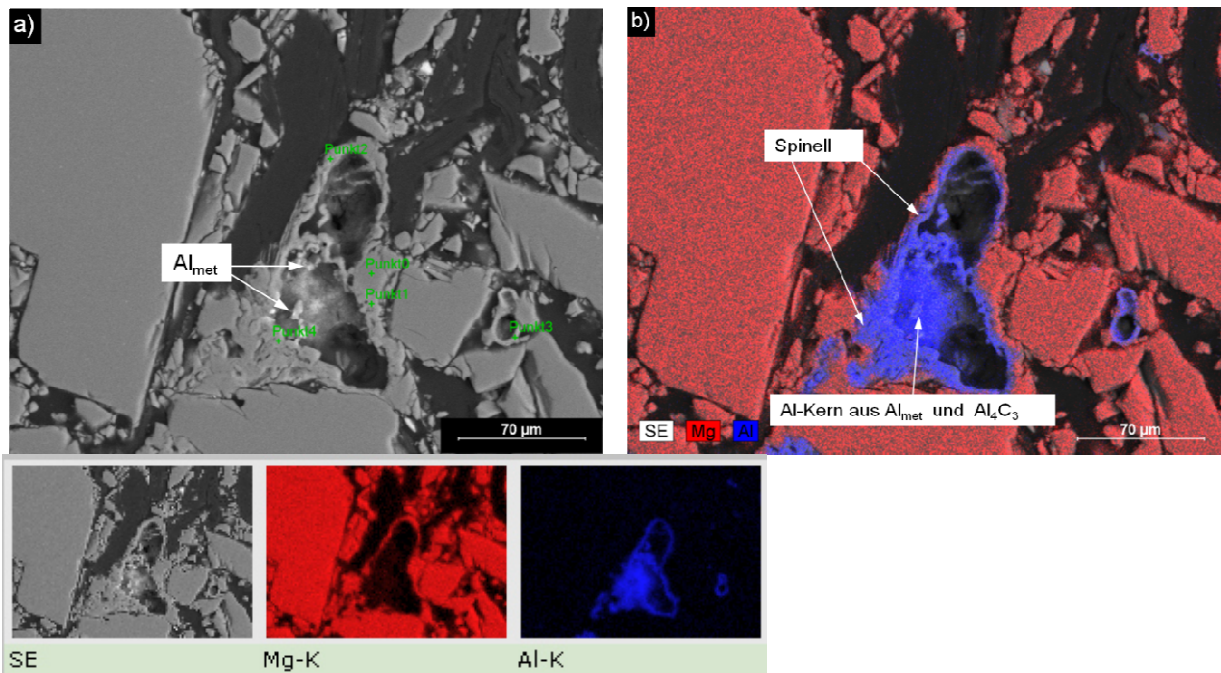


Abb. 45: Gefügaufnahme eines ehemaligen Al-Korns mit Spinellrand (500x) im verkoteten MgO-C-Al-Stein; a) optische Aufnahme; b) Element-Mapping.

Abb. 46 gibt das Gefüge des MgO-C-Steins mit und ohne Aluminium nach thermischer Behandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  wieder. Zu erkennen ist bereits in den Übersichten der beiden Gefüge, dass unterschiedliche Nebenphasen vorliegen, die sich anhand ihres Erscheinungsbildes unterscheiden. Desweiteren sind in der Al-enthaltenden Probe deutlich mehr Ablagerungen von metallischen Si (helle Punkte) und SiC (gräulicher Schleier) an den Graphitkörnern nachweisbar. Das Ergebnis der Gefügeuntersuchungen korreliert mit den Ergebnissen der Untersuchungen an den Modellwerkstoffen.

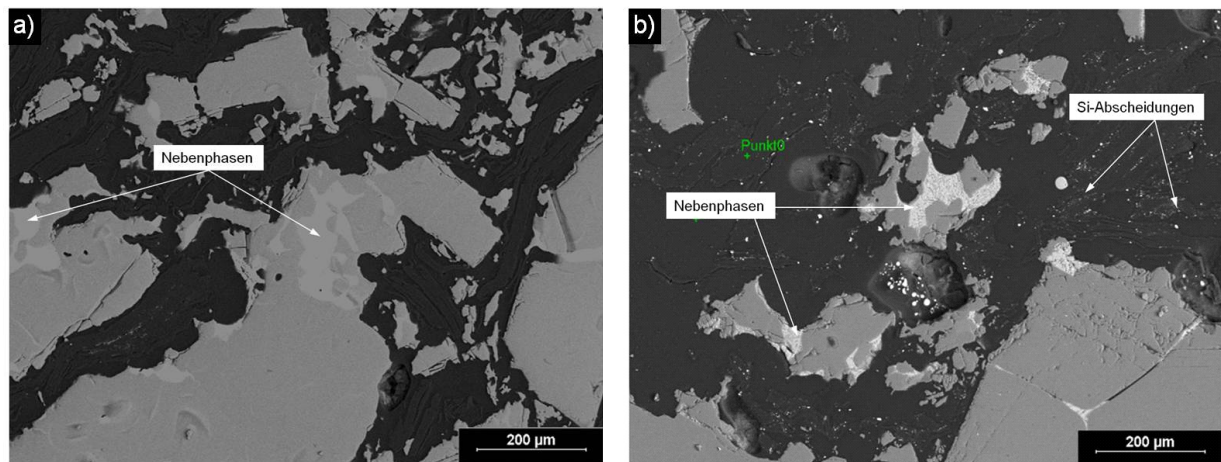


Abb. 46: a) MgO-C-Stein ohne Aluminiumzugabe und b) MgO-C-Al-Stein nach thermischer Behandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ . (150x)



In Abb. 47 werden beispielhaft die verschiedenen Bereiche analysiert, in denen binäre, ternäre und quaternäre Phasen im MgO-C-Al-Steingefüge zu erkennen sind. Auch hier – ähnlich den Modellwerkstoffen – treten nach der thermischen Beanspruchung vorwiegend quaternäre Phasen auf, bestehend aus MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche sich überall dort bilden, wo Nebenphasen frei für Gase zugänglich sind (siehe Abb. 47 a). Sind die ursprünglichen binären oder ternären Nebenphasen für Gase nicht frei zugänglich, weil im MgO-Korn eingeschlossen, bleiben sie in ihrer Zusammensetzung meist unverändert und liegen, wie im Al-freien Gefüge, auch nach der Temperaturbehandlung als ternäre (oder binäre) Phasen vor (siehe Abb. 47 c). Desweiteren finden sich die quaternären Phasen im Spinell wieder (siehe Abb. 47 b).

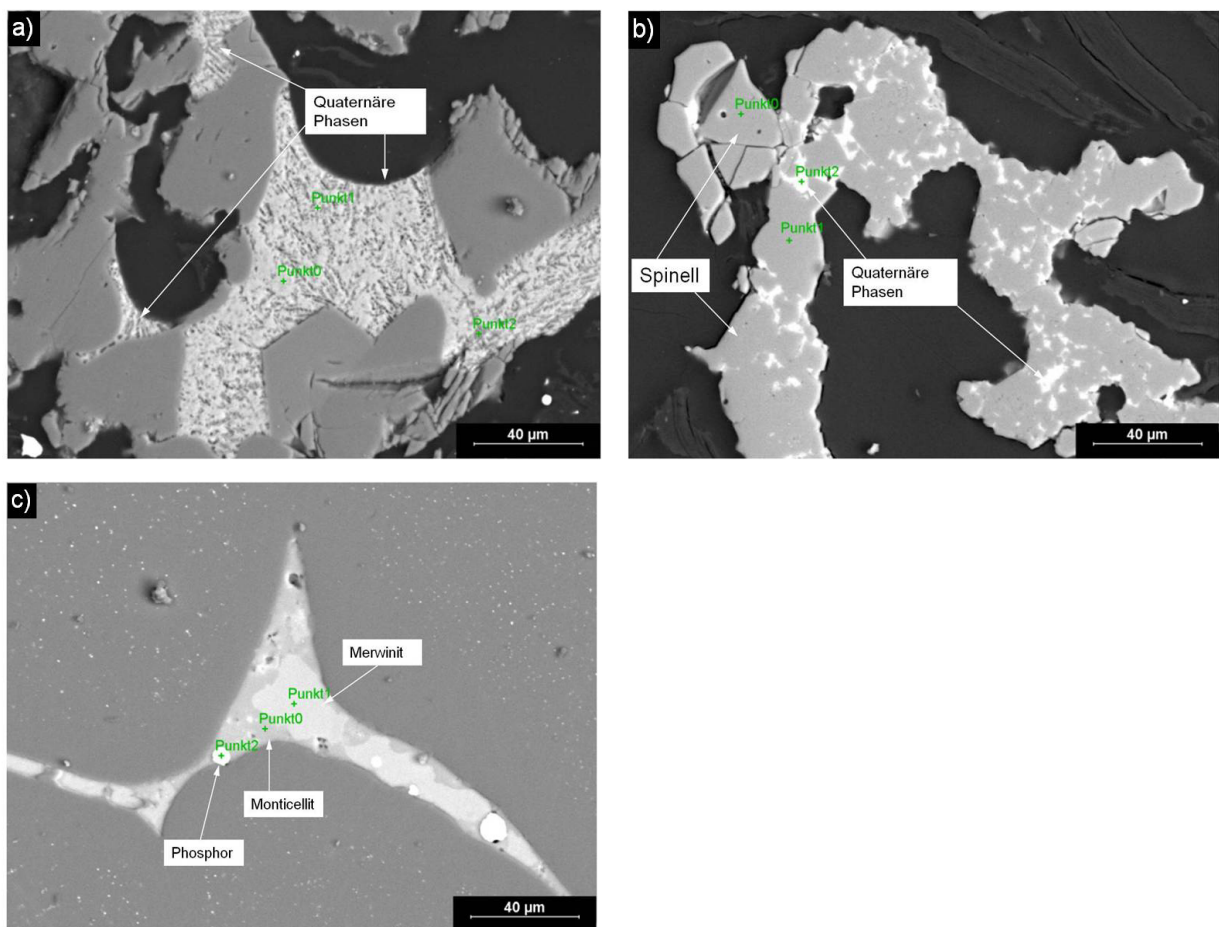


Abb. 47: MgO-C-Al-Gefüge nach thermischer Beanspruchung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ; a) frei zugängliche, zu quaternärer Phase umgewandelte Nebenphase; b) ehemaliges, zu Spinell umgewandeltes Al-Korn mit darin verschmolzenen quaternären Phasen; c) ternäre Nebenphasen eingeschlossen im MgO-Korn im MgO-C-Al-Gefüge.

In Tab. 23 sind die in den quaternären Phasen maximalen und minimalen mittels EDX-Analyse gemessenen Anteile der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  angegeben. Die Werte unterscheiden sich kaum von denen der Modellwerkstoffe.

Tab. 23: Unterschiedliche mittels EDX gemessene Anteile der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  in den quaternären Nebenphasen um und in Spinell nach thermischer Beanspruchung bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  (alle Angaben in [Ma.-%]).

	<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>min. Konzentration</b>	2	9	15	4
<b>max. Konzentration</b>	26	43	50	47

#### 4.2.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

In Tab. 24 sind die mittels BET-Methode gemessenen spezifischen Oberflächen der  $\text{MgO-C-Al}$ -Modellwerkstoffproben und der  $\text{MgO-C-Al}$ -Steinproben aufgeführt. Die Validierung von Oberflächen  $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$  ist nicht möglich, weshalb die Werte für die Steinproben nur als Richtwert dienen können. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die spezifische Oberfläche der Modellwerkstoffe größer ist als die der Steinproben. Somit weisen die Modellwerkstoffe eine höhere Porosität als die Steine auf.

Tab. 24: BET-Messungen an  $\text{MgO-C-Al}$ -Modellwerkstoff und Steinprobe mit **Mag 2** und 1 Ma-% Al.

	<b>MgO-C-Al- Modellwerkstoff</b>	<b>MgO-C-Al-Stein</b>
<b>Spez. Oberfläche (1) [m<sup>2</sup>/g]</b>	2,4617	0,4642
<b>Spez. Oberfläche (2) [m<sup>2</sup>/g]</b>	1,7622	0,5551
<b>Spez. Oberfläche (3) [m<sup>2</sup>/g]</b>	2,0722	0,4527
<b>Spez. Oberfläche (Mittelwert) [m<sup>2</sup>/g]</b>	2,0987	0,4907

#### 4.2.8 Thermodynamische Berechnungen

*Berechnung der Stoffmenge an Sauerstoff pro Liter Spülgas mittels grundlegender Gesetze der Thermodynamik*

Um den Einfluss des Al auf den Gewichtsverlust als Maß für den thermochemischen Verschleiß unter verschiedenen Bedingungen zu überprüfen, erfolgten die Messungen bei varrierenden Umgebungsdrücken und somit unterschiedlichen Sauerstoffmengen in der Ofenatmosphäre, die die Probe umgibt.

Eine fundierte Annahme dieser Sauerstoffmengen ist in Tab. 25 angegeben. Dieser Annahme liegt die Berechnung der Sauerstoffmengen in einem definierten Gasvolumen nach (52) unter Berücksichtigung der folgenden Faktoren zugrunde:

- Sauerstoffkonzentration im Spülgas (Ar 4.8)  $c_{O_2} = 3 \text{ ppm}$  (bezogen auf 1 bar [57])
- Temperatur und Druck im Ofenraum und in deren Abhängigkeit das molare Volumen  $V_m$  des Spülgases nach (53), welches sich im Ofenraum einstellt

Nicht berücksichtigt wurde in der Berechnung:

- Der Verbrauch des Sauerstoffs durch mögliche Reaktionen mit der Probe
- Der Gasaustausch durch die konstante Gasspülung

$$n_{O_2} = \frac{(N_A \cdot c_{O_2})}{V_m \cdot N_A} \quad (52)$$

mit:

$N_A$  = Avogadro-Konstante (Teilchenmenge in 1 mol)  $[6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}]$

$c_{O_2}$  = Sauerstoffkonzentration im Spülgas Ar 4.8

$V_m$  = molares Volumen des Gases

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} \quad (53)$$

Tab. 25: Molvolumen eines idealen Gases und die in einem Liter Gasvolumen enthaltene Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

T [°C]	p [mbar]	Vm [l/mol]	n(O) [mol/l]
1460	$2,4 \cdot 10^{-2}$ (Vakuum)	6004252,54	3,33E-13
1460	1013 (Normaldruck)	142,25	1,41E-08
1600	$2,4 \cdot 10^{-2}$ (Vakuum)	6489262,69	3,08E-13
1600	1013 (Normaldruck)	153,74	1,30E-08

Die Berechnungen zeigen, dass die Sauerstoffkonzentration (mol/l) in einem konstanten Volumen bei Normaldruck etwa  $10^4$  mal so hoch ist wie im Vakuum, da das molare Volumen im Vakuum wächst.

*Vergleich der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit verschiedener Reaktionen im MgO-C-Al-O-System anhand der Berechnung der Gibbsenergie*

Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung mit anschließender Spinellbildung theoretisch sowohl aus der direkten Oxidation von metallischem Al als auch bereits carbidiertem  $\text{Al}_4\text{C}_3$  durch Sauerstoff (auch in Form von CO) resultieren kann (abhängig von Kohlenstoff- und Sauerstoffverfügbarkeit, siehe Literatur Kap. 2.1.3), wurden die Berechnungen zur Ermittlung der Wahrscheinlichkeit verschiedener Reaktionen im MgO-C-Al-O-System für beide Phasen, metallisches Aluminium  $\text{Al}(\text{l})$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ , durchgeführt, auch wenn Aluminium im realen Magnesiakohlenstoffsteingefüge in der Regel die Zwischenstufe der Carbidbildung durchläuft. Trotzdem sind immer wieder Reste an metallischem Al nach dem Verkokungsprozess sichtbar und es besteht somit die Möglichkeit, dass auch metallisches Al direkt mit Sauerstoff reagiert. Im Fall der Modellwerkstoffe, in denen Kohlenstoff außerdem in wesentlich geringerer Konzentration als im realen Steingefüge vorliegt, ist ebenfalls eine direkte Oxidation des metallischen Al in Betracht zu ziehen. Die Thermodynamik der Oxidation dieser beiden Al-Phasen –  $\text{Al}_{\text{met}}$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3$  – unterscheidet sich jedoch praktisch nicht, wie die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen im Folgenden belegen.

Abb. 48 zeigt den Verlauf der Gibbs-Energie  $\Delta G$  für die Bildung von  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  aus der Reaktion von Kohlenstoff bzw.  $\text{Al}(\text{l})$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  mit je  $n = 1$  mol Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$ . Die Gibbs-Energie für die Bildung von  $\text{CO}(\text{g})$  wird mit steigender Temperatur negativer. Für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  wird  $\Delta G$  mit steigender Temperatur positiver, liegt aber trotzdem im gesamten Temperaturbereich  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  unterhalb der Gibbs-Energie für die CO-Bildung, ist folglich die thermodynamisch wahrscheinlichere Reaktion.

Das bedeutet, dass Sauerstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Al}(\text{l})$  bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  und  $\text{C}(\text{s})$  bevorzugt mit Aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet.

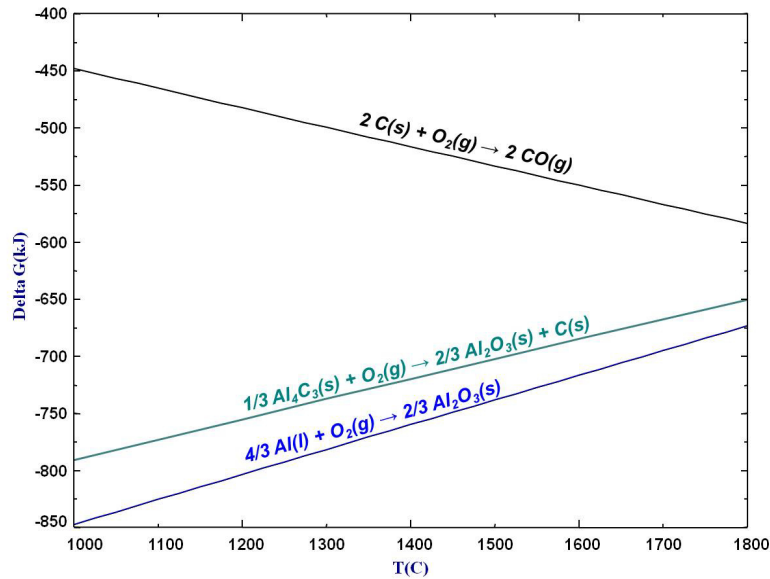


Abb. 48: Gibbs-Energie für die Bildung von  $Al_2O_3(s)$  und  $CO(g)$  aus der Reaktion von Kohlenstoff und  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  mit je  $n = 1$  mol  $O_2(g)$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abb. 49 und Abb. 50 sollen anhand des Verlaufes der Gibbs-Energien zeigen, mit welchem der im  $MgO-C$ -Gefüge möglichen Reaktionspartner  $O_2(g)$ ,  $CO(g)$  und  $MgO(s)$  die Oxidation von  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  thermodynamisch gesehen am wahrscheinlichsten ist.

Die Gibbs-Energie für die Reaktion des  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  mit  $O_2(g)$  und  $CO(g)$  wird mit steigender Temperatur für den Bereich  $1000^\circ C \leq T \leq 1800^\circ C$  positiver, die der Reaktion des  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  mit  $MgO(s)$  negativer.

Trotzdem ist die Reaktion des  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  mit  $O_2(g)$  über den gesamten Temperaturbereich von  $1000^\circ C \leq T \leq 1800^\circ C$  thermodynamisch gesehen am günstigsten, gefolgt von der Reaktion mit  $CO(g)$ . Die Bildung von  $Al_2O_3(s)$  aus der Reaktion von  $Al(l)$  bzw.  $Al_4C_3(s)$  und  $MgO(s)$  ist thermodynamisch gesehen am unwahrscheinlichsten.



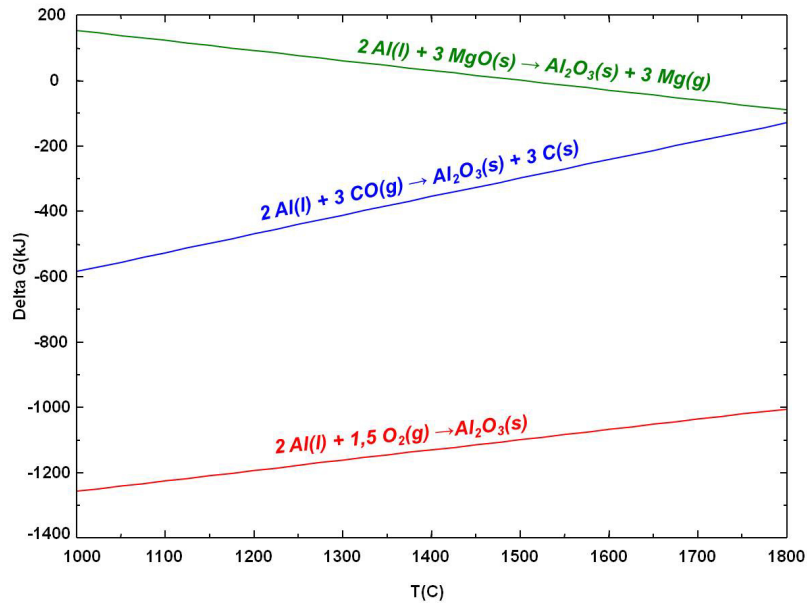


Abb. 49: Gibbs-Energien für die Oxidation von Al(l) mit verschiedenen Sauerstofflieferanten unter der Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

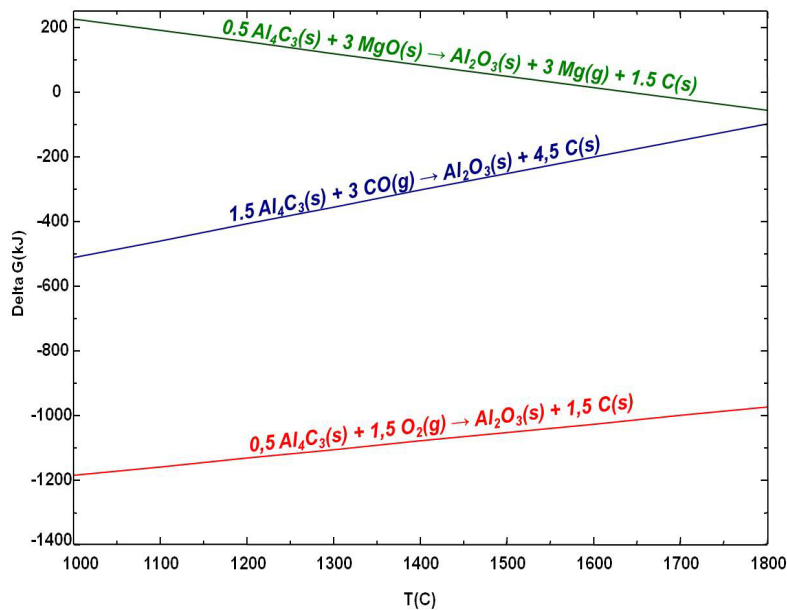


Abb. 50: Gibbs-Energien für die Oxidation von  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)}$  mit verschiedenen Sauerstofflieferanten unter der Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Da im MgO-C-System besonders im Gefügeinneren (in Abhängigkeit von der Entfernung zur Bauteiloberfläche) ein relativ geringer Sauerstoffpartialdruck anzunehmen ist, muss ermittelt werden, wie sich die thermodynamische Triebkraft der Al-Oxidation durch Umgebungssauerstoff mit sinkendem  $\text{O}_2$ -Partialdruck ändert. Hierbei ist vor allem von Interesse, ob bei Unterschreiten eines definierten Sauerstoffpartialdruckes andere Reaktionen des Aluminiums bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  wahrscheinlicher werden.

Abb. 51 und Abb. 52 zeigen anhand der Gibbs-Energie, wie sich die thermodynamische Triebkraft für die Oxidation von Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)}$  durch  $\text{O}_2\text{(g)}$  im Vergleich zur Triebkraft für

die Oxidation von Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  durch  $\text{CO}(\text{g})$  bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ändert, wenn der Partialdruck für  $\text{CO}(\text{g})$  zunächst als  $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm} = \text{konst.}$  angenommen wird.

Bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  und einem  $p_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ atm}$  wird  $\Delta G$  sowohl für die Oxidation von Al(l) mit  $\text{CO}(\text{g})$  als auch die Oxidation von  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  mit  $\text{CO}(\text{g})$  negativer und somit thermodynamisch günstiger als die Oxidation durch  $\text{O}_2(\text{g})$ . Bei einer Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$  ist dies bei  $p_{\text{O}_2} = 4,4 \cdot 10^{-16} \text{ atm}$  der Fall.

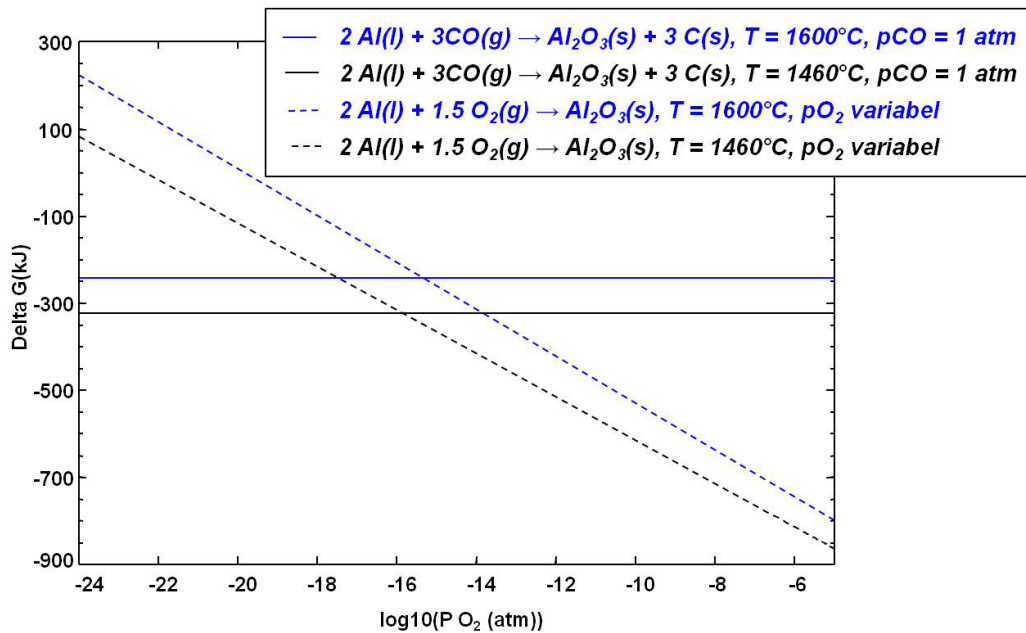


Abb. 51: Verlauf der Gibbs-Energie für Oxidation von Al(l) durch Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in Ar-Atmosphäre im Vergleich zur Gibbs-Energie für die Oxidation von Al(l) durch  $\text{CO}(\text{g})$  bei  $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ .

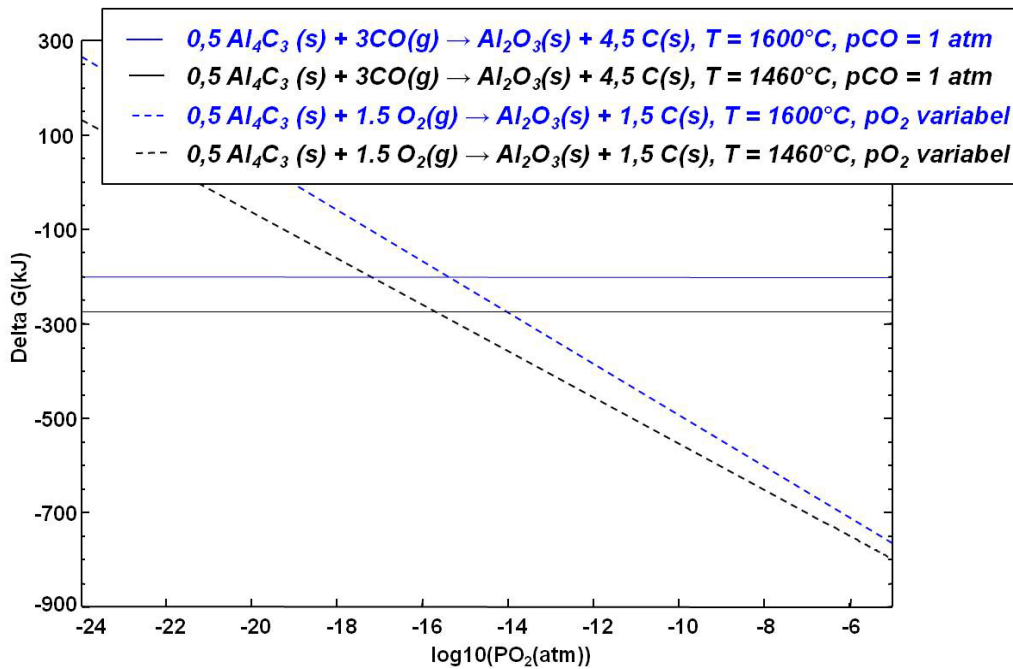


Abb. 52: Verlauf der Gibbs-Energie für Oxidation von  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  durch Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in Ar-Atmosphäre im Vergleich zur Gibbs-Energie für die Oxidation von  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  durch  $\text{CO}(\text{g})$  bei  $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ .

Weiterhin stellt sich die Frage, ob bei Unterschreiten eines charakteristischen  $\text{CO}$ -Partialdruckes  $\text{Al}(\text{l})$  bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  auch mit  $\text{MgO}(\text{s})$  als weiterer Sauerstoffquelle im  $\text{MgO-C}$ -Gefüge reagiert. Dies würde dann unter  $\text{Mg}(\text{g})$ -Bildung erfolgen, sodass diese Reaktion wiederum vom  $\text{Mg}(\text{g})$ -Partialdruck abhängt, da dieser das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion beeinflussen würde.

Abb. 53 und Abb. 54 geben den Verlauf der Gibbs-Energien für die Reaktionen von  $\text{Al}(\text{l})$  mit  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{MgO}(\text{s})$  in Abhängigkeit vom  $\text{Mg}(\text{g})$ - bzw.  $\text{CO}(\text{g})$ -Partialdruck bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$  wieder. Abb. 55 und Abb. 56 zeigen das Gleiche für die Reaktionen des  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  mit  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{MgO}(\text{s})$

Die rot eingezeichnete Linie markiert den berechneten Gleichgewichtspartialdruck von  $\text{Mg}(\text{g})$  und  $\text{CO}(\text{g})$  für die carbothermische Reduktion von  $\text{MgO}$  nach (1), bei der  $p_{\text{Mg}}$  und  $p_{\text{CO}}$  den gleichen Wert erreichen.

Der Schnittpunkt der beiden  $\Delta G$ -Geraden für die Reaktionen des  $\text{Al}(\text{l})$  bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  mit  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{MgO}(\text{s})$  liegt genau bei diesem Gleichgewichtspartialdruck von  $\text{CO}(\text{g})$  bzw.  $\text{Mg}(\text{g})$ , sowohl bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  mit  $p_{\text{Mg}/\text{CO}} = 2,09 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$  ( $\log p_{\text{Mg}/\text{CO}} = -1,68$ ) als auch bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  mit  $p_{\text{Mg}/\text{CO}} = 1,02 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$  ( $\log p_{\text{Mg}/\text{CO}} = -0,9903$ ).

Unter der Annahme, dass die Partialdrücke aller vorhandenen Gasspezies im  $\text{MgO-C}$ -Gefüge primär durch die carbothermische Reduktion des  $\text{MgO}$  bestimmt werden (da  $\text{MgO}$

und Kohlenstoff Hauptbestandteile der Magnesiakohlenstoffsteine sind), liegen die Partialdrücke im MgO-C-Gefüge im Bereich der Rot eingezeichneten Linie.

Bei einem Mg(g)- und CO(g)-Partialdruck von genau diesem Wert, sind die Reduktionen von MgO(s) und CO(g) durch Al(l) bzw. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s) im MgO-C-Gefüge gleich wahrscheinlich. Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtsgrundsatzes wird bei Unterschreitung des CO-Partialdrucks die Oxidation des Al(l) bzw. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s) durch MgO(s) begünstigt, bei Überschreiten die Oxidation durch CO(g).

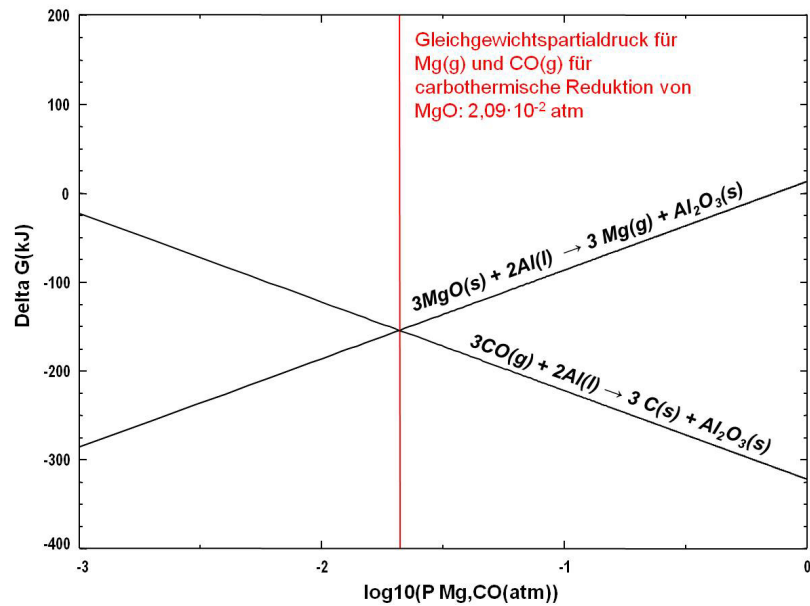


Abb. 53: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von Al(l) mit MgO(s) bzw. CO(g) bei T = 1460°C.

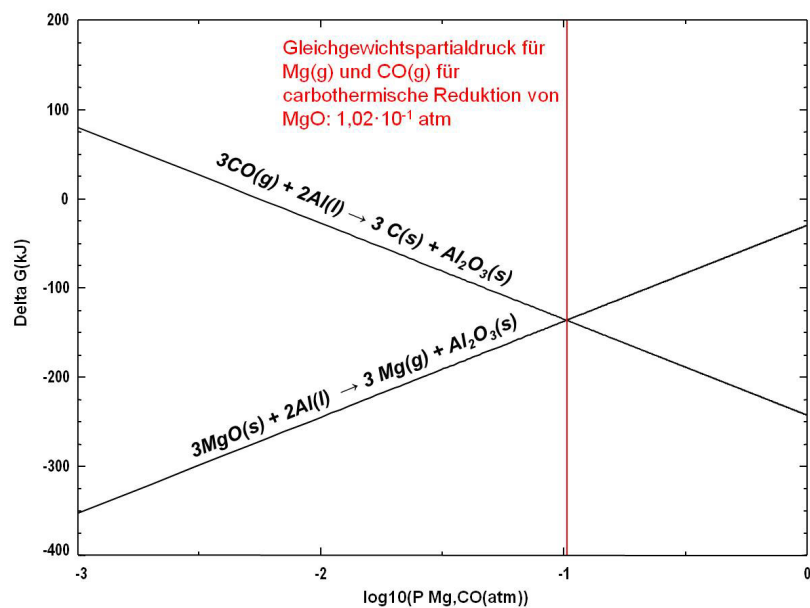


Abb. 54: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktion von Al(l) mit MgO(s) bzw. CO(g) bei T = 1600°C.

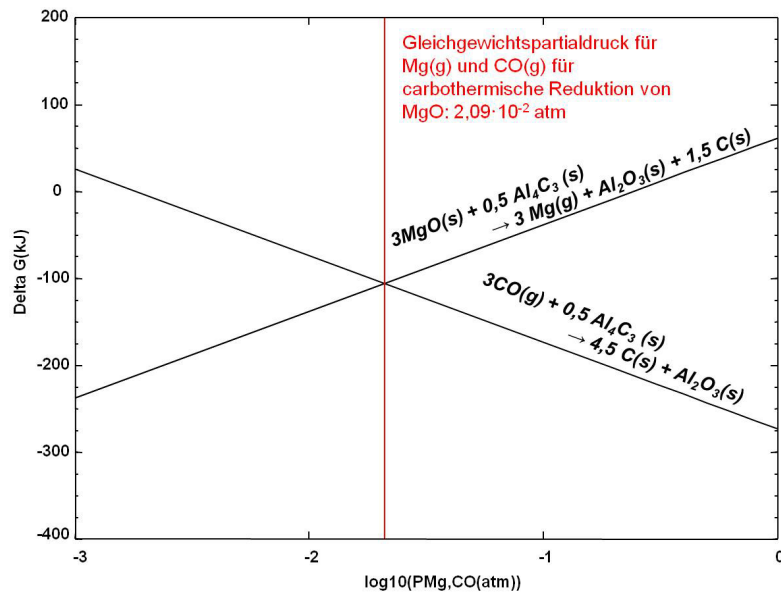


Abb. 55: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von  $Al_4C_3(s)$  mit  $MgO(s)$  bzw.  $CO(g)$  bei  $T = 1460^\circ C$ .

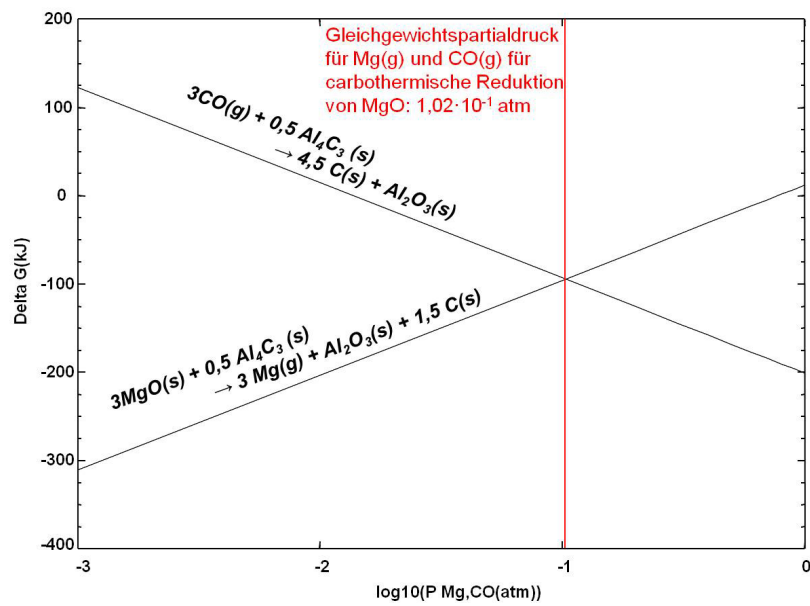


Abb. 56: Verlauf der Gibbs-Energie für die beiden Reaktionen von  $Al_4C_3(s)$  mit  $MgO(s)$  bzw.  $CO(g)$  bei  $T = 1600^\circ C$ .

Des Weiteren soll auch das Konkurrenzverhalten zwischen carbothermischer Reduktion von MgO und Reduktion von MgO durch Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  analysiert werden.

In Abb. 57 sind die Verläufe der Gibbs-Energien für die Reduktion des MgO(s) durch C(s) und Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  unter Bildung von Mg(g) für den Temperaturbereich  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  dargestellt. Daraus ist abzulesen, dass die Reduktion des MgO(s) durch Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  über den gesamten Temperaturbereich eine geringere Gibbs-Energie aufweist und somit thermodynamisch wahrscheinlicher ist als die Reduktion des MgO(s) durch C(s). Das bedeutet, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  und C(s) bevorzugt die Reduktion des MgO(s) durch die jeweilige Aluminiumverbindung unter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - mit anschließender Spinellbildung erfolgt.

Allerdings wird der  $\Delta G$ -Wert für die MgO-Reduktion durch Al(l) erst ab  $T \approx 1500^\circ\text{C}$  negativ, für die MgO-Reduktion durch  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  ab  $T = 1634^\circ\text{C}$  (siehe rote Linie). Für die carbothermische Reduktion des MgO ist  $\Delta G$  über den gesamten Temperaturbereich  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1800^\circ\text{C}$  positiv. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, dass die carbothermische Reduktion unter Inertbedingungen bereits ab  $T = 1400^\circ\text{C}$  stattfinden kann [2].

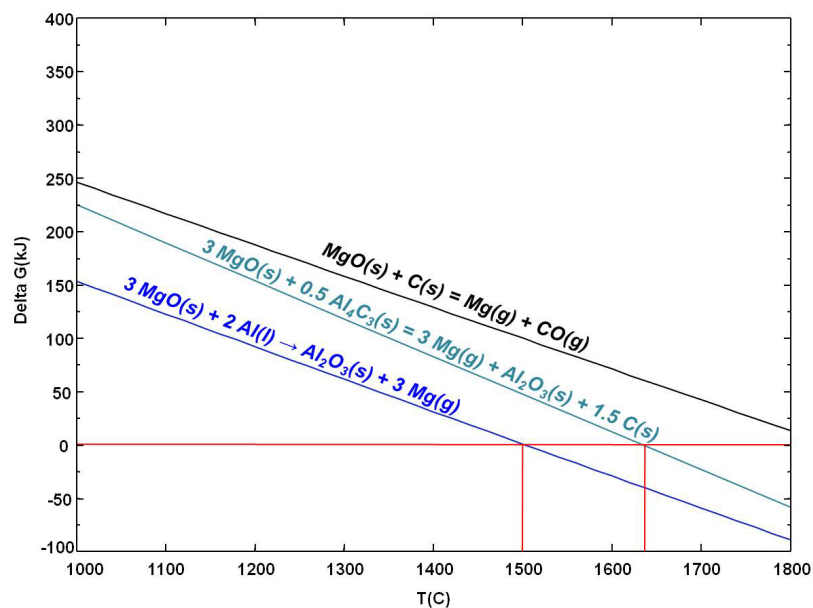


Abb. 57: Gibbs-Energie für die carbothermische Reduktion von MgO(s) und die Reduktion von MgO(s) durch Al(l) bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

### Gleichgewichtspartialdrücke

Tab. 26 und Tab. 27 zeigen die berechneten Gleichgewichtspartialdrücke von Mg(g), CO(g), Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g) bei T = 1460°C und T = 1600°C für die Systeme MgO-C und MgO-C-Al. Um auch die Atmosphärenbedingungen nach erfolgter Oxidation des Aluminiums im Gefüge einschätzen zu können, wurden außerdem die Gleichgewichtspartialdrücke für die Systeme MgO-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO-C-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet.

Durch Anwesenheit von Al oder Al-Verbindungen entstehen neben Mg(g) und CO(g) die sublimierten Phasen des Aluminiums Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g).

Besonders auffällig ist außerdem, dass der Mg-Partialdruck in Anwesenheit von metallischem Al bzw. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (siehe MgO-C-Al-System) über dem Mg-Gleichgewichtspartialdruck im reinen MgO-C-System steigt. Im MgO-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System liegt er leicht darunter. In Anwesenheit von Spinell bilden sich gasförmige Al-Verbindungen, allerdings weniger als in Anwesenheit von metallischem Al und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Gleichgewichtspartialdrücke von Mg(g) und CO(g) sind hier gleich denen im reinen MgO-C-System.

Tab. 26: Gleichgewichtspartialdrücke gasförmiger Spezies innerhalb unterschiedlicher Systeme bei T = 1460°C.

Systeme	Mg(g) [atm]	CO(g) [atm]	Al(g) [atm]	Al <sub>2</sub> O(g) [atm]
<b>MgO-C</b>	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$		
<b>MgO-C-Al</b>	$2,91 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$6,64 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-6}$
<b>MgO-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$4,40 \cdot 10^{-7}$
<b>MgO-C-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$8,77 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Tab. 27: Gleichgewichtspartialdrücke gasförmiger Spezies innerhalb unterschiedlicher Systeme bei T = 1600°C.

Systeme	Mg(g) [atm]	CO(g) [atm]	Al(g) [atm]	Al <sub>2</sub> O(g) [atm]
<b>MgO-C</b>	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$		
<b>MgO-C-Al</b>	$4,29 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$
<b>MgO-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$6,56 \cdot 10^{-2}$	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$
<b>MgO-C-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$

#### 4.2.6 Gravimetrische Untersuchungen an Modellwerkstoffen zum Einfluss weiterer Additive auf die thermochemische Stabilität von Magnesiakohlenstoffmaterialien

Abb. 58 zeigt den Gewichtsverlust der MgO-C-Proben mit den metallischen Additiven MgAl (dieses wird wie Al als Antioxidant eingesetzt) und Mg im Vergleich zu den MgO-C-Referenzproben unter Vakuum und Normaldruck bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ . Sowohl durch Zugabe von MgAl als auch Mg wird bei einer Temperatur von  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  der Gewichtsverlust unter Vakuum und Normaldruck erhöht.

Bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  hat die Zugabe von MgAl unter Vakuum keinen signifikanten Einfluss auf die Gewichtsabnahme, unter Normaldruck hingegen führt sie zu einer Verringerung des Gewichtsverlusts.

Mg im MgO-C-Gefüge bewirkt auch bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  sowohl unter Vakuum als auch Normaldruck eine Erhöhung des Gewichtsverlusts.

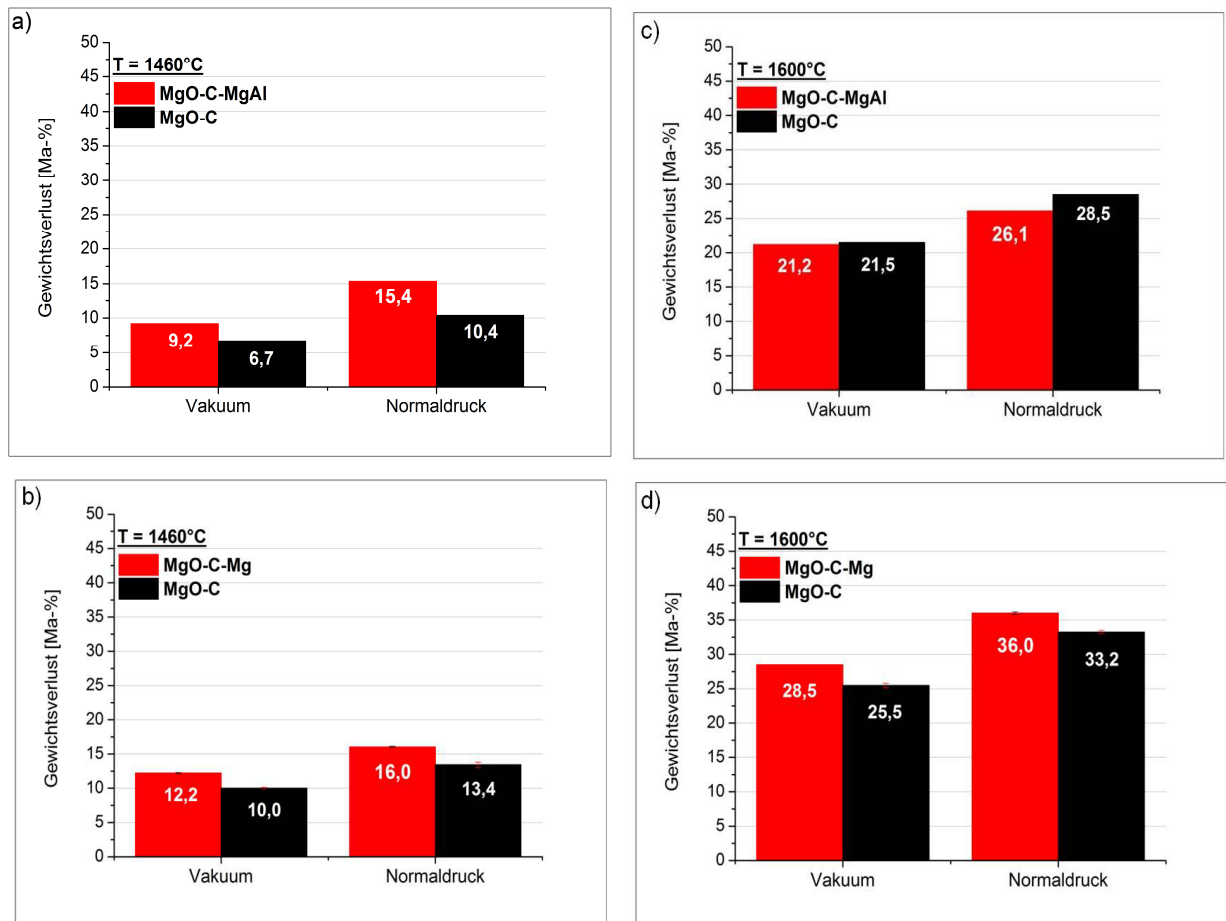


Abb. 58: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne metallische Zusätze bei a-b)  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und c-d)  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.



In Abb. 59 ist der Gewichtsverlust der MgO-C-Proben mit den oxidischen Additiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zur MgO-C-Referenzprobe unter Vakuum und Normaldruck bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$  dargestellt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bewirken bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  sowohl unter Vakuum als auch unter Normaldruck eine Erhöhung des Gewichtsverlusts im Vergleich zur Additiv-freien MgO-C-Referenzprobe. Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  hingegen wird der Gewichtsverlust durch die Zugabe beider Oxide unter Vakuum und Normaldruck verringert.

Die Zugabe von  $\text{TiO}_2$  bewirkt bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  unter Vakuum eine enorme Gewichtsabnahme um  $\Delta m = 30,5 \text{ Ma-\%}$ , was knapp dem Dreifachen des Gewichtsverlusts der reinen MgO-C-Probe entspricht. Unter Normaldruck hingegen ist kein Einfluss des  $\text{TiO}_2$  auf den Gewichtsverlust festzustellen.

Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  führt die Zugabe von  $\text{TiO}_2$  im Vakuum zu einer Erhöhung des Gewichtsverlusts um etwa das Doppelte gegenüber der MgO-C-Referenzprobe. Auch unter Normaldruck ist der Gewichtsverlust der MgO-C- $\text{TiO}_2$ -Probe höher als der der reinen MgO-C-Probe, allerdings beträgt die Differenz hier zum Gewichtsverlust der reinen MgO-C-Probe nur 5,1 Prozentpunkte.

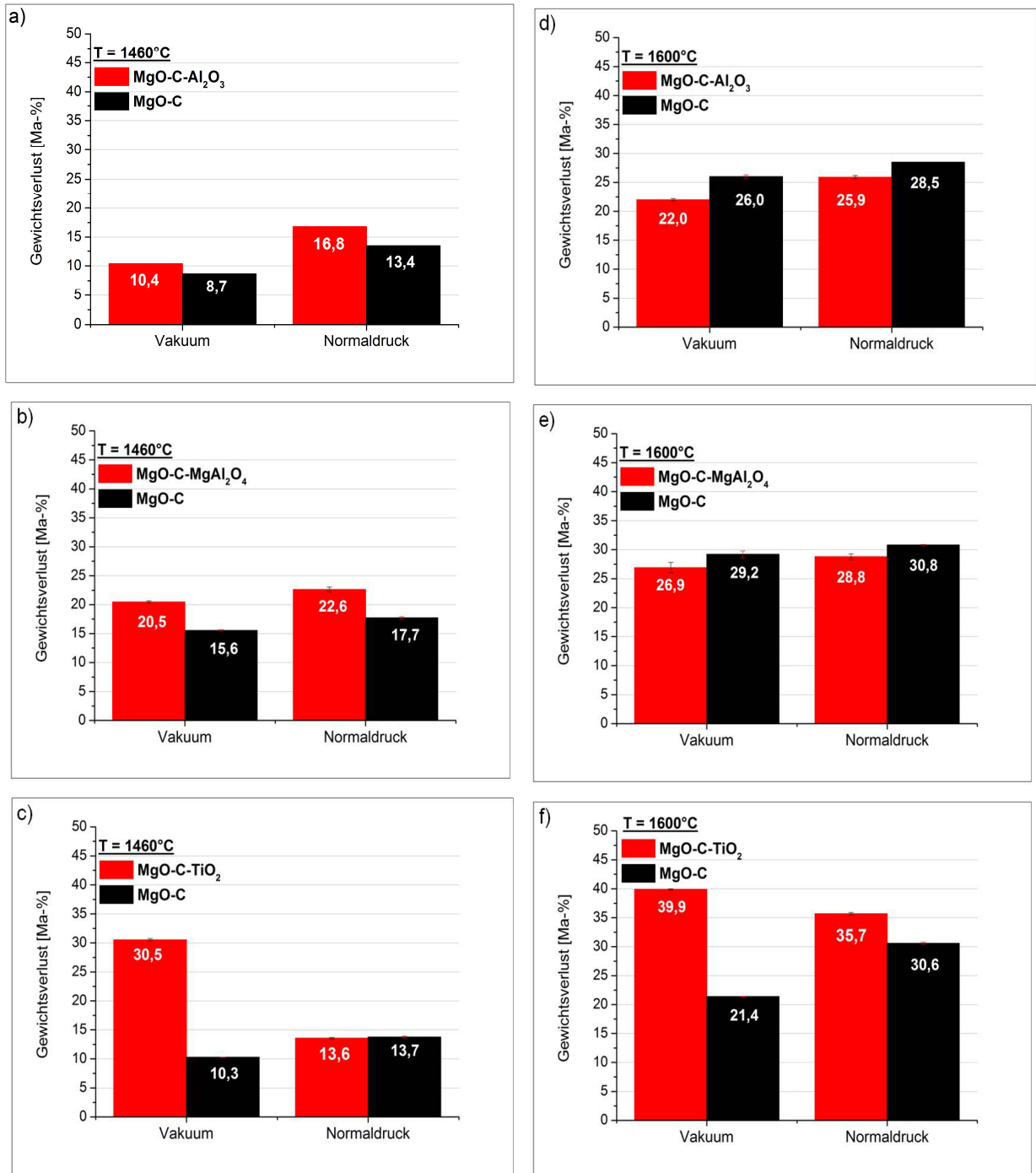


Abb. 59: Gewichtsverlust von MgO-C mit und ohne oxidische Zusätze bei a-c) T = 1460°C und d-f) T = 1600°C in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.

#### 4.2.7 Gefügeuntersuchungen an den MgO-C-Additiv-Modellwerkstoffen

*Metallische Additive: MgO-C-MgAl / -Mg*

Abb. 60 zeigt die Gefüge der MgO-C-Proben mit MgAl und Mg im Vergleich zu ihren jeweiligen MgO-C-Referenzproben nach der thermischen Behandlung. Da die Proben sich in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes optisch nicht unterscheiden und auch in Abhängigkeit der Temperatur nur ein Unterschied bezüglich Versinterungsgrad und Porosität, aber nicht bezüglich der Reaktionsprodukte besteht, sind beispielhaft die Gefügaufnahmen nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  im Vakuum aufgeführt.

Bei Betrachtung der MgO-C-MgAl-Probe erscheint es so, als seien die Körner vermehrt durch Sinterhalse verbunden als in der MgAl-freien MgO-C-Probe. Weitere Unterschiede sind hier zunächst nicht feststellbar.

Die MgO-C-Mg-Probe zeigt nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  keinen Unterschied zur reinen MgO-C-Probe. Metallisches Mg ist nicht mehr vorhanden.

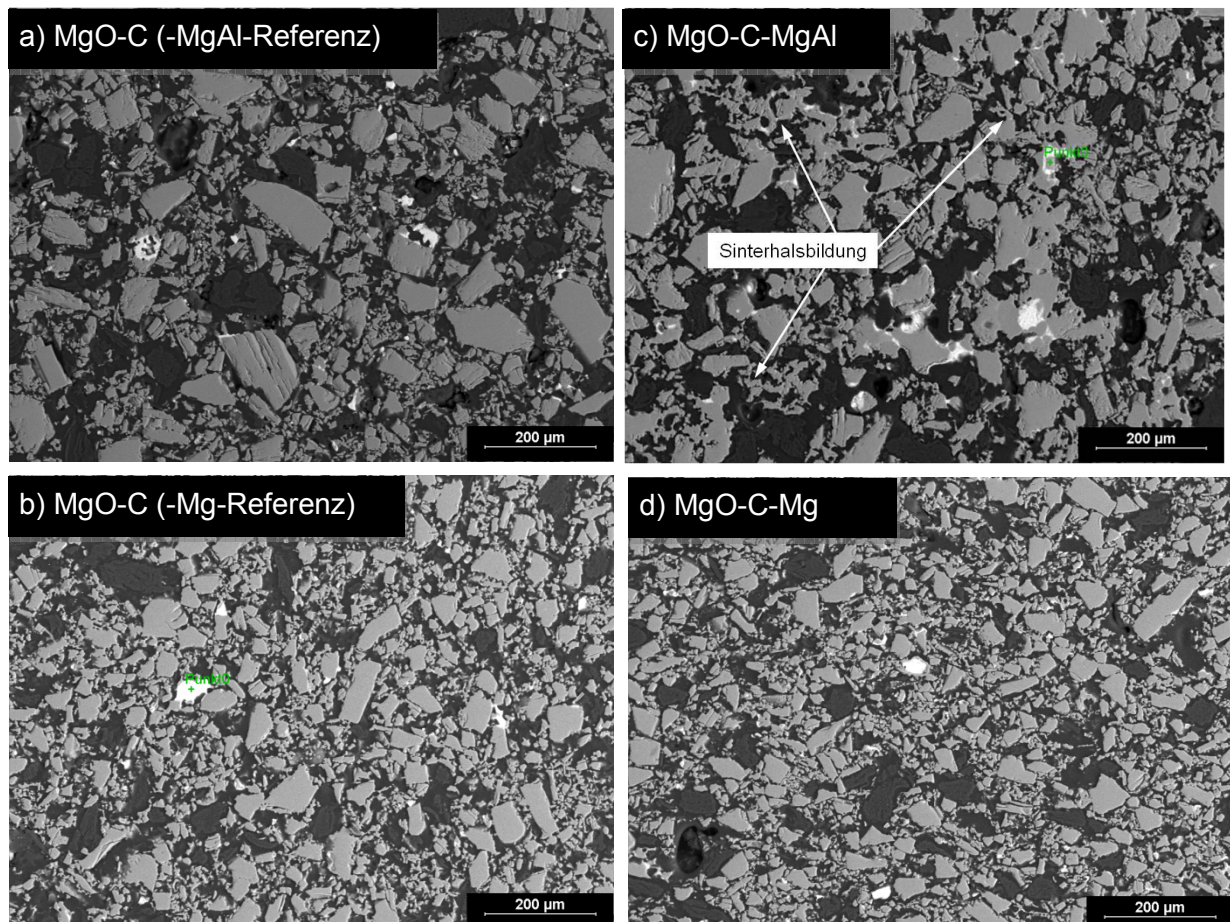


Abb. 60: Gefüge der a-b) MgO-C-Referenzproben im Vergleich zu den c-d) dazugehörigen MgO-C-Additiv<sub>met</sub>-Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  im Vakuum. (150x)



In Abb. 61 wird das Gefüge der MgO-C-MgAl-Probe mit Element-Mapping nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  im Vakuum bewertet. Ähnlich zur MgO-C-Al-Probe konzentrieren sich Al, Si und Ca in der MgO-C-MgAl-Probe an den gleichen Stellen im Gefüge. Ebenfalls wie bei Zugabe von Al bilden sich Spinell (rot gefärbt) und quaternäre Phasen (blau gefärbt), bestehend aus CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterschiedlicher Zusammensetzung.

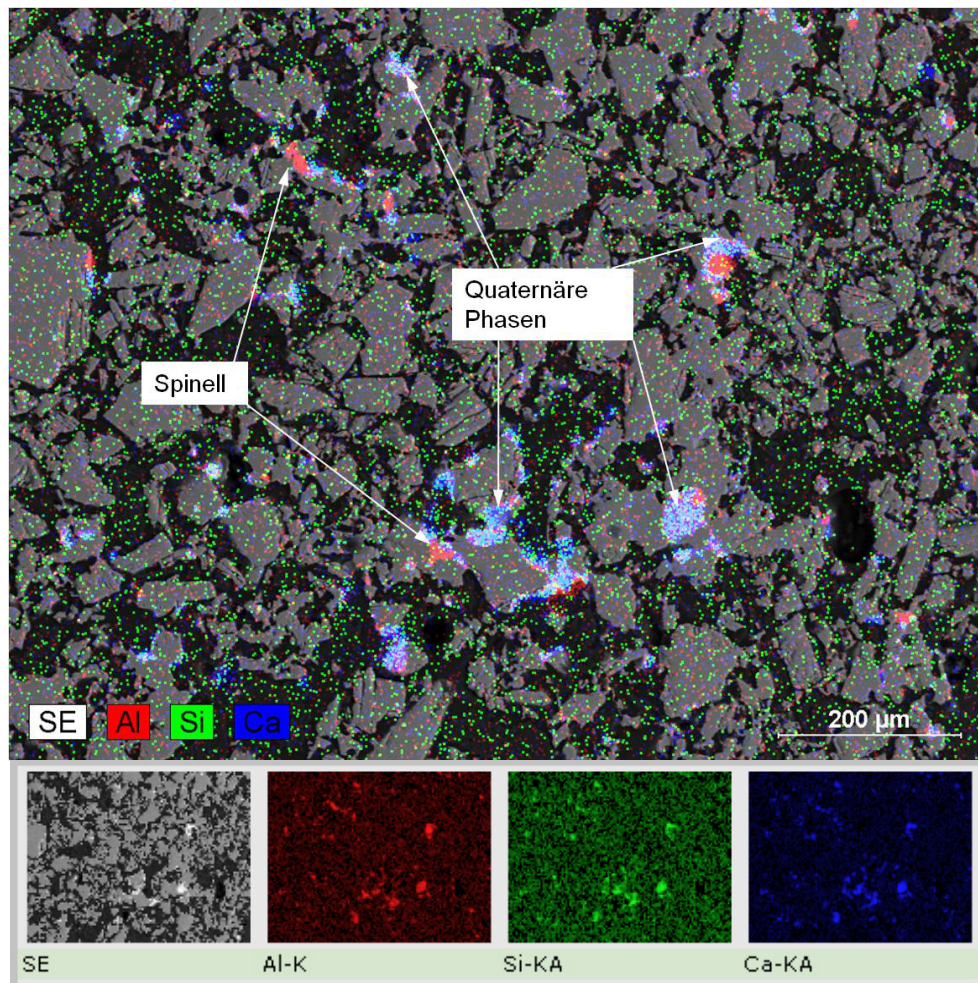


Abb. 61: Element-Mapping der MgO-C-MgAl-Probe. (150x)

Oxidische Additive:  $MgO-C-Al_2O_3$  /  $-MgAl_2O_4$  /  $-TiO_2$

Abb. 62 zeigt die  $MgO-C$ -Proben mit den oxidischen Additiven  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$  und  $TiO_2$  im Vergleich zu ihren jeweiligen  $MgO-C$ -Referenzproben nach der thermischen Behandlung wiederum beispielhaft bei  $T = 1600^\circ C$  im Vakuum.

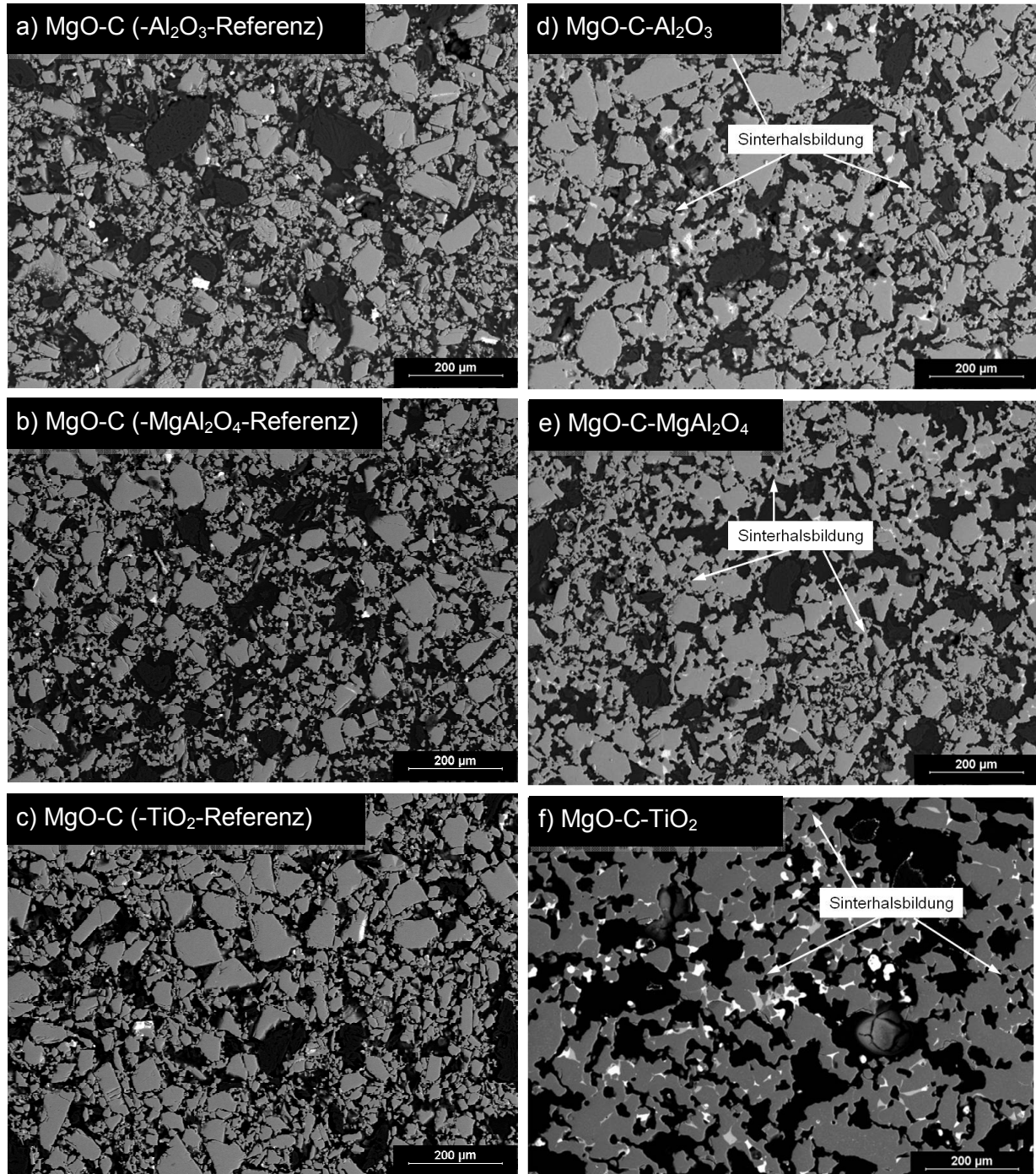


Abb. 62: Gefüge der a-c)  $MgO-C$ -Referenzproben im Vergleich zu den d-f) dazugehörigen  $MgO-C$ -Additiv<sub>oxid</sub> - Proben nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^\circ C$  im Vakuum. (150x)

Alle drei Gefüge der MgO-C-Proben mit oxidischen Additiven, besonders MgO-C-TiO<sub>2</sub>, wirken stärker versintert als das Gefüge ihrer jeweiligen Referenzprobe. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthaltenden Gefüge scheinen sich darüber hinaus nicht von ihrer Referenz zu unterscheiden.

Das MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Gefüge hingegen wirkt wesentlich poröser gegenüber seiner reinen MgO-C-Referenzprobe. Der Graphit ist hier fast vollständig verbraucht. Desweiteren wird der Gehalt an Nebenphasen (helle Bereiche) durch TiO<sub>2</sub> signifikant gesteigert, was auch im folgenden Element-Mapping des Gefüges sichtbar wird (siehe Abb. 63 c).



Abb. 63 zeigt Element-Mappings der Gefüge der MgO-C-Proben mit a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und c)  $\text{TiO}_2$  nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  unter Vakuum.

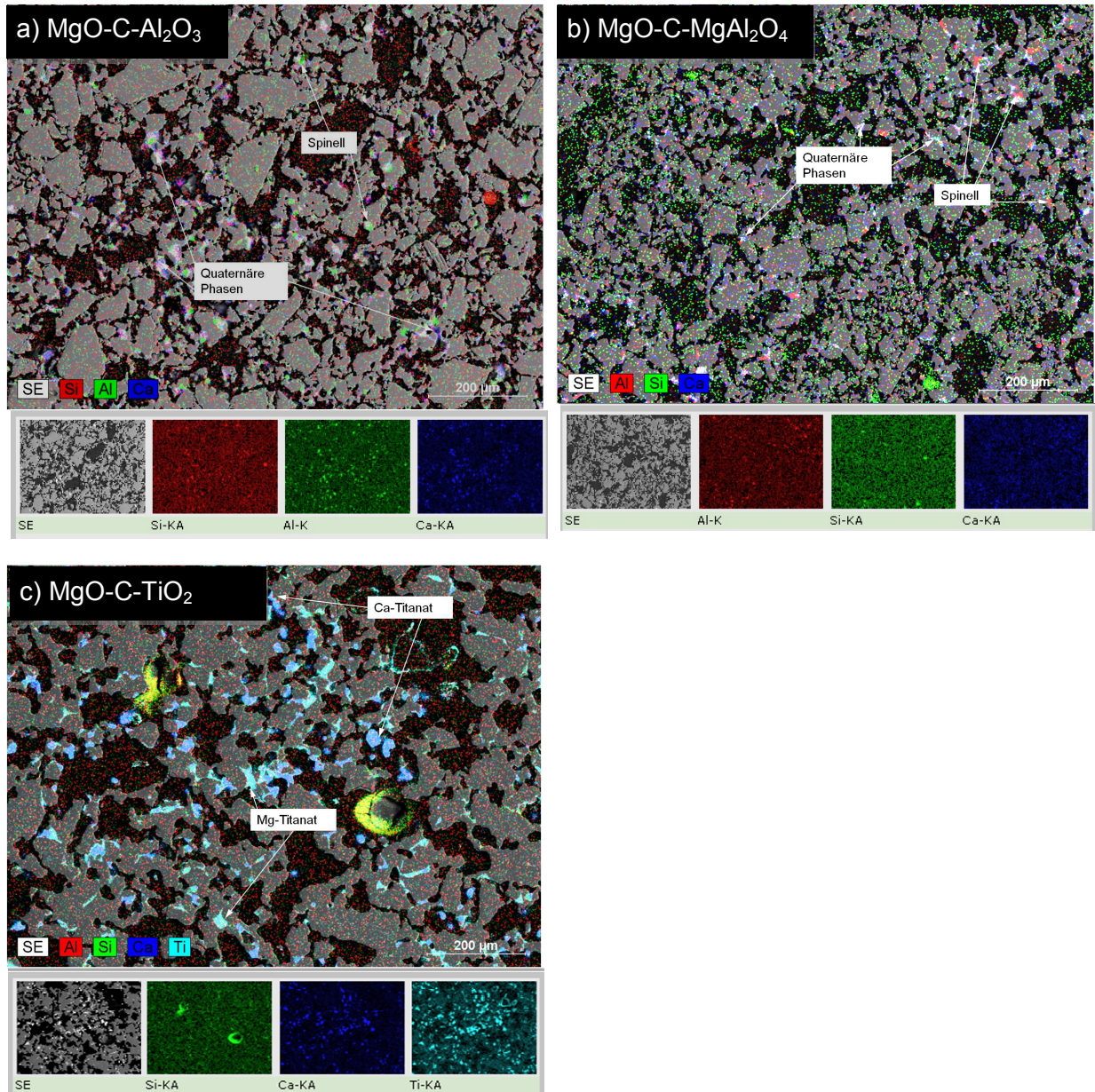


Abb. 63: Element-Mapping der MgO-C-Additiv<sub>Oxid</sub>-Proben. (150x)

Im MgO-C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und MgO-C- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Gefüge konzentrieren sich Al, Mg, Si und Ca analog der MgO-C-Proben mit Al und MgAl an den gleichen Stellen im Gefüge auf und bilden quaternäre Phasen verschiedener Zusammensetzungen (blau-rosa gefärbte Bereiche Abb. 63 a für MgO-C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; blau gefärbte Bereiche Abb. 63 b für MgO-C- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Probe).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet außerdem mit MgO Spinell (grün gefärbte Bereiche Abb. 63 a). Die Spinellphasen liegen sowohl in der MgO-C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe mit in-situ Spinellbildung als auch in der MgO-C- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Probe mit bereits vorliegendem Spinell (rot gefärbte Bereiche Abb. 63 b) zwischen den MgO-Körnern vor.

TiO<sub>2</sub> verteilt sich über das gesamte MgO-C-Gefüge und bildet mit MgO und CaO Calcium- (blau) und Magnesiumtitanate (türkis, siehe Abb. 63 c). SiO<sub>2</sub> und Graphit sind kaum noch vorhanden. Restlich verbliebener Graphit ist umsäumt von Ti-Ablagerungen in Form von metallischem Ti oder TiC.

In Tab. 28 sind die Zusammensetzungen der gebildeten Calcium- und Magnesiumtitanate beispielhaft dargestellt. Die gemessenen Anteile an MgO und TiO<sub>2</sub> deuten auf eine Entstehung von sowohl MgTiO<sub>3</sub> (Geikielith) als auch Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (Qandilit) hin. Die gemessenen stöchiometrischen Verhältnisse von CaO und TiO<sub>2</sub> in den Calciumtitanaten entsprechen CaTiO<sub>3</sub> (Perowskit). Niedrige Anteile an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können ursächlich durch die geringen Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verunreinigungen in den Rohstoffen vorhanden sein.

Tab. 28: Ergebnisse der EDX-Analysen der mit TiO<sub>2</sub> gebildeten Titanate nach der Temperaturbehandlung der MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Proben bei T = 1460°C (alle Angaben in [Ma.-%]).

<i>Probe</i>		TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ca-Titanat</b>	<b>Messpunkt 1 (CaTiO<sub>3</sub>)</b>	59		41	
	<b>Messpunkt 2 (CaTiO<sub>3</sub>)</b>	58	1	41	
<b>Mg-Titanat</b>	<b>Messpunkt 1 (MgTiO<sub>3</sub>/Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)</b>	58	40		2
	<b>Messpunkt 2 (MgTiO<sub>3</sub>/Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)</b>	51	47		2



Bei näherer Betrachtung des MgO im MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Gefüge werden außerdem helle Punkte im Korn sichtbar (siehe Abb. 64, Ellipse 5). EDX-Analysen ergeben Spuren an TiO<sub>2</sub> ( $\approx 2$  Ma-%) im MgO-Korn.

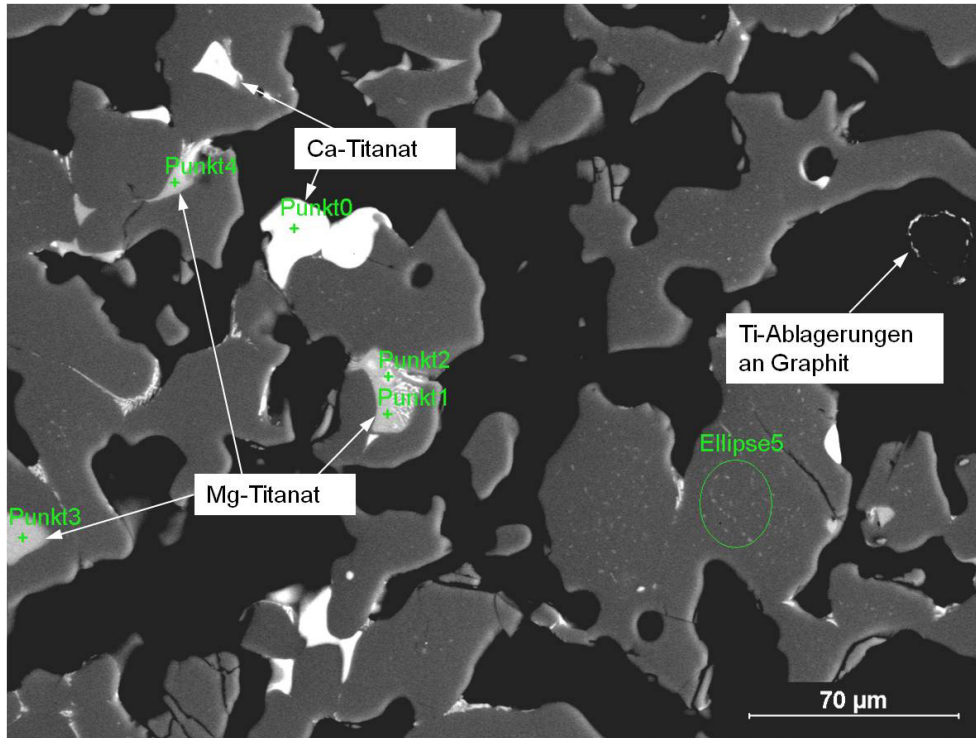


Abb. 64: MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Gefüge nach thermischer Behandlung bei T = 1600°C. (500x)

### **4.3 Zum Einfluss des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion von MgO**

#### **4.3.1 Thermogravimetrische Untersuchungen am System MgO-C bei variierender Temperatur und variierendem Umgebungsdruck**

In den Versuchen zur Bestimmung des Einfluss des Umgebungsdruckes erfolgte die Messung des Gewichtsverlusts bei den Umgebungsdrücken  $p = 100, 250, 500, 750$  und  $1013$  mbar. Ein Umgebungsdruck von  $p = 100$  mbar war bei den thermogravimetrischen Messungen der minimal technisch mögliche Druck. In den Stahlwerken liegen während der Vakuumbehandlung in der Regel niedrigere Drücke im Bereich  $0 < p \leq 5$  mbar vor. Trotzdem können anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen Zusammenhänge zwischen Druck, Temperatur und Gewichtsverlust ermittelt werden, die auch Rückschlüsse auf das Verhalten eines Magnesiakohlenstoffsteins im betrieblichen Einsatz zulassen.

Das untersuchte Temperaturintervall war  $1460^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$  mit der maximal technisch möglichen Temperatur für die Versuche in der TG von  $T = 1500^{\circ}\text{C}$ .

Die Abbildungen Abb. 65 bis Abb. 67 zeigen die entsprechenden Kurvenverläufe des zeit- und druckabhängigen Gewichtsverlusts bei den verschiedenen Temperaturen und Abb. 68 bis Abb. 70 die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Zunächst sollen die Kurvenverläufe des Gewichtsverlusts kurz erläutert werden. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse der TG-Messungen soll anschließend wie in Kap. 4.3.2. anhand der Kurven der zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten als Ableitung vom zeitabhängigen Gewichtsverlusts erfolgen.

Bei einer Temperatur von  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  ist der gemessene Gewichtsverlust bei einem Umgebungsdruck von  $p = 100$  mbar mit knapp  $\Delta m = 4$  Ma-% am höchsten (siehe Abb. 65). Der geringste Gewichtsverlust von  $\Delta m = 1,6$  Ma-% wurde bei  $p = 500$  mbar gemessen. Dazwischen liegen die Gewichtsverluste, welche bei den Drücken  $p = 250, 750$  und  $1013$  mbar gemessen wurden. Es ist kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen Umgebungsdruck und Gewichtsverlust erkennbar.

Die Kurven des Gewichtsverlusts bei  $p = 250$  und  $500$  mbar verlaufen quasilinear mit der Einschränkung einer leichten Krümmung der Kurven zu Beginn der Messung. Diese Abweichung vom linearen Verhalten wird bei der späteren Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten deutlicher erkennbar. Bei  $p = 100, 750$  und  $1013$  mbar ist ein unterschiedlich stark gekrümmter Kurvenverlauf zu sehen.

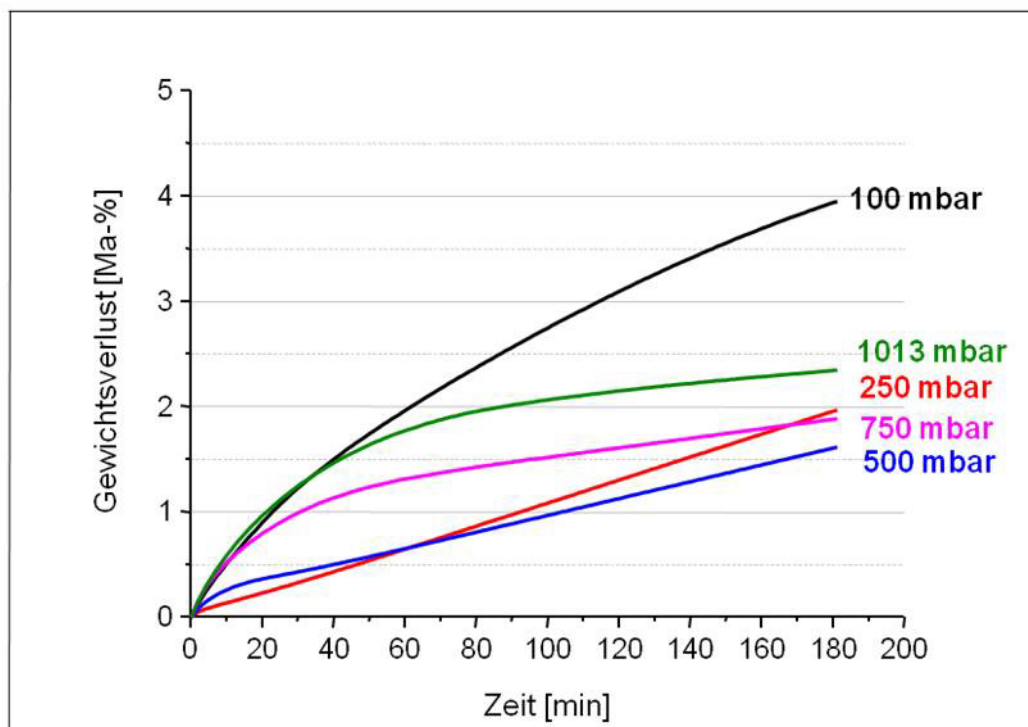


Abb. 65: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .

Bei  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  sind die Kurvenverläufe für die verschiedenen Umgebungsdrücke prinzipiell ähnlich denen bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  (vgl. Abb. 66 und Abb. 67). Nur die Kurve des Gewichtsverlusts bei  $p = 500$  mbar verzeichnet jetzt eine deutliche Krümmung und weicht damit vom quasilinearen Kurvenverlauf bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $p = 500$  mbar ab. Nach wie vor liegt der Gewichtsverlust bei  $p = 100$  mbar am höchsten, der bei  $p = 500$  mbar am niedrigsten, und es ist kein Zusammenhang zwischen Umgebungsdruck und Gewichtsverlust zu erkennen. Gewichtsverlauf und -verlust bei  $p = 750$  mbar haben sich denen bei  $p = 1013$  mbar angeglichen.

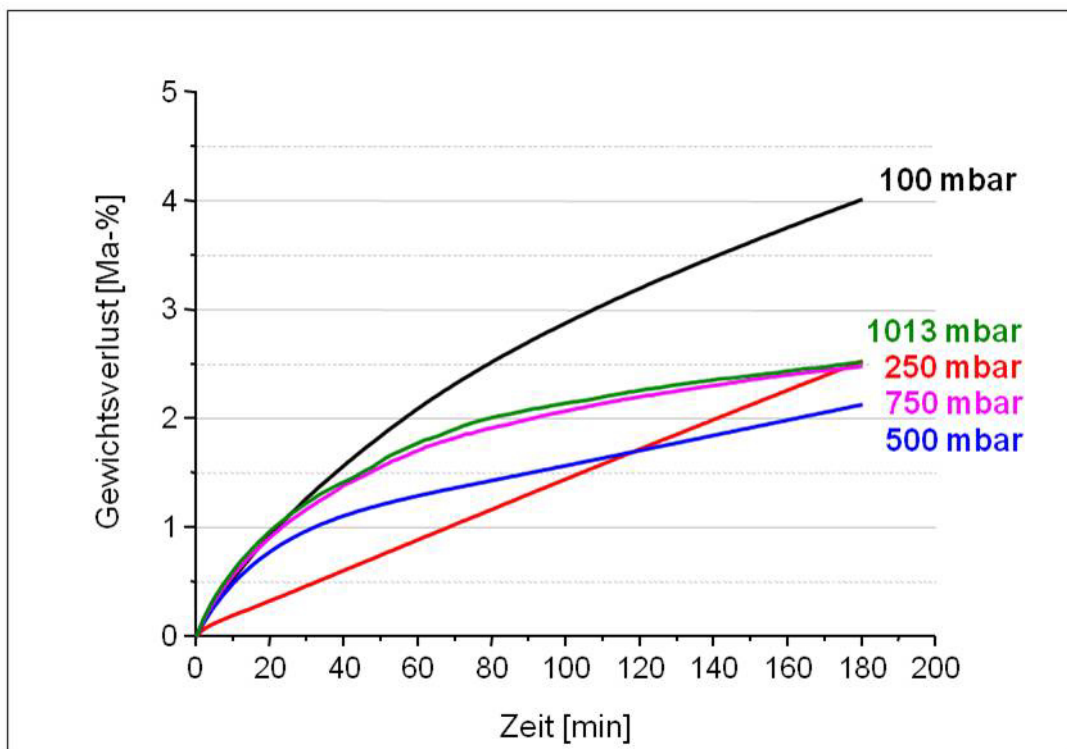


Abb. 66: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1480^{\circ}\text{C}$ .

Der Verlauf des zeitabhängigen Gewichtsverlusts hat sich bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  auch für  $p = 250$  mbar geändert. Auch hier liegt die Kurve nun gekrümmt vor und weist einen der Kurve bei  $p = 100$  mbar ähnlichen Verlauf auf mit einem Gewichtsverlust, der deutlich über den Gewichtsverlusten bei höheren Umgebungsdrücken liegt.

Auch die Kurven der zeitabhängigen Gewichtsverluste bei  $p = 500, 750$  und  $1013$  mbar verlaufen ähnlich zueinander.

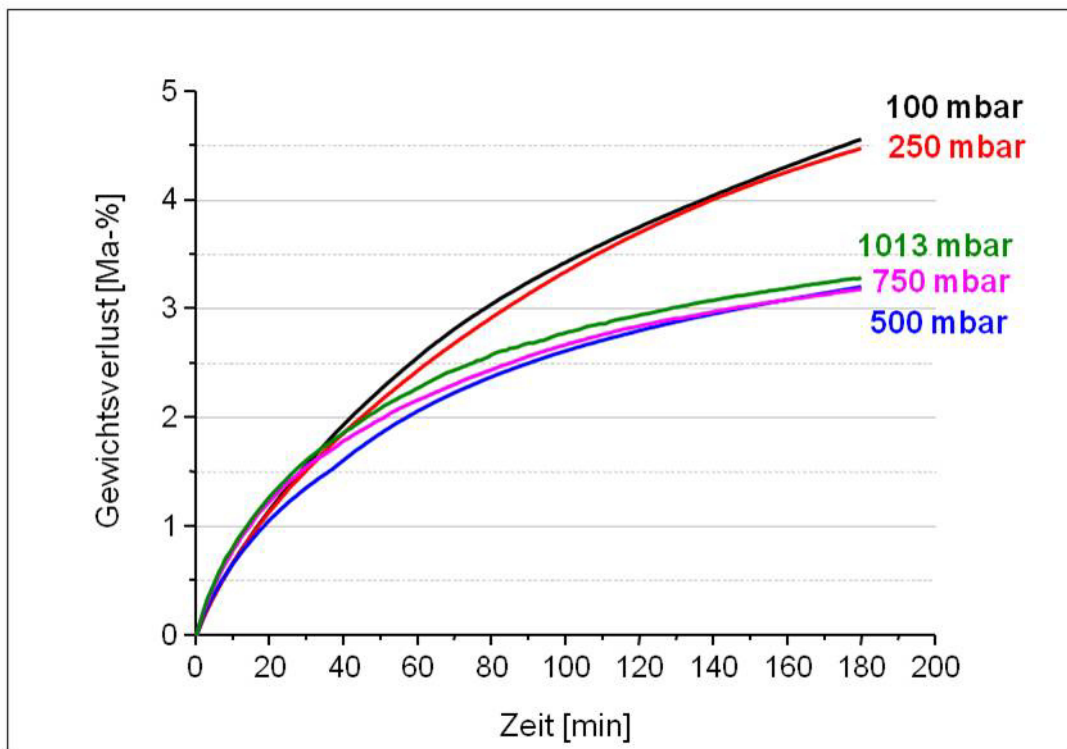


Abb. 67: Zeitabhängiger Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$ .

Anhand der zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit, dargestellt in Abb. 68 bis Abb. 70 als Ableitung vom zeitabhängigen Gewichtsverlust, können weitere, detailliertere Aussagen über den Einfluss des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion getroffen werden.

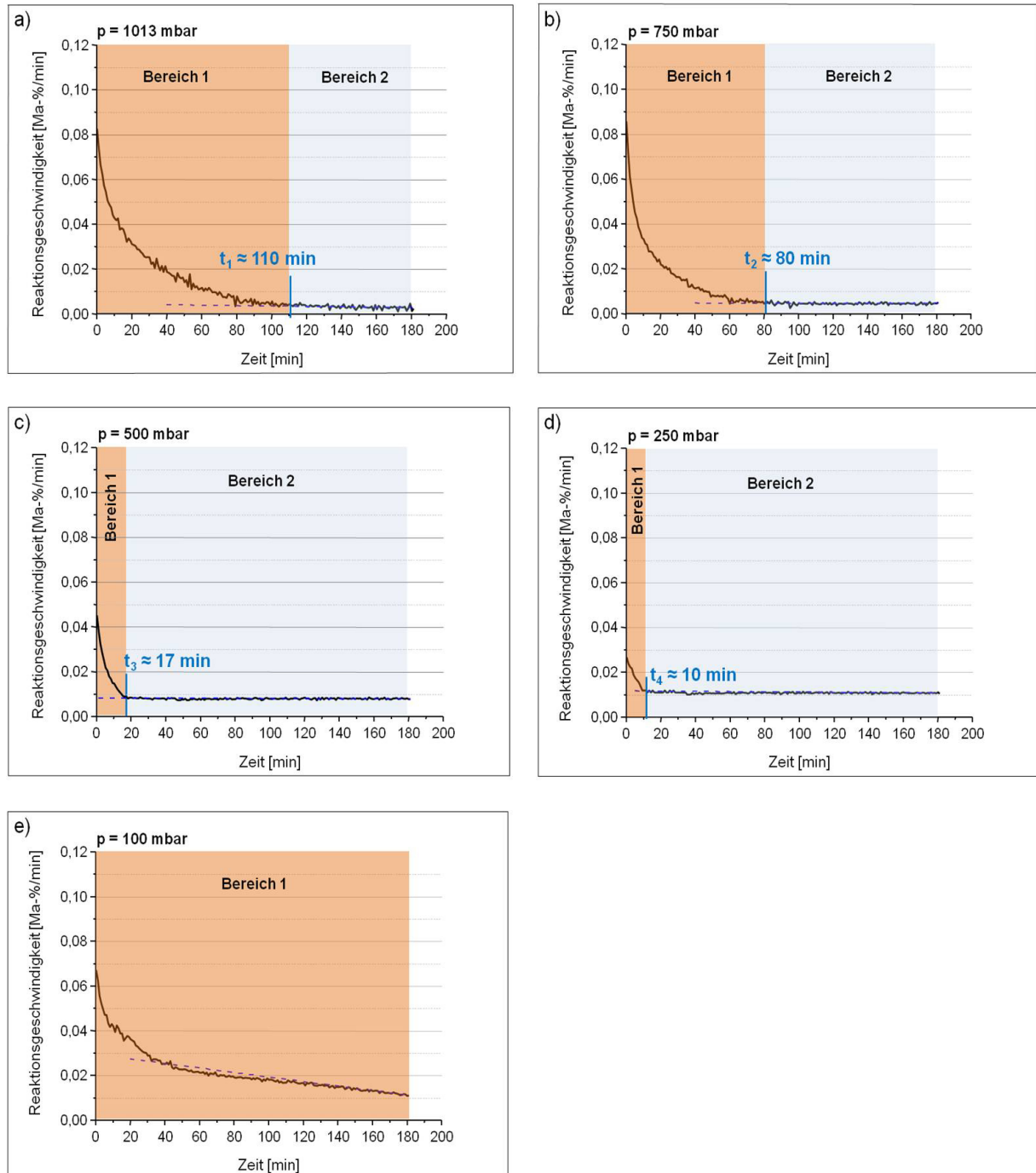


Abb. 68: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ .

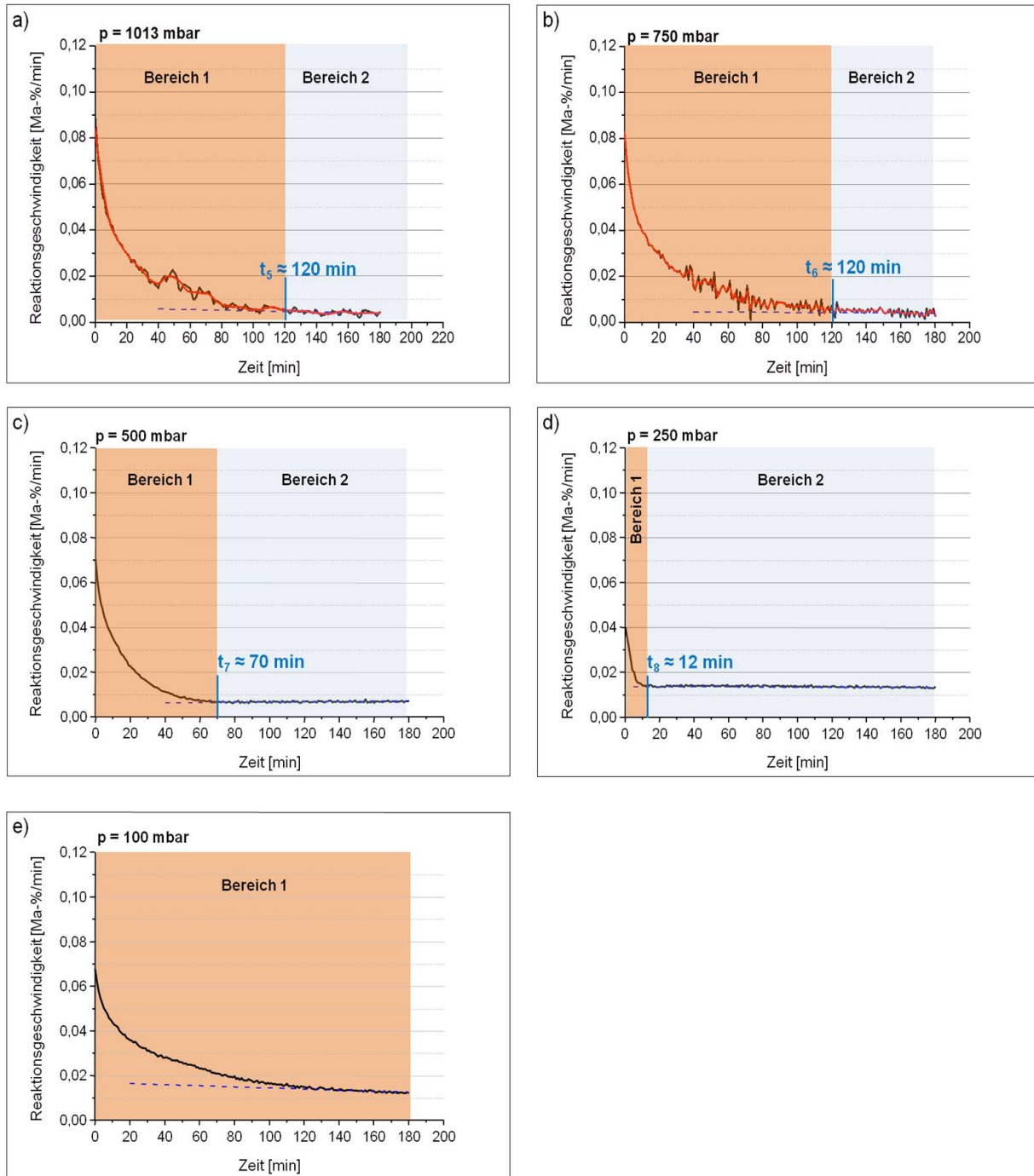


Abb. 69: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1480^\circ\text{C}$ .

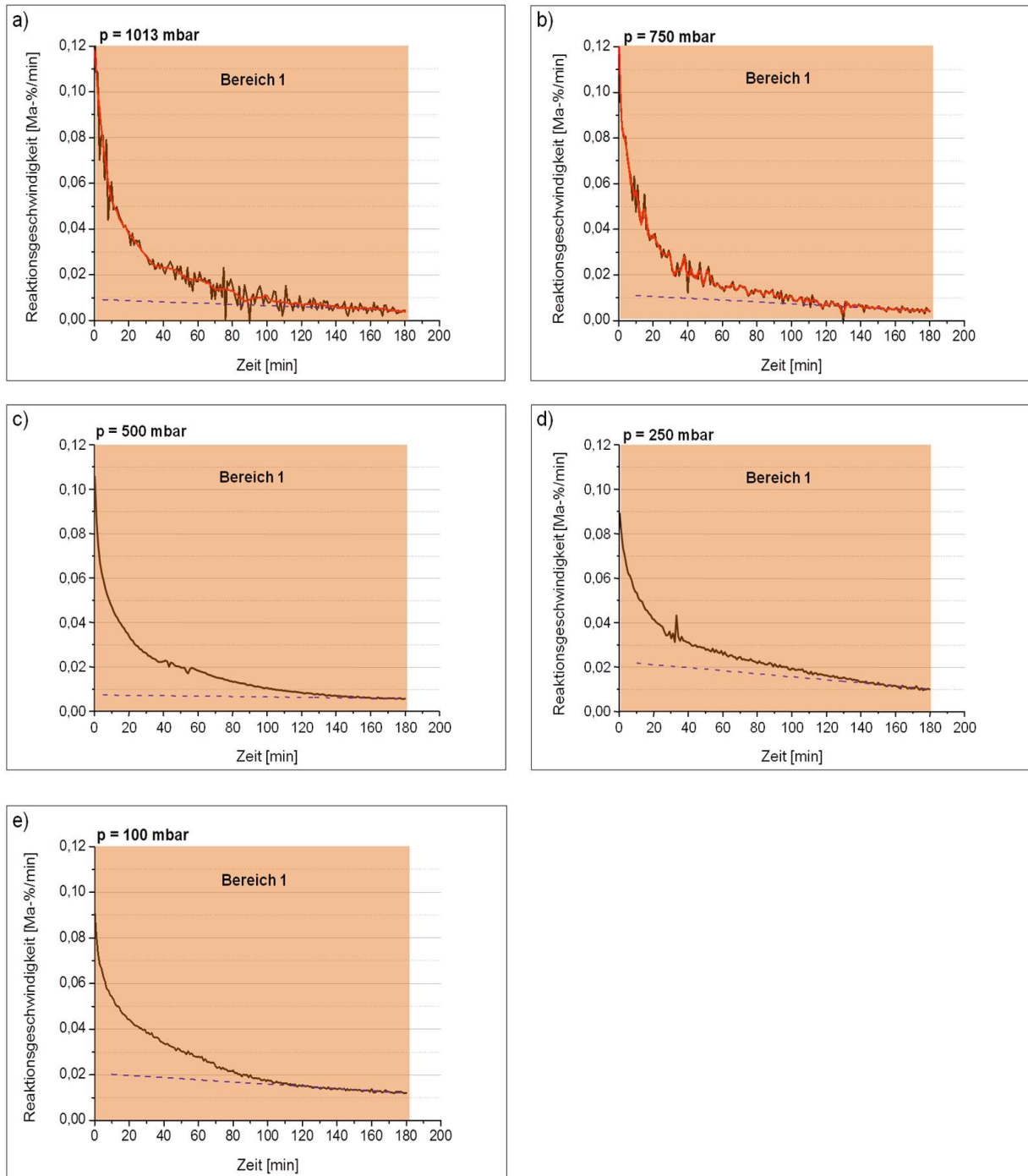


Abb. 70: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$ .

Wie in Kap. 4.1.3 wurden die Verläufe der zeitabhängigen Gewichtsverluste bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten in zwei Bereiche eingeteilt. Im ersten Bereich 1 findet eine deutliche Abnahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit statt, während die Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 konstant ist. Die Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck sind Abb. 68 bis Abb. 70 sowie der Tab. 29 zu entnehmen.



Ebenfalls wie in Kap. 4.1.3 wurde für die Einteilung der Verläufe in zwei Bereiche die Regressionsgerade durch die Endreaktionsgeschwindigkeit (Messpunkte der Geschwindigkeiten in den letzten 20 Minuten) ermittelt und der Zeitpunkt bestimmt, an dem die Messkurve von dem linearen Verhalten der Endreaktionsgeschwindigkeit abweicht.

Im Falle einer Steigung der Endreaktionsgeschwindigkeit  $\leq 9 \cdot 10^{-6}$  [Ma-%/min<sup>2</sup>] wurde auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit als konstant und damit Bereich 2 als erreicht betrachtet. Die Steigungen der Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck sind in Tab. 30 wiedergegeben.

Zur deutlicheren Darstellung wurden die Kurven der zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit in einigen Fällen geglättet. Die geglätteten Kurven sind rot dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bereiche 1 und 2 in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck unterschiedlich lang sind, bzw. Bereich 2 in einigen Fällen nicht erreicht wird.

Tab. 29: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.

		1013 mbar	750 mbar	500 mbar	250 mbar	100 mbar
T = 1460°C	Anfangsgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
	Endgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
T = 1480°C	Anfangsgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
	Endgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
T = 1500°C	Anfangsgeschwindigkeit [Ma-%/min]	0,12	0,12	0,10	0,09	0,09
	Endgeschwindigkeit [Ma-%/min]	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Tab. 30: Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.

Steigung Endgeschwindigkeit [Ma-%/min <sup>2</sup> ]	1013 mbar	750 mbar	500 mbar	250 mbar	100 mbar
T = 1460°C	$-6 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	$-4 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-4}$
T = 1480°C	$-1 \cdot 10^{-6}$	$-3 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-6}$	$-3 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 10^{-5}$
T = 1500°C	$-3 \cdot 10^{-5}$	$-4 \cdot 10^{-5}$	$-2 \cdot 10^{-5}$	$-7 \cdot 10^{-5}$	$-5 \cdot 10^{-5}$

Folgende Beobachtungen können in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck gemacht werden:

*p = 1013 mbar (Normaldruck)*

Bei T = 1460°C tritt ein zweigeteilter Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit auf (siehe Abb. 68 a). Die anfänglich hohe Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in Bereich 1 ab und resultiert in einer konstanten Geschwindigkeit in Bereich 2 (vgl. Tab. 30), die bei T = 1460°C nach  $t_1 \approx 110$  min erreicht wird. Mit zunehmender Temperatur findet der Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 später statt (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 je a). So wird bei T = 1500°C bis zum Messende keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Die Steigung der Regressionsgeraden durch die Endreaktionsgeschwindigkeit (Messpunkte der Geschwindigkeiten in den letzten 20 Minuten) liegt hier über dem kritischen Wert von  $10^{-6}$  Ma-%/min<sup>2</sup> (siehe Tab. 30).

*p = 750 mbar*

Bei einer Temperatur von T = 1460°C besteht der Kurvenverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit, wie bei Normaldruck, aus einem Bereich 1 mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit und einem Bereich 2 mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 30), welche bereits bei  $t_2 \approx 80$  min und somit früher als bei Normaldruck erreicht wird (vgl. Abb. 68 a und b). In der Gewichtsverlustkurve wird dies durch das frühere „Abknicken“ der Kurve bei p = 750 mbar im Vergleich zu p = 1013 mbar erkennbar (siehe Abb. 65). Bei den Temperaturen T = 1480 und 1500°C verlaufen die zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten für p = 750 und 1013 mbar ähnlich (vgl. Abb. 69 und Abb. 70 jeweils a und b), die Kurven des zeitabhängigen Gewichtsverlusts liegen über den gesamten Messzeitraum nah beieinander (siehe Abb. 66 und Abb. 67).

Analog den Kurven bei Normaldruck erfolgt der Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 bei p = 750 mbar mit zunehmender Temperatur zu einem späteren Zeitpunkt der Messung (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 jeweils b).

*p = 500 mbar*

Bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Messung deutlich geringer als bei  $p = 750$  und  $1013$  mbar (vgl. Abb. 68 a) b) und c), Tab. 29). Der erste Bereich 1 mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit geht nach einer vergleichsweise kurzen Zeit von  $t_3 \approx 17$  min in den zweiten Bereich der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 30) über. Die Endreaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 liegt allerdings höher (vgl. Abb. 68 a bis c, Tab. 29). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dauer von Bereich 1 zu (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 jeweils c), bis sich der Verlauf der zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  ähnlich denen bei  $p = 1000$  und  $750$  mbar verhält (vgl. Abb. 70 a bis c). In diesem Fall ist ähneln die Gewichtsverlustkurve denen der bei höheren Umgebungsdrücken (siehe Abb. 67).

*p = 250 mbar*

Bereich 2 mit einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 30) wird bei  $T = 1460$  und  $1480^{\circ}\text{C}$  jetzt nach noch kürzerer Zeit als bei  $p = 500$  mbar erreicht (vgl. Abb. 68 und Abb. 69 je c und d), während die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei  $p = 250$  mbar unterhalb der bei  $p = 500$  mbar liegt (vgl. Abb. 68 und Abb. 69 je c und d, Tab. 29). Die Gewichtsverlustkurve verläuft quasilinear (siehe Abb. 65 und Abb. 66) mit der Einschränkung der ersten  $t = 10$  min ( $T = 1460^{\circ}\text{C}$ ) bzw  $t = 12$  min ( $T = 1480^{\circ}\text{C}$ ), in denen die anfänglich höhere Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, bis sie die konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht (siehe Abb. 68 und Abb. 69 je d).

Bei einer Temperatur von  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  ändert sich der Kurvenverlauf drastisch. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt gegenüber den Geschwindigkeiten bei den geringeren Temperaturen (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 je d, Tab. 29). Die Geschwindigkeitsabnahme hingegen erfolgt wesentlich langsamer, innerhalb des Versuchszeitraums wird keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht (siehe Abb. 70 je d; vgl. Tab. 30).

Die Differenz der Anfangsgeschwindigkeit bei  $p = 250$  mbar zu den Geschwindigkeiten bei  $p = 1013$ ,  $750$  und  $500$  mbar nimmt bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  gegenüber den Differenzen bei  $T = 1460$  und  $1480^{\circ}\text{C}$  ab (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 je a bis d, Tab. 29).

$p = 100 \text{ mbar}$

Bei allen gemessenen Temperaturen  $1460 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  erreicht die Endreaktionsgeschwindigkeit für  $p = 100 \text{ mbar}$  einen der höchsten Werte (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 je a bis e). Dies gilt auch für den Gewichtsverlust (vgl. Abb. 65 bis Abb. 67).

Ebenfalls bei allen gemessenen Temperaturen erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Messende keine Konstanz (siehe Tab. 30) und Bereich 2 wird nicht erreicht (siehe Abb. 68 bis Abb. 70 je e).

Bei allen untersuchten Umgebungsdrücken wird bei einer Temperatur von  $T = 1500^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Im Gegensatz dazu zeigen die Umgebungsdrücke  $250 \leq p \leq 1013 \text{ mbar}$  bei  $T = 1460$  und  $1480^\circ\text{C}$  einen zweigeteilten Kurvenverlauf mit einem Bereich 1 abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit und einem Bereich 2 konstanter Reaktionsgeschwindigkeit. Bei  $p = 100 \text{ mbar}$  hingegen wird auch bei diesen Temperaturen innerhalb des Messzeitraums keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.

Besonders bei  $p = 250 \text{ mbar}$  ändert sich das Verhalten bei  $T = 1460$  und  $1480^\circ\text{C}$  gegenüber dem bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  drastisch (vgl. Abb. 68 bis Abb. 70 je d). Diese Veränderung kennzeichnet sich dadurch, dass der Bereich 1 abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit bei  $T = 1460$  und  $1480^\circ\text{C}$  nach so kurzer Zeit zu einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit (Bereich 2) übergeht, dass der Gewichtsverlust fast über den gesamten Messbereich linear steigt (siehe Abb. 65 und Abb. 66), wohingegen bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  während des gesamten Messzeitraums keine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird (siehe Abb. 70) und der zeitabhängige Gewichtsverlust einen gekrümmten Verlauf aufweist (siehe Abb. 67).

Um zu überprüfen, ob es auch für  $p = 100 \text{ mbar}$  einen Temperaturbereich gibt, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit konstant verläuft und der Gewichtsverlust somit linear steigt, wurde die Versuchstemperatur gesenkt und der zeitabhängige Gewichtsverlust sowie die zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit bei  $p = 100 \text{ mbar}$  und  $T = 1400^\circ\text{C}$  bestimmt. Zum Vergleich erfolgte die Bestimmung außerdem für  $p = 250 \text{ mbar}$ . Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen sind in Abb. 71 und Abb. 72 dargestellt.

Bei  $T = 1400^\circ\text{C}$  erfolgt jetzt, anders als bei  $T \geq 1460^\circ\text{C}$ , nicht nur bei  $p = 250 \text{ mbar}$ , sondern auch bei  $p = 100 \text{ mbar}$  ein fast über den gesamten Messzeitraum linearer Anstieg des Gewichtsverlusts (siehe Abb. 71), der eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abb. 72; vgl. Tab. 31) bedeutet.

Bei Betrachtung der zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten wird deutlich, dass bei  $p = 100 \text{ mbar}$ , ähnlich wie bei  $p = 250 \text{ mbar}$ , nach wie vor ein zweigeteilter Kurvenverlauf (siehe Abb. 72) vorliegt. Die Zeitspanne bis zum Erreichen einer konstanten Reaktionsge-

schwindigkeit ist allerdings, wie für  $p = 250$  mbar bereits bei  $T = 1460$  und  $1480^\circ\text{C}$ , für beide Umgebungsdrücke mit  $t = 10$  min ( $p = 250$  mbar) und  $t = 8$  min ( $p = 100$  mbar) bei  $T = 1400^\circ\text{C}$  relativ kurz, womit fast der gesamte Messbereich durch eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abb. 72) und einen quasilinearen Anstieg des Gewichtsverlusts gekennzeichnet ist (siehe Abb. 71).

Die konstante Endreaktionsgeschwindigkeit liegt bei  $p = 100$  mbar über der bei  $p = 250$  mbar (vgl. Abb. 72 a und b, Tab. 32).

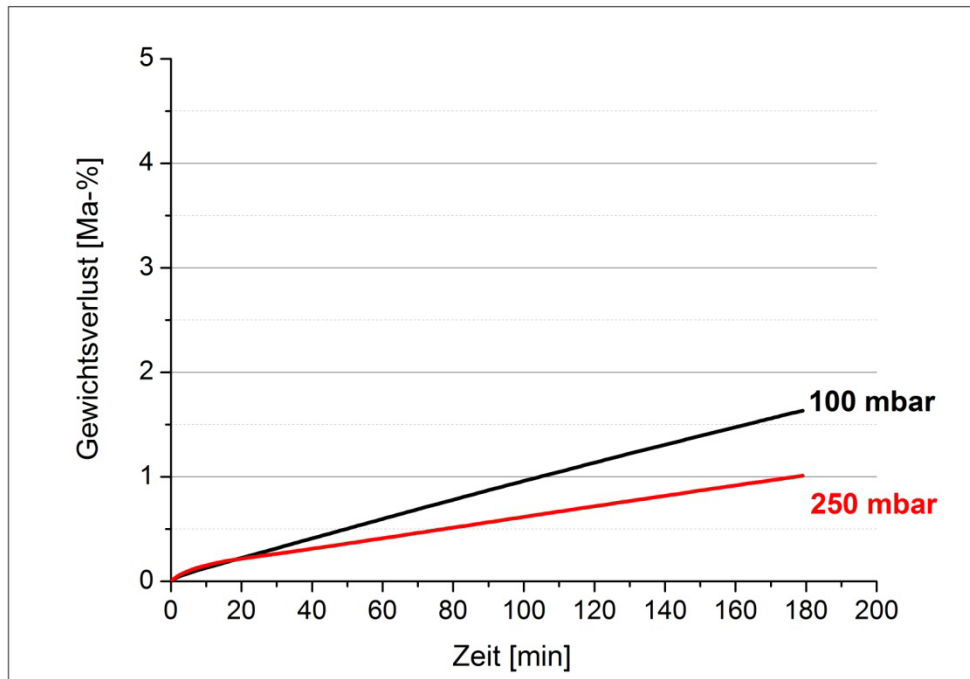


Abb. 71: Zeitabhängiger Gewichtsverlust bei  $T = 1400^\circ\text{C}$  und  $p = 100$  mbar sowie  $p = 250$  mbar.

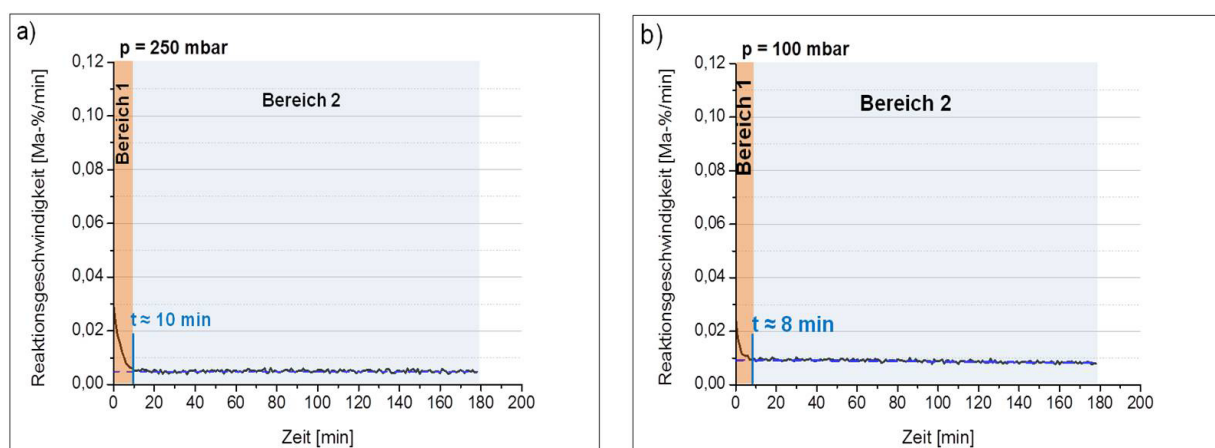


Abb. 72: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1400^\circ\text{C}$ .

Tab. 31: Steigungen der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .

	250 mbar	100 mbar
Steigung der zeitabhängigen Endgeschwindigkeit [%/min <sup>2</sup> ]	$-9 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-4}$

Tab. 32: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck bei  $T = 1400^{\circ}\text{C}$ .

	250 mbar	100 mbar
Anfangsgeschwindigkeit [%/min]	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Endgeschwindigkeit [%/min]	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Folgende Zusammenhänge können zwischen Umgebungsdruck und Gewichtsverlust sowie der Reaktionsgeschwindigkeit aus den thermogravimetrischen Untersuchungen zusammengefasst werden:

- Bei  $T = 1460$  und  $1480^{\circ}\text{C}$  gelten für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Umgebungsdrücken  $250 < p < 1013$  mbar folgende Abhängigkeiten:
  - Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto schneller erfolgt der Übergang von Bereich 1 einer abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit.
  - Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto geringer ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.
  - Je höher die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Messung ist, desto später erfolgt der Übergang von Bereich 1 einer abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit.
  - Das Niveau der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 ist umso geringer, je höher die Anfangsgeschwindigkeit in Bereich 1 ist.
  - Das Niveau der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 ist umso geringer, je höher der Umgebungsdruck ist.
- Für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  gilt:
  - Bei keinem der untersuchten Umgebungsdrücke wird eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht
  - Bei den geringeren Umgebungsdrücken  $p = 250$  und  $100$  mbar ist die Endreaktionsgeschwindigkeit höher als bei den höheren Umgebungsdrücken  $p = 1013$ ,  $750$  und  $500$  mbar.

- Für die Umgebungsdrücke  $p = 250$  und  $100$  mbar gilt:
  - Bis zu einer definierten Grenztemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit bis auf ein kurzes Zeitintervall zu Beginn der Messung über den gesamten Messzeitraum konstant. Der Gewichtsverlust steigt quasilinear an.
  - Bei Überschreitung der Grenztemperatur nimmt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit so stark zu, dass bis zum Ende der Messung zwar eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, diese aber keinen konstanten Wert erreicht und somit Bereich 2 nicht eintritt
    - Für  $p = 250$  mbar liegt diese Grenztemperatur im Bereich  $1480^{\circ}\text{C} < T \leq 1500^{\circ}\text{C}$
    - Für  $p = 100$  mbar liegt diese Grenztemperatur im Bereich  $1400^{\circ}\text{C} < T \leq 1460^{\circ}\text{C}$
    - Die Grenztemperatur liegt umso niedriger, je geringer der Umgebungsdruck ist.
  - Je geringer der Umgebungsdruck, desto höher ist die konstante Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2.
  - Je geringer der Umgebungsdruck, desto kürzer ist der Bereich 1 der abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit.

### 4.3.2 Thermogravimetrische Untersuchungen an reinem Graphit bei Normaldruck

Die experimentellen Versuche zur Aufklärung des Zusammenhangs von thermogravimetrischem Verhalten und Umgebungsdruck erfolgten entsprechend gleich den bereits durchgeführten Messungen unter Ar-Spülung. Im Spülgas liegt immer eine gewisse Sauerstoffkonzentration (3 ppm) vor. Da besonders bei vergleichsweise relativ hohem Umgebungsdruck – hier: Normaldruck – mehr Gas im Reaktionsraum vorhanden ist als bei Unterdruckexperimenten, ist bei Normaldruck auch die absolute Sauerstoffmenge im Reaktionsraum höher. Genauer wird auf die Abhängigkeit der Sauerstoffmenge vom Umgebungsdruck in Kap. 4.3.4 eingegangen.

Da folglich neben der carbothermischen Reduktion von MgO auch immer die Kohlenstoffoxidation durch den Umgebungssauerstoff eine Rolle spielt, besonders bei höheren Umgebungsdrücken, erfolgten ergänzende Versuche an reinem Graphit unter Normaldruck und Ar-Spülung analog den anderen Messungen in dieser Arbeit, um die Kohlenstoffoxidation getrennt von der carbothermischen Reduktion zu untersuchen.

Abb. 73 zeigt den zeitabhängigen Gewichtsverlust (a) und die Reaktionsgeschwindigkeit (b) eines reinen Graphit-Presslings bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  unter Normaldruck. Der Kurvenverlauf des Gewichtsverlusts ist leicht gekrümmt, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt innerhalb der ersten  $t = 100$  min (Bereich 1) von einem Anfangswert von  $v \approx 0,03$  Ma-%/min auf eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit (Bereich 2; vgl. Tab. 33)  $v \approx 0,013$  Ma-%/min leicht ab.

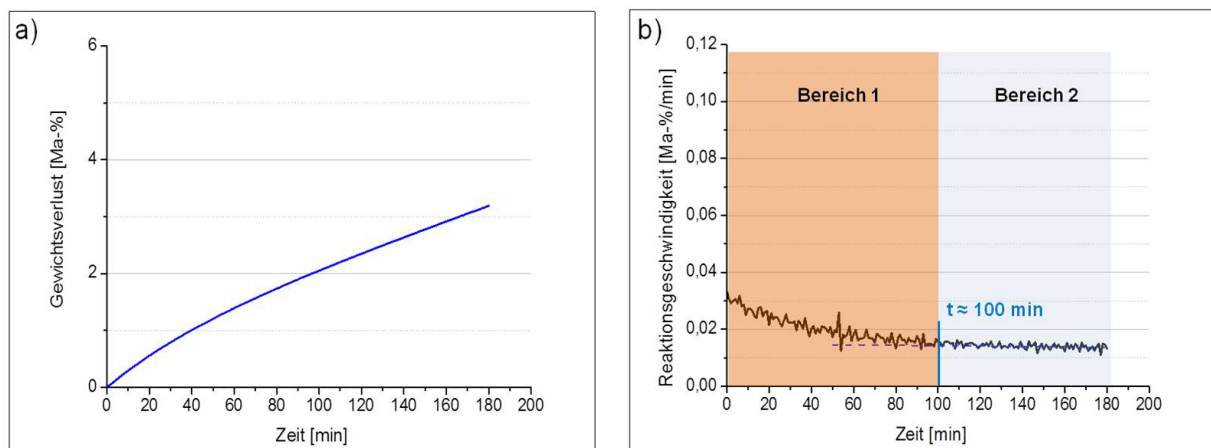


Abb. 73: a) Gewichtsverlust und b) Reaktionsgeschwindigkeit eines reinen Graphit-Pressling bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 33: Steigung der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeit des Graphit-Presslings bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck.

<b>Graphit-Pressling</b>	
Steigung Endgeschwindigkeit [%/min <sup>2</sup> ]	$-7 \cdot 10^{-6}$



### 4.3.3 Thermogravimetrische Untersuchungen an MgO-C-Pulver

Eine weitere Ergänzung der Bestimmung des Einflusses des Umgebungsdruckes wurde mittels einer Untersuchung an einem unverpressten MgO-C-Pulver durchgeführt, um die Einflüsse des Gasabtransports zu definieren.

Die Ergebnisse in Kap. 4.3.1 zeigten, dass besonders bei vergleichsweise hohen Umgebungsdrücken, wie z.B. Normaldruck, die anfänglich hohe Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der Messung auf eine vergleichsweise geringe Endreaktionsgeschwindigkeit sinkt (siehe z.B. Abb. 68 a und Tab. 29). Untersuchungen an unverdichtetem MgO-C-Pulver und Normaldruck sollen zeigen, ob sich die Verläufe von Gewichtsverlust und Reaktionsgeschwindigkeit durch größere Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern im Gefüge und somit einer verbesserten Möglichkeit des Gasabtransports ändern.

Abb. 74 zeigt den zeitabhängigen Gewichtsverlust (a) und die Reaktionsgeschwindigkeit (b) der unverpressten MgO-C-Pulverprobe bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck. Das Gewicht der Probe nimmt mit der Zeit linear ab, die Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die mittlere Geschwindigkeit (Regressionsgerade, gestrichelte Linie) ist, anders als bei der verpressten MgO-C-Probe (siehe Abb. 68 a), über den gesamten Messzeitraum konstant (vgl. Tab. 34),

Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt etwa bei  $v = 0,03 \text{ Ma-\%/min}$  und damit über der Endreaktionsgeschwindigkeit des reinen Graphitpresslings (vgl. Abb. 73 und Abb. 74 je b) und über der verpressten MgO-C-Probe (vgl. Abb. 68 a und Abb. 74 b).

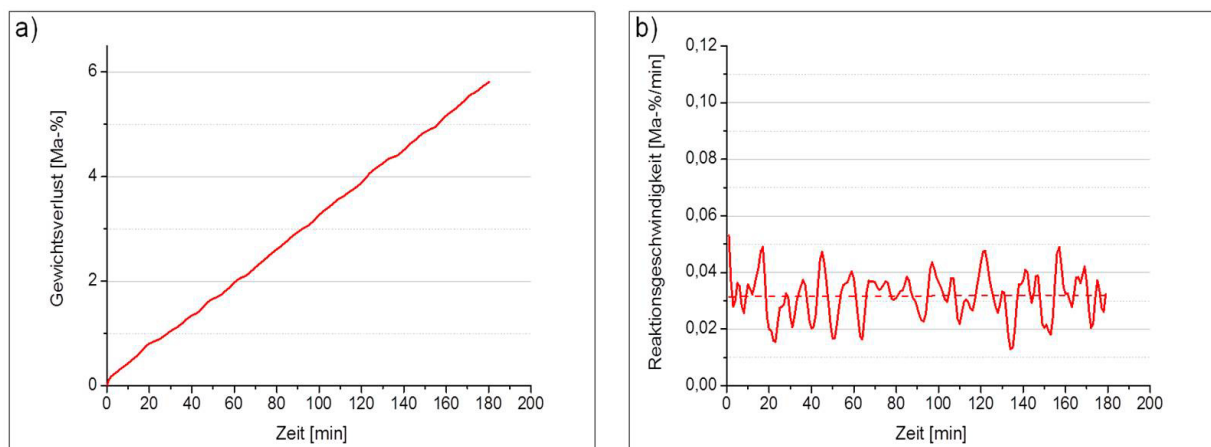


Abb. 74: a) Gewichtsverlust und b) Reaktionsgeschwindigkeit von unverpresstem MgO-C-Pulver bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck.

Tab. 34: Steigung der zeitabhängigen Endreaktionsgeschwindigkeit des MgO-C-Pulvers bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck.

<b>MgO-C-Pulver</b>	
Steigung Endgeschwindigkeit [%/min <sup>2</sup> ]	$-3 \cdot 10^{-6}$

#### 4.3.4 Thermodynamische Berechnungen zur Referenzgrößenermittlung

Da der Umgebungsdruck nicht nur im physikalischen Sinn als Kraft pro Fläche wirkt, sondern auch ein Maß für die Konzentration der Gasteilchen pro Volumen und somit im Falle der Sauerstoffbeteiligung auch ein Maß für die Sauerstoffmenge (enthalten im Spülgas zu 3ppm) im Reaktionsvolumen ist, wurde in den thermodynamischen Berechnungen zur genaueren Beschreibung des Druckeinflusses sowohl die carbothermische Reduktion nach Gleichung (1) als auch die Kohlenstoffoxidation nach Gleichung (2) betrachtet.

##### *Berechnung der Sauerstoffmenge pro Liter Spülgas bei Versuchstemperatur und -druck*

Die Sauerstoffkonzentration im Spülgas beträgt 3 ppm, bzw. ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck zu  $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$  bar (unter Standardbedingungen [57]).

Durch Berechnung des molaren Volumens  $V_m$  [l/mol] lässt sich die Sauerstoffmenge pro Liter unter den Versuchsbedingungen analog der Berechnungen in Kap. 4.2.8 bestimmen.

In Tab. 35 sind das berechnete molare Volumen  $V_m$  eines idealen Gases in Abhängigkeit von den in den Versuchen angewandten Temperaturen und Umgebungsdrücken sowie die daraus berechnete Sauerstoffmenge [mol] pro Liter Gasvolumen bei einer Sauerstoffkonzentration im Spülgas von 3 ppm aufgeführt.

Tab. 35: Molvolumen eines idealen Gases und die einem Liter Gasvolumen enthaltene Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck.

<b>T [°C]</b>	<b>p [mbar]</b>	<b>V<sub>m</sub> [l/mol]</b>	<b>n(O<sub>2</sub>) [mol/l]</b>
1460	100	1441,02	2,08E-09
1460	250	576,41	5,20E-09
1460	500	288,20	1,04E-08
1460	750	192,14	1,56E-08
1460	1013	142,25	2,11E-08
1480	100	1457,65	2,06E-09
1480	250	583,06	5,15E-09
1480	500	291,53	1,03E-08
1480	750	194,35	1,54E-08
1480	1013	143,89	2,08E-08
1500	100	1474,28	2,03E-09
1500	250	589,71	5,09E-09
1500	500	294,86	1,02E-08
1500	750	196,57	1,53E-08
1500	1013	145,533	2,06E-08

Da sich das molare Volumen des Spülgases vor allem in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck ändert, variiert bei konstantem Volumen des Reaktionsraums auch die darin enthaltene Sauerstoffmenge. Wie die Berechnungen zeigen, nimmt das molare Volumen des Gases bei einer Senkung des Druckes von  $p = 1013$  mbar auf  $p = 100$  mbar um ein Zehnfaches zu, womit eine Abnahme der Teilchendichte und somit auch der Sauerstoffmenge  $n(\text{O}_2)$  im Reaktionsraum verbunden ist.

Zur groben Abschätzung des Druckeinflusses als Maß der Sauerstoffkonzentration wurden die im folgenden Kapitel aufgeführten thermodynamischen Berechnungen durchgeführt, um die Kohlenstoffoxidation mit diesen berechneten Sauerstoffmengen, die sich bei dem jeweiligen Umgebungsdruck und der jeweiligen Temperatur in einem Liter Spülgas befinden, zu simulieren.

Für eine genaue Aussage über die im Versuchsraum herrschenden Atmosphärenbedingungen bzw. Sauerstoffkonzentrationen müsste eine genaue Bilanzierung unter Berücksichtigung der Spülgasrate und des Ofenraumvolumens erfolgen sowie die Berücksichtigung der zusätzlichen Gasbildung durch Reaktionen der Probe selbst, die zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung führt. Diese Variation der Gaszusammensetzung ist anhand der durchgeführten Versuche nicht quantifizierbar.

Für eine qualitative Betrachtung des Druckeinflusses ist eine Abschätzung anhand der in Tab. 35 dargestellten Werte der Sauerstoffkonzentrationen [mol/l] ausreichend. Die kalkulierte Sauerstoffmenge kann als oberer Grenzwert für die maximale sich zu jedem Zeitpunkt  $t$  im Ofenraum befindliche Sauerstoffmenge betrachtet werden, da Sauerstoff in Anwesenheit von MgO-C nur verbraucht und nicht freigesetzt wird.

Wie die Ergebnisse der Berechnungen in Tab. 35 des Weiteren zeigen, hat die tatsächliche Temperatur im untersuchten Temperaturintervall von  $1460^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  praktisch keinen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration, weshalb die im Folgenden aufgezeigten thermodynamischen Berechnungen zur Kohlenstoffoxidation repräsentativ für die in den Versuchen angewandten Temperaturen für  $T = 1460^\circ\text{C}$  erfolgten.

#### 4.3.5 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen für die carbothermische Reduktion und die Kohlenstoffoxidation

Wie bereits in den beiden vorangegangenen Kapiteln erwähnt wurde, spielt für den thermochemischen Verschleiß von MgO-C-Materialien neben der carbothermischen Reduktion auch immer die Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff eine Rolle. Ein gewisser, wenn auch geringer Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung lässt sich in der Regel nicht vermeiden. Auch in den durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion lag ein Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$  mbar im Spülgas vor. Daher ist es wahrscheinlich, dass der in den thermogravimetrischen Untersuchungen ermittelte Gewichtsverlust eine Folge sowohl der carbothermischen Reduktion als auch der Kohlenstoffoxidation ist.

Die in diesem Kapitel beschriebenen thermodynamischen Berechnungen wurden durchgeführt, um folgende Zusammenhänge zu beschreiben:

- Einfluss des Umgebungsdruckes auf das Gleichgewicht der stöchiometrischen Kohlenstoffoxidation nach (2)
- Einfluss des Umgebungsdruckes als Maß der im Reaktionsraum vorhandenen Sauerstoffmengen (basierend auf Berechnungen in Kap. 4.3.4) auf das Gleichgewicht der Kohlenstoffoxidation
- Einfluss des Umgebungsdruckes auf das Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion
- Einfluss des Umgebungsdruckes auf die durch Kohlenstoffoxidation und carbothermische Reduktion gebildete CO-Menge, bzw. den gebildeten CO-Partialdruck.

Die Summe aller Ergebnisse sollte des Weiteren Erkenntnisse bezüglich eines möglichen Konkurrenzverhaltens zwischen Kohlenstoffoxidation und carbothermischer Reduktion in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck liefern.

In Abb. 75 ist die Menge an entstehendem CO-Gas durch die stöchiometrische Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und variierendem Umgebungsdruck dargestellt. Das Gleichgewicht liegt vollständig auf der Seite des Produkts  $\text{CO(g)}$ , vorhandener Sauerstoff wird unabhängig vom Umgebungsdruck zu 100% mit Kohlenstoff umgesetzt.

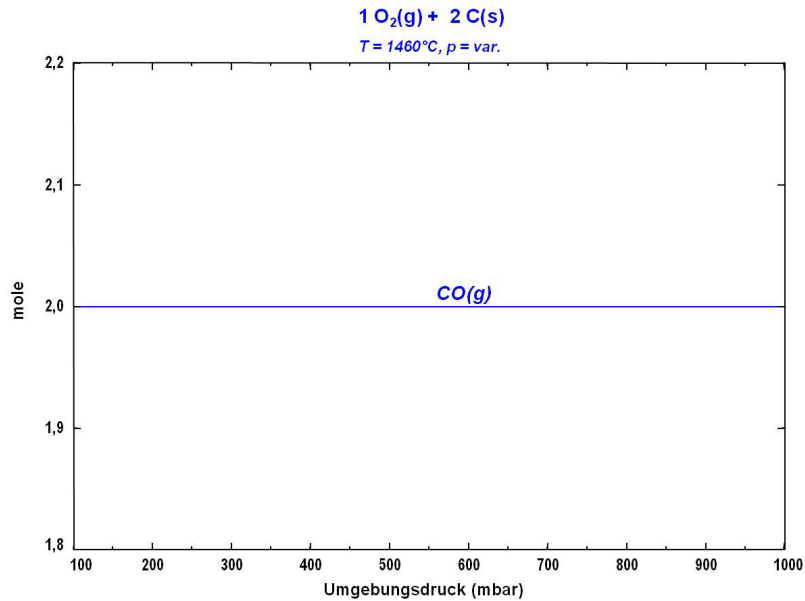


Abb. 75: Gebildete Stoffmenge an CO(g) durch Kohlenstoffoxidation bei gleicher Menge an verfügbarem Sauerstoff.

Abb. 76 zeigt die Menge an entstehendem CO(g) in Abhängigkeit von den in Tab. 35 aufgeführten Sauerstoffmengen pro Liter Gasvolumen bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  für die Umgebungsdrücke  $100 \leq p \leq 1013 \text{ mbar}$ . Da das Gleichgewicht der Kohlenstoffoxidation vollständig auf der Produktseite liegt, wie Abb. 75 bereits belegt, steigt mit zunehmender Sauerstoffmenge auch die Menge an gebildetem CO(g), die für jeden Umgebungsdruck  $100 \leq p \leq 1013 \text{ mbar}$  gleich ist. Auch dies zeigt, dass die Kohlenstoffoxidation bei den Versuchsbedingungen lediglich von der verfügbaren Sauerstoffmenge, nicht aber vom Umgebungsdruck abhängt.

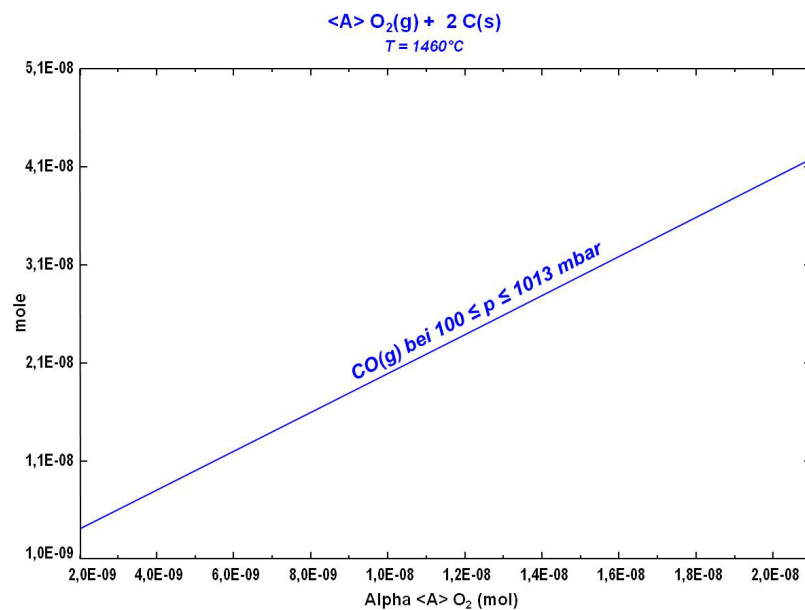


Abb. 76: Entstehende CO(g)-Menge in Abhängigkeit von der variablen Sauerstoffmenge A (Alpha), berechnet für  $100 \leq p \leq 1013 \text{ mbar}$ .

In Abb. 77 ist die resultierende CO-Menge nach Ablauf der carbothermischen Reduktion für die Temperaturen  $1460^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck unter Annahme einer  $\text{MgO}(\text{s})$ - und  $\text{C}(\text{s})$ -Aktivität von  $a = 1 = \text{konst.}$  wiedergegeben. Bei allen drei Temperaturen nimmt die CO-Menge mit abnehmendem Umgebungsdruck zu.

Während sich die Menge an gebildetem  $\text{CO}(\text{g})$  bei  $p = 1013 \text{ mbar}$  nur wenig von der Temperatur abhängig zeigt, unterscheidet sich die Höhe der CO-Freisetzung bei einem geringen Umgebungsdruck von  $p = 100 \text{ mbar}$  in Abhängigkeit von der Temperatur signifikant. Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto stärker nimmt  $\text{CO}(\text{g})$  mit steigender Temperatur zu. Bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  und  $p = 100 \text{ mbar}$  ist die Bildung des maximal möglichen Wertes von  $n = 1 \text{ mol CO}$  thermodynamisch möglich, wohingegen sich der CO-Gleichgewichtswert für  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  bei  $n = 0,57 \text{ mol}$ , für  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  bei  $n = 0,36 \text{ mol}$  befindet.

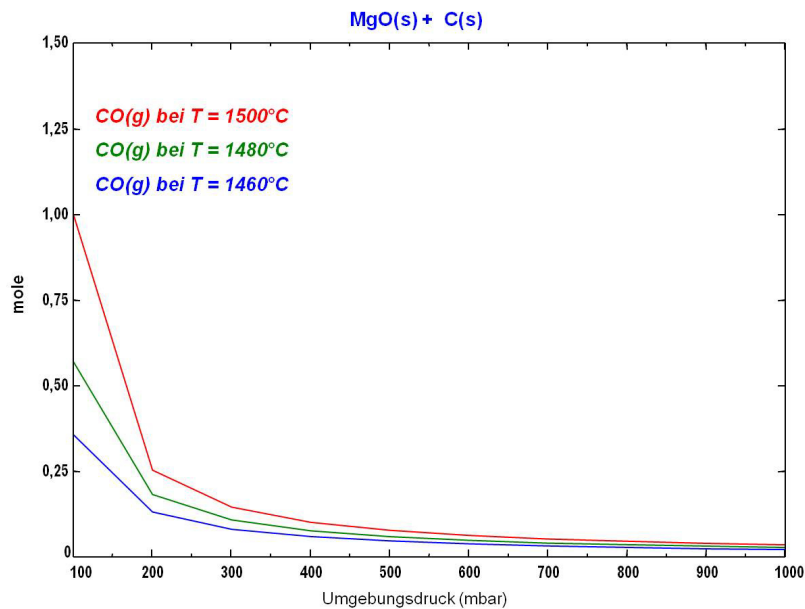


Abb. 77: Durch carbothermische Reduktion gebildete  $\text{CO}(\text{g})$ -Menge in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.

Hieraus folgt, dass für jeden definierten Umgebungsdruck eine kritische Temperatur existiert, oberhalb der das Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion auf der Produktseite liegt. Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto geringer ist diese Temperatur. Dies wird deutlich in Abb. 78, indem die kritische Temperatur, ab der sich die Stoffmengen der Edukte  $\text{MgO}(\text{s})$  und  $\text{C}(\text{s})$  verringern, mit sinkendem Umgebungsdruck abnimmt.

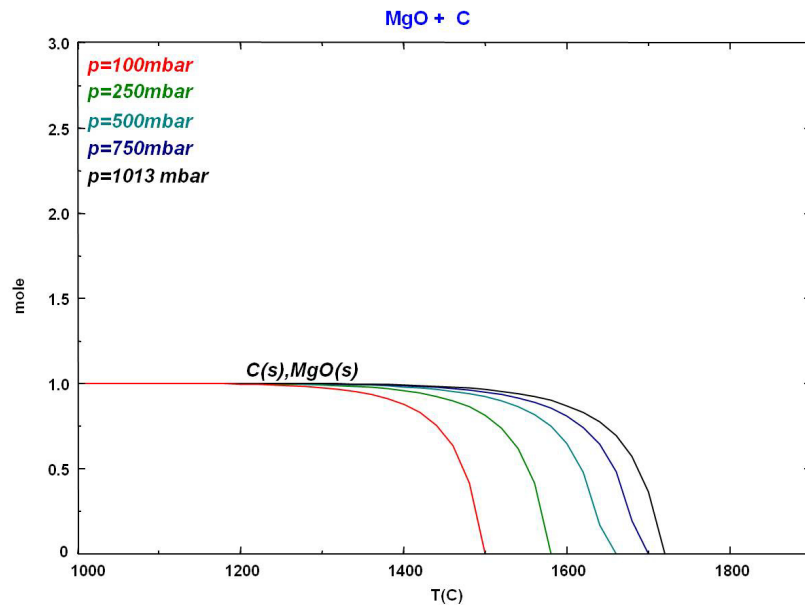


Abb. 78: Konzentrationen von C(s) und MgO(s) in Abhängigkeit von Umgebungsdruck und Temperatur.

Der Partialdruck von CO(g) bleibt für jede Temperatur  $1460 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  als Produkt von steigendem Molenbruch und sinkendem Umgebungsdruck allerdings konstant (siehe Abb. 79). So ergibt sich bei maximaler Umsetzung von MgO und Kohlenstoff bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  und  $p = 100 \text{ mbar}$  sowie bei geringer Umsetzung bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  und  $p = 1013 \text{ mbar}$  (siehe Abb. 77) ein CO-Partialdruck von 33 mbar (Gasphase besteht zu je 1/3 aus CO(g), Mg(g) und Ar(g), da die Berechnungen für Inertatmosphäre, d.h. in 1 mol Ar(g) erfolgen (siehe Durchführung).

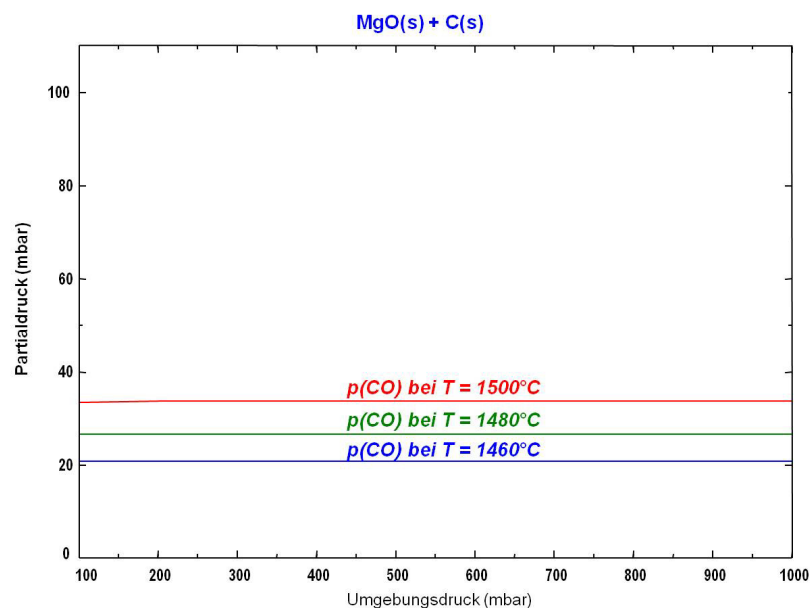


Abb. 79: Gleichgewichtspartialdruck von CO(g) für die carbothermische Reduktion von MgO(s) in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck.

Bei der Kohlenstoffoxidation hingegen steigt unter den angewandten Versuchsbedingungen mit dem Druck gleichzeitig auch die Absolutmenge an Sauerstoff im Reaktionsraum gegenüber dem Reaktionspartner Kohlenstoff, für den eine über den gesamten Messzeitraum konstante Aktivität von  $a = 1$  angenommen wird.

Aus einem steigenden Umgebungsdruck resultieren ein steigender Sauerstoff- und folglich ein steigender CO(g)-Partialdruck. Der CO(g)-Gleichgewichtspartialdruck für die Kohlenstoffoxidation beträgt für die in Tab. 35 angegebenen Sauerstoffmengen für ein Liter Gasvolumen bei  $p = 100$  mbar und  $T = 1460^\circ\text{C}$   $p_{\text{CO}} = 4,16 \cdot 10^{-7}$  mbar und steigt bei  $p = 1013$  mbar auf  $p_{\text{CO}} = 4,22 \cdot 10^{-5}$  mbar an (siehe Abb. 80).

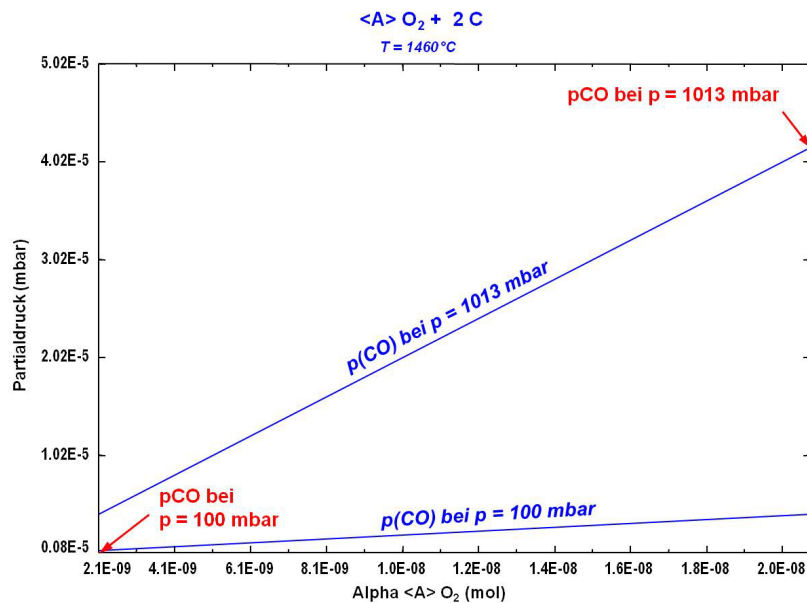


Abb. 80: CO(g)-Partialdruck in Abhängigkeit von der variablen Sauerstoffmenge A (Alpha) und vom anliegenden Umgebungsdruck.



Zur Bestimmung des Konkurrenzverhaltens zwischen der carbothermischen Reduktion von MgO(s) und der Kohlenstoffoxidation wurden die Gleichgewichtspartialdrücke des Produktes CO(g) für beide Reaktionen bestimmt.

Der CO(g)-Gleichgewichtspartialdruck der carbothermischen Reduktion liegt bei allen Umgebungsdrücken  $100 \leq p \leq 1013$  mbar höher als jener der Kohlenstoffoxidation unter der Annahme der in Tab. 35 dargestellten geringen Sauerstoffkonzentrationen im Spülgas (siehe Tab. 36).

Tab. 36: CO(g)-Gleichgewichtspartialdrücke für die carbothermische Reduktion und die Kohlenstoffoxidation bei  $1460 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  und  $p = 1013$  mbar bzw.  $p = 100$  mbar.

	<b>pCO carbothermische Reduktion</b>	<b>pCO Kohlenstoffoxidation</b>
	<b>[mbar]</b>	<b>[mbar]</b>
1460°C 1013/100 mbar	20,9/20,9	$4,22 \cdot 10^{-5}/4,16 \cdot 10^{-7}$
1480°C 1013/100 mbar	26,6/26,6	$4,16 \cdot 10^{-5}/4,12 \cdot 10^{-7}$
1500°C 1013/100 mbar	33,3/33,3	$4,12 \cdot 10^{-5}/4,06 \cdot 10^{-7}$

#### 4.3.6 Theoretische Stoßgeschwindigkeit zwischen Umgebungssauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck

In Kapitel 4.3.5 wurde der Einfluss des Umgebungsdruckes auf das thermodynamische Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion von MgO(s) und der Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff betrachtet, um den Einfluss des Umgebungsdruckes auf die Reaktionskinetik zu bestimmen. In diesem Kapitel soll der Einfluss des Umgebungsdruckes auf den Gewichtsverlust bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation als heterogene Gasphasenreaktion unter einem weiteren Gesichtspunkt betrachtet werden.

Für heterogene Gasphasenreaktionen lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit über die Anzahl der reaktiven Stöße pro Zeit definieren. Da Graphit im festen Zustand vorliegt, kann der Zusammenstoß zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff nicht in alle Richtungen, sondern ausschließlich an der Oberfläche des Kohlenstoffs stattfinden. Die Stoßdichte berechnet sich daher nach:

$$Z_A = \frac{1}{4} \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}} N_A [A] \quad (24)$$

Die Anzahl der Stöße  $Z_A$  [1/Molekülseite·s] nimmt durch eine höhere Sauerstoffkonzentration, die sich aus der Menge an Sauerstoff in einem definierten Reaktionsvolumen [mol/m<sup>3</sup>] ergibt und in diesem Fall vom Umgebungsdruck abhängt, zu.

Dabei berechnet sich der Radius  $d$  ( $\sigma = \pi d^2$ ) nur noch aus  $d = \frac{1}{2} \sigma_{O_2} = \frac{1}{2} \cdot 3,467 \text{ \AA}$  [58]. Der Stoßquerschnitt  $\sigma$  beträgt somit  $9,4 \text{ \AA} = 9,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Die Masse von Sauerstoff beträgt  $m_{O_2} = 32u = 5,312 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ .

Bei Annahme einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 58 \text{ kJ/mol}$  [59] und der in Tab. 35 angegebenen Werte für die Sauerstoffkonzentrationen im Spülgas ergeben sich nach

$$r_A = v = \frac{Z_A \cdot f}{N_A} \quad (54)$$

die in Abb. 81 und Abb. 82 abgebildeten Druck- und Temperaturabhängigkeiten für die theoretische Reaktionsgeschwindigkeit  $r_A$  der Kohlenstoffoxidation.

In Abb. 81 ist eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umgebungsdruck bei allen drei Versuchstemperaturen zu erkennen. Aus Abb. 82 und Tab. 37 wird ersichtlich, dass mit steigendem Druck außerdem die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt.

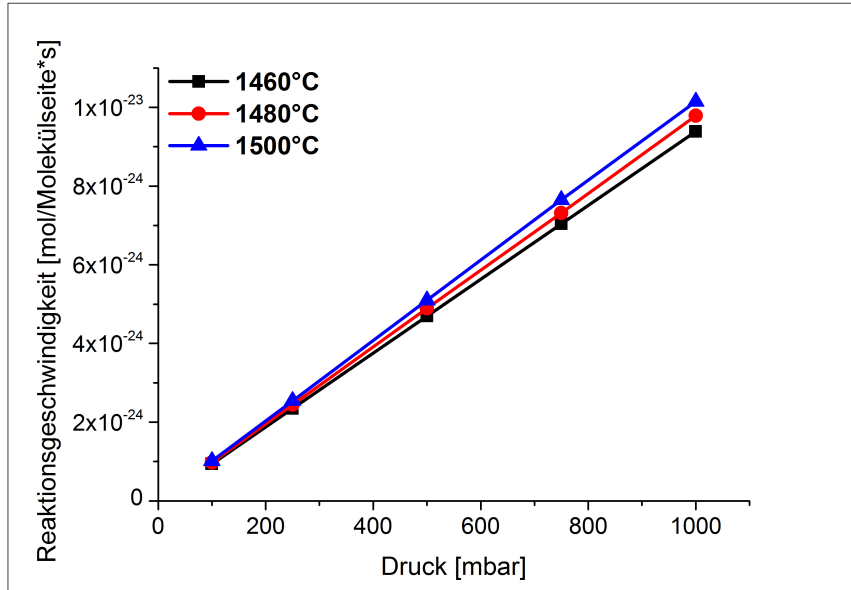


Abb. 81: Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation bei verschiedenen Temperaturen.

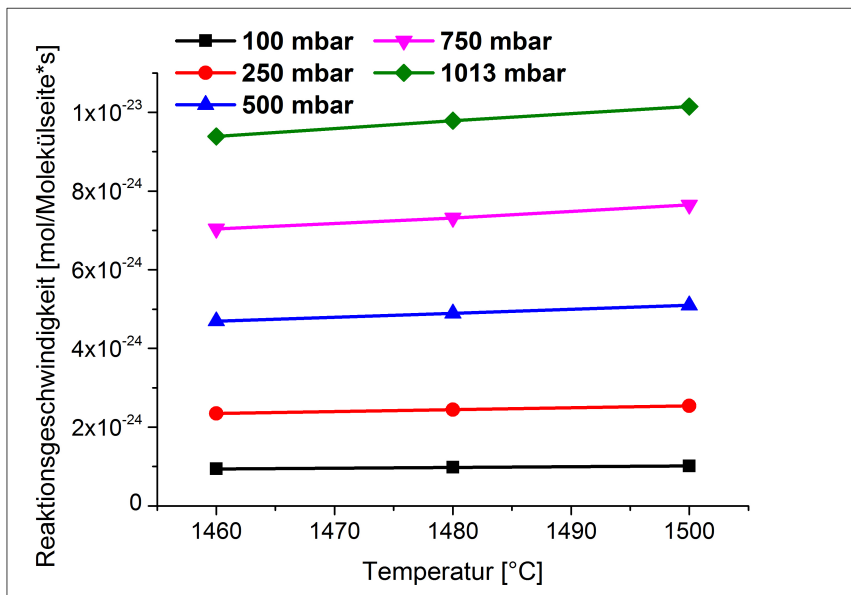


Abb. 82: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

Tab. 37: Steigung der Geschwindigkeitsgeraden bei der Kohlenstoffoxidation mit der Temperatur

Druck [mbar]	Steigung [mol/Molekülseite*s*°C]
100	$1,9 \cdot 10^{-27}$
250	$4,9 \cdot 10^{-27}$
500	$1,0 \cdot 10^{-26}$
750	$1,5 \cdot 10^{-26}$
1013	$1,9 \cdot 10^{-26}$

#### 4.3.7 Kurvenfitting der Messkurven nach dem allgemeinen Wachstumsgesetz

In vielen Arbeiten zur Kinetik der carbothermischen Reduktion wurde diese als ein diffusionskontrollierter Prozess beschrieben (siehe Kap. 2.3.1).

Wie in Kap. 2.3.1 des Weiteren beschrieben wurde, gibt es drei Basisgesetze der passiven Korrosion, bei der sich eine die Diffusion beeinflussende Schicht bildet, die mit zunehmender Zeit wächst und zu einer Behinderung des Materialtransports und dadurch zur Behinderung des weiteren Reaktionsablaufes führen kann. Diese Gesetze sind das lineare, das parabolische und das logarithmische Zeitgesetz, wobei das parabolische und logarithmische Gesetz die Diffusionskontrolle bzw. Blockade mit über die Zeit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit und somit reduzierter Produktbildung beschreiben. Das lineare Zeitgesetz beschreibt entweder den reaktionskontrollierten oder einen diffusionskontrollierten Reaktionsprozess, der allerdings zu keiner Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt und somit durch eine konstante Produktbildung über die Zeit gekennzeichnet ist.

Definitionsgemäß ist die carbothermische Reduktion keine passive Korrosion, da sich keine feste Reaktionsschicht an der Probenoberfläche bildet. Allerdings bilden sich die Reaktionsprodukte Mg(g) und CO(g) im Probeninneren und können nur durch die Diffusion durch den porösen MgO-C-Probekörper nach außen hin abgeführt werden. In Kap. 4.3.1 wurde bereits der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten der MgO-C-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Umgebungsdruck beschrieben.

In diesem Kapitel soll der Verlauf der zeitabhängigen Gewichtsverluste (siehe Messkurven in Kap. 4.3.1, Abb. 65 bis Abb. 67) anhand der Gesetze der passiven Korrosion beschrieben werden, um die in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebungsdruck auftretenden geschwindigkeitskontrollierenden Reaktionsmechanismen entsprechend des Kurvenverlaufes bestimmen zu können.

Durch Anwendung des von Thorley und Banks [36] beschriebenen allgemeinen Wachstumsgesetzes nach

$$\Delta m = k_n \cdot t^n + C \quad (55)$$

wurden die allgemeine Geschwindigkeitskonstante  $k_n$ , der Exponent  $n$  und die Konstante  $C$  für die einzelnen Messkurven des Gewichtsverlusts (Kap. 4.3.1, Abb. 65 bis Abb. 67) mithilfe der Software *Origin* ermittelt. Die Größe des Exponenten  $n$  bestimmt dabei, welches der drei Zeitgesetze – linear ( $n \approx 1$ ), parabolisch ( $n \approx 0,5$ ), oder logarithmisch bzw. parabolisch-logarithmisch ( $n < 0,5$ ) – zutrifft.

Abb. 83 zeigt beispielhaft das Kurvenfitting für die TG-Messkurve bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $p = 100\text{ mbar}$ . Der schwarze Graph beschreibt dabei die TG-Messkurve und der rot-gestrichelte Graph die Funktion des allgemeinen Wachstumsgesetzes der simulierten Werte für  $k_p$ ,  $n$  und  $C$ .

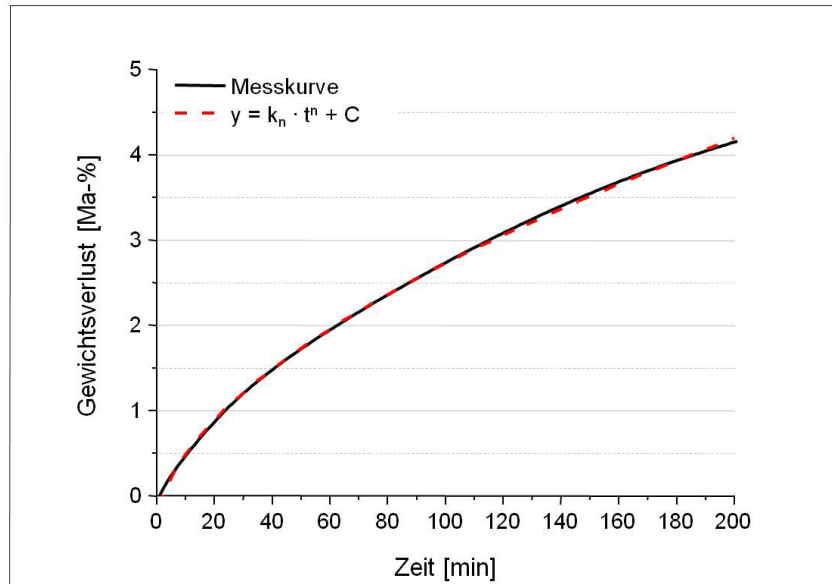


Abb. 83: Beispielhafte Darstellung des Kurvenfittings (rote Kurve) anhand der Messkurve des Gewichtsverlusts (schwarz) von MgO-C bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $p = 100\text{ mbar}$ .

In Tab. 38 sind für alle Messgraphen die simulierten Parameter  $k_n$ ,  $n$  und  $C$  aufgelistet.

Tab. 38: Mittels Origin berechnete Parameter zur Beschreibung der Messgraphen mittels allgemeinen Wachstumsgesetzes.

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	kn	n	C	korr. R <sup>2</sup>
100	1400	0,013	0,932	0,003	0,999
100	1460	0,231	0,563	-0,354	0,999
100	1480	0,314	0,514	-0,501	0,999
100	1500	0,592	0,429	-0,925	0,998
250	1400	0,007	0,922	0,003	0,999
250	1460	0,009	1,027	0,027	0,999
250	1480	0,016	0,969	0,034	0,999
250	1500	0,394	0,488	-0,475	0,997
500	1460	0,010	0,957	0,139	0,998
500	1480	0,306	0,395	-0,273	0,994
500	1500	1,020	0,285	-1,241	0,995
750	1460	1,138	0,194	-1,244	0,996
750	1480	1,606	0,195	-1,908	0,334
750	1500	1,953	0,199	-2,274	0,996
1013	1460	2,010	0,160	-2,230	0,982
1013	1480	2,064	0,168	-2,389	0,992
1013	1500	2,323	0,183	-2,685	0,994

## 5 Diskussion

### 5.1 Einfluss der Nebenphasen auf den carbothermisch induzierten Verschleiß von Magnesiakohlenstoffmaterialien

Da neben den thermogravimetrischen Versuchen auch die Versuche im Vakuumofen für alle weiteren Diskussionen relevant sind, soll der Einfluss des Umgebungsdruckes auf die dabei erzielten Ergebnisse in einem ersten Schritt herangezogen werden.

Der Gewichtsverlust der untersuchten Proben im Vakuum ( $p = 2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) sowohl bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  ist geringer als der bei den Proben, die unter Normaldruck behandelt wurden (siehe Abb. 24). Dies war zunächst so nicht zu erwarten, da ein geringer Umgebungsdruck üblicherweise gasbildende Reaktionen fördert. Zu erklären ist dies durch die in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes anlagenbedingten unterschiedlichen Spülgasraten von Ar (siehe Durchführen in Kap. 3.3.3). Im Vakuum wird die Reduktion zwar durch den geringen Umgebungsdruck beschleunigt, die Spülgasrate in den Vakuumversuchen ist mit  $\dot{V} = 125$  ml/min allerdings wesentlich geringer als unter Normaldruck mit  $\dot{V} = 1$  l/min. Eine Anpassung der Spülgasraten war aus technischen Gründen nicht möglich. Offensichtlich führt die erhöhte Spülgasrate bei Normaldruck – besonders aufgrund des hohen Oberfläche-/Volumenverhältnisses der Modellwerkstoffe – zu einem schnellen Abtransport der Produktgase aus beispielsweise Gleichung (1) und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite. Dieser Effekt wirkt sich ähnlich wie der geringe Umgebungsdruck aus, sodass der Gewichtsverlust bei Normaldruck letztlich gleich oder sogar geringfügig über dem im Vakuum liegt.

Dies ist auch eine Erklärung dafür, warum der Gewichtsverlust der im Vakuumofen untersuchten Proben bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und Normaldruck ( $\dot{V} = 1$  l/min) bereits nach  $t = 60$  min über dem Gewichtsverlust der Proben liegt, die bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  für  $t = 180$  min in der Thermowaage mit nur einer Spülgasrate von  $\dot{V} = 125$  ml/min untersucht wurden.

Da als Spülgas Ar 4.8 mit einem Sauerstoffanteil (3 ppm) verwendet wurde, erhöht sich mit Zunahme des Umgebungsdruckes und der damit außerdem verbundenen Erhöhung der Spülgasrate im Vakuumofen die Menge an zugeführtem Sauerstoff. Auch die damit gekoppelte vermehrte Kohlenstoffoxidation kann ein Grund für den höheren Gewichtsverlust bei Normaldruck gegenüber dem Gewichtsverlust im Vakuum bei den Versuchen im Vakuumofen sein.

Das Verhältnis der Gewichtsverluste der Proben mit verschiedenen Nebenphasen ändert sich durch die verschiedenen Umgebungsdrücke in den Versuchen jedoch nicht, wie die Ergebnisse der Untersuchungen bei Normaldruck und im Vakuum zeigen (siehe Abb. 24).

### *MgO-C-Referenz*

Für die vergleichende Interpretation der thermogravimetrischen Messungen aller Modellsysteme wird zunächst der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  für die nebenphasenfreien MgO-C-Materialien ausgewertet (siehe Abb. 16, Abb. 18 und Abb. 20). Wie auch in früheren Studien [25],[26] beschrieben, wird zunächst ein Bereich 1 mit hoher Anfangsgeschwindigkeit beobachtet, die nach kurzer Zeit schnell ein relativ niedriges Niveau erreicht und in Bereich 2 auf dem geringen Niveau konstant weiter verläuft.

Sind zusätzlich Nebenphasen im MgO-C-Gefüge vorhanden, so wird der Verlauf von Bereich 2 praktisch nicht beeinflusst. Hier sind demnach Gasphasentransportvorgänge, die unabhängig von der Art der Edukte der Reaktion sind, geschwindigkeitsbestimmend, wie z.B. die Auswärtsdiffusion des Reaktionsproduktes  $\text{CO}(\text{g})$  (siehe Gl. 1). Je nach mineralogischer Konstitution der Nebenphase ist jedoch teilweise ein Einfluss auf den Gesamtgewichtsverlust zu verzeichnen, der im Wesentlichen durch die im Folgenden beschriebenen Reaktionen in Bereich 1 verursacht wird.

### *Reaktionen von Belit*

Die binäre Nebenphase Belit hat den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  zufolge keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtgewichtsverlust (siehe Abb. 13). Auch der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 1 unterscheidet sich mit Ausnahme eines um  $t = 20$  min früheren Übergangs in Phase 2 nur gering von dem der Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Referenzprobe (vgl. Abb. 16 und Abb. 17). Dass Belit keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtgewichtsverlust hat, konnte des Weiteren durch die Versuche im Vakuumofen bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  sowie bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  bestätigt werden (siehe Abb. 24).

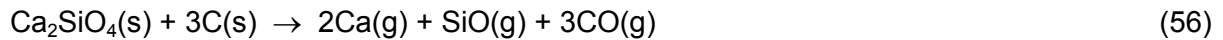
Die rasterelektronenmikroskopischen Gefügeanalysen belegen, dass Belit sowohl in der Umgebung von Kohlenstoff allein als auch bei zusätzlicher Anwesenheit von MgO bei den Versuchstemperaturen von  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  sowie  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  weitgehend stabil (siehe Abb. 11, Abb. 25 und Abb. 27 je a) ist.

Der geringe Gewichtsverlust der reinen Belit-C-Proben bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  (siehe Abb. 10 a) ist mit der Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten erklärbar. Laut thermodynamischen Simulationen steigen die Partialdrücke von  $\text{Ca}(\text{g})$  und  $\text{SiO}(\text{g})$  über Belit bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  in Anwesenheit von Kohlenstoff im Vergleich zum reinen Belit (siehe Tab. 19 und Tab. 20) an.

Sowohl bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  als auch bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  liegt Belit noch in festem Zustand vor, was auch die thermodynamischen Berechnungen zeigen (siehe Abb. 32) und anhand der Literatur

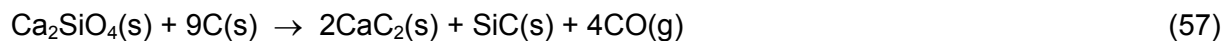


belegt werden kann [6]. Daher ist ein Gewichtsverlust durch die Bildung gasförmiger Produkte durch die Reduktion des festen Belits bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  gemäß:



erklärbar.

Die thermodynamischen Berechnungen der festen Phasen (Abb. 32) zeigen außerdem eine mit der Belit-Abnahme verbundene Bildung von  $\text{SiC}(\text{s})$  und  $\text{CaC}_2(\text{s})$  sowie einen vergleichsweise starken Anstieg an  $\text{CO}(\text{g})$  (siehe Abb. 33). Die Reaktion nach:



wäre daher außerdem möglich und könnte einen Gewichtsverlust bewirken.

$\text{CaC}_2$  konnte in den Gefügeaufnahmen der Belit-C-Probe sowie der  $\text{MgO-C-Belit}$ -Probe allerdings nicht nachgewiesen werden, weshalb die Bildung von ausschließlich gasförmigen Produkten nach Gl. (56) als wahrscheinlicher erscheint.

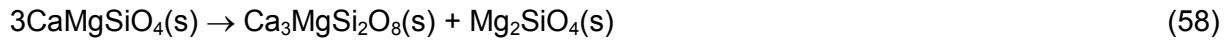
Nach Auswertung der thermodynamischen Simulation findet die Reaktion sowohl bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  als auch  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  trotzdem nur in sehr geringem Umfang statt (siehe Abb. 32). Der Beitrag zum Gewichtsverlust aus der carbothermischen Reduktion nach Gl. (56) ist daher bei beiden Versuchstemperaturen so gering, dass nur eine geringfügige Änderung des Gewichtsverlusts bei der  $\text{MgO-C-Belit}$ -Probe mit nur 10 Ma-% Belit-Anteil bewirkt wird (siehe Abb. 13 und Abb. 24).

### *Reaktionen von Monticellit*

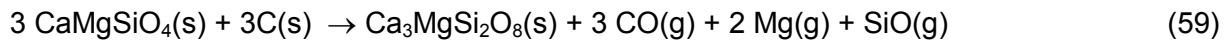
Bei den  $\text{MgO-C-Monticellit}$ -Proben weisen die TG-Messungen bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  eine deutliche Erhöhung des Gewichtsverlusts (siehe Abb. 14) und der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der nebenphasenfreien  $\text{MgO-C}$ -Probe aus (vgl. Abb. 18 und Abb. 19). Zudem bildet sich hier reaktionsbedingt Merwininit als neue Mineralphase (siehe Abb. 25. c).

Bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  entstehen vorwiegend Phasen, deren Zusammensetzungen keiner stöchiometrischen Verbindung eindeutig zuordenbar sind. Diese sind offensichtlich durch unregelmäßig verlaufende Reduktionsreaktionen der einzelnen Oxide mit Kohlenstoff entstanden. Den EDX-Analysen (siehe Tab. 18) zufolge erfolgt bevorzugt die Reduktion der Oxide  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$ .

Thermodynamischen Simulationsberechnungen zufolge ist Monticellit bei den Versuchstemperaturen von  $T = 1460^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 1600^\circ\text{C}$  instabil und spaltet sich bereits bei  $T = 1284^\circ\text{C}$  in Merwinit und Forsterit ( $\text{M}_2\text{S}$ ) (siehe Abb. 29 und Abb. 30).



Forsterit ist in den Proben nicht nachweisbar. Die einzig plausible Erklärung dafür ist, dass Monticellit bei der Versuchstemperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  stabil ist. Dies würde den Ergebnissen aus der Literatur entsprechen. Danach ist Monticellit stabil, bis es bei  $T = 1485^\circ\text{C}$  inkongruent zu Schmelze + MgO schmilzt [6], [56]. Die Bildung des Merwinits bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  wäre somit wie folgt zu beschreiben:



Die Gefügaufnahmen deuten daraufhin, dass Monticellit nicht nur bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ , sondern bereits bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  zumindest teilweise in die Schmelzphase übergegangen ist. Dies kann anhand der verpressten Monticellit-C-Probe (s. Abb. 11 c) wie auch der MgO-C-Monticellit-Probe nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ , bei der die Nebenphasen- und MgO-Körner deutlich abgerundet erscheinen (siehe Abb. 25 c), nachgewiesen werden. Trotzdem wirken die Körner hier noch immer eckiger und separierter, als nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ , wo sie nur noch in den Zwickeln der MgO-Körner, welche selbst bereits teilweise als runde, fast tröpfenförmige Partikel vorliegen (vgl. Abb. 25 c und Abb. 27 c und d), platziert sind.

Das nur partielle Schmelzen bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  kann durch Verunreinigungen erklärt werden, die in geringen Mengen als zusätzliche Bestandteile im synthetisch hergestellten Monticellit enthalten sind (siehe XRD-Messungen Tab. 4) und somit den Schmelzpunkt herabsetzen. Die partielle Schmelzphasenbildung ist eine Erklärung für den sehr geringen Gewichtsverlust der reinen Monticellit-C-Probe bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  (siehe Abb. 10 a), der zu dem hohen Gewichtsverlust der MgO-C-Monticellit-Probe (siehe Abb. 14 und Abb. 24) scheinbar im Widerspruch steht. Da die carbothermische Reduktion des Monticellit nach Gleichung (59) mit der Bildung von Gasphase verbunden ist, führt die Schmelzphasenbildung im reinen Monticellit-C-Gefüge zu einer Behinderung des Abtransports der Produktgase und somit schnell zur Einstellung eines lokalen Gleichgewichtszustandes der Partialdrücke im Gefüge, wodurch die Reaktion zwischen Monticellit und Kohlenstoff stark gehemmt wird.

Im MgO-C-Monticellit-Gefüge liegt Monticellit allerdings in wesentlich geringerer Konzentration vor, weshalb der Einfluss auf die Porosität durch Schmelzphasenbildung nicht zum Tragen kommt und die carbothermische Reduktion der Monticellit-Phase schneller ablaufen

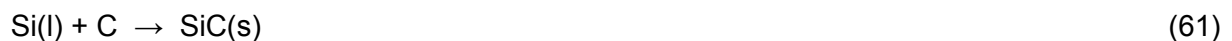
kann. Diese Erklärung konnte durch den Versuch an der unverpressten Monticellit-C-Pulverprobe, bei dem Monticellit größtenteils in Merwinit umgewandelt wurde, bestätigt werden (siehe Abb. 12). In diesem Fall lag das Pulver unverdichtet vor, wodurch die Möglichkeit des Abtransports gasförmiger Reaktionsprodukte trotz eines gewissen Anteils an Schmelzphasenbildung gegeben war.

Ein Beleg für die Gasbildung bei der Reaktion des Monticellit mit Kohlenstoff ist der rechnerisch ermittelte Anstieg der Partialdrücke von Mg(g), SiO(g), CO(g) und Ca(g) für das System Monticellit-C im Vergleich zu den Partialdrücken über reinem Monticellit (vgl. Tab. 19 und Tab. 20). Der Anstieg von Ca(g) lässt schlussfolgern, dass auch CaO(g) zu einem gewissen Anteil reduziert wird. Die Partialdrücke von SiO(g) und Mg(g) liegen allerdings deutlich über dem des Ca(g), was für die Reduktion von vorzugsweise SiO<sub>2</sub>(s) und MgO(s) gemäß Gleichung (59) spricht.

Ein weiterer Nachweis für die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten, insbesondere SiO(g) gemäß Gleichung (59) sind die Ablagerungen von SiC, aber auch von metallischem Silicium, die bei T = 1460°C ausschließlic an den Graphitkörnern und nicht bei den Nebenphasen selbst auftreten. Si muss folglich über die mobile Gasphase des SiO(g) zum Graphit transportiert werden. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Kohlenstoffs wird SiO(g) an dessen Grenzfläche reduziert und metallisches Silizium scheidet sich ab:



Über eine sekundäre Reaktion bildet sich im Folgenden SiC :



Bei T = 1600°C sind diese Si-Ablagerungen nicht mehr sichtbar, was durch den fast vollständigen Verbrauch des Graphits zu erklären ist.

Des Weiteren ist Monticellit bei T = 1600°C in die Schmelze übergegangen, was mit den thermodynamischen Berechnungen (siehe Abb. 29) und den Angaben in der Literatur [6], [56] korreliert. Dafür sprechen außerdem die Gefügeaufnahmen der MgO-C-Monticellit-Probe (siehe Abb. 27), in denen die Kornform der Nebenphase vollständig verloren gegangen ist.

Während bei der MgO-C-Monticellit Probe nach der Behandlung bei T = 1460°C die Zusammensetzung der neu gebildeten Phase immer der des Merwinit entspricht, treten nach der Temperaturbehandlung bei T = 1600°C außerdem Phasen auf, deren Zusammensetzung keiner stöchiometrischen Verbindung zuordenbar ist.

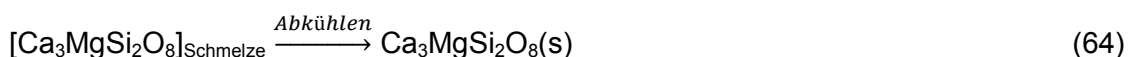
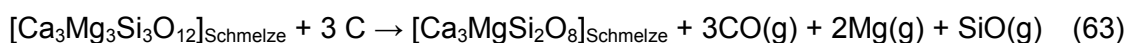
Monticellit schmilzt nach dem CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Phasendiagramm [55] inkongruent unter MgO-Ausscheidung. Die Bildung einer MgO-armen Schmelze („anreduzierter“ Monticellit, siehe Tab. 18) kann folglich entweder durch die Trennung des ausgeschiedenen festen MgO von der Schmelze erfolgen oder MgO(s), welches in kleinen Partikeln weiterhin in der Schmelze vorliegt, wird so wie das in der Schmelze gelöste SiO<sub>2</sub> reduziert. Möglich ist allerdings auch, dass die Ausscheidung des MgO im Versuchszeitraum aus kinetischen Gründen gar nicht erfolgte.

Beim Abkühlen bildet sich abhängig von der Schmelzzusammensetzung (einschließlich eventuell vorhandener fester Bestandteile wie MgO(s) entweder eine kristalline Phase oder amorphe Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Tab. 18). Die in den EDX-Analysen detektierte Zusammensetzung dieser Phasen stellt damit eine Momentaufnahme des Reduktionsprozesses dar, der zunächst auf die Einstellung einer dem Merwinit ähnlichen Phasenzusammensetzung hinausläuft.

Möglich wäre, dass die Einstellung dieser Merwinitzusammensetzung nur durch die SiO<sub>2</sub>-Reduktion erfolgt und dass die MgO-Verarmung ausschließlich durch das inkongruente Schmelzen des Monticellits verursacht wird, woraufhin Schmelze und MgO(s) voneinander separiert werden. Allerdings finden sich durchaus Bereiche, in denen MgO in signifikanter Konzentration vorliegt (siehe „anreduzierter“ Monticellit, Tab. 18), was dafür spricht, dass MgO in der Schmelze verbleibt. Des Weiteren spricht der hohe Mg-Partialdruck über Monticellit in Anwesenheit von Kohlenstoff, der über dem von SiO(g) und Ca(g) liegt, nicht für eine Separation, sondern für eine Reduktion von MgO neben SiO<sub>2</sub>.

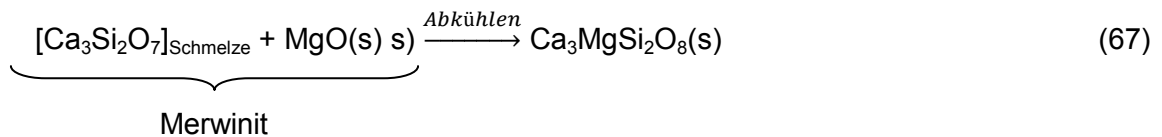
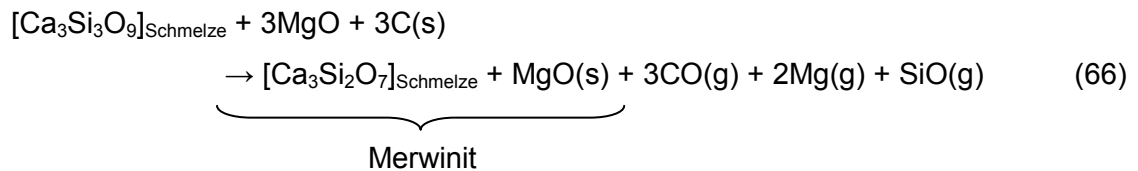
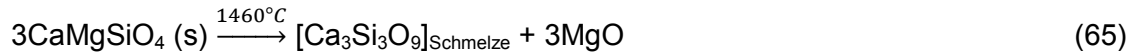
Zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen wären somit für die Reduktion des Monticellits möglich:

1. Schmelzen des Monticellits ohne MgO-Ausscheidung mit anschließender Reduktion der Schmelze:



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

2. Schmelzen des Monticellits unter MgO-Ausscheidung mit anschließender Reduktion von Schmelze und festem MgO



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

Vereinfacht können beide Reaktionen des Monticellits bei T = 1600°C durch eine Bruttogleichung beschrieben werden:

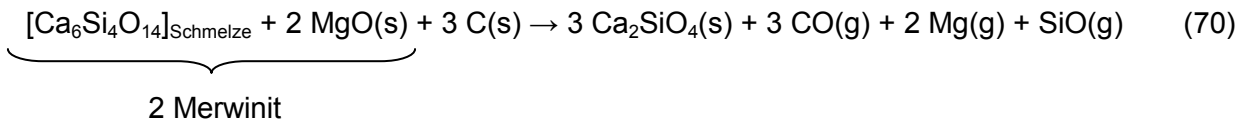
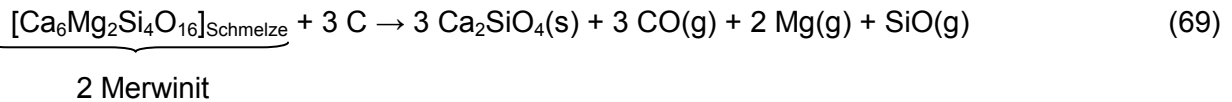


Die mittels EDX analysierten Phasen des „anreduzierten“ Monticellits stellen dabei den Übergangszustand von Monticellit zu Merwinit mit einer dem Monticellit ähnlichen, allerdings besonders an MgO verarmten Zusammensetzung dar („anreduzierter“ Monticellit, siehe Abb. 27 d, Tab. 18).

Weitere EDX-Analysen im MgO-C-Monticellit-Gefüge nach der Temperaturbehandlung bei T = 1600°C ergaben außerdem eine Phasenzusammensetzung von an MgO verarmtem Merwinit, (siehe Abb. 27 c) und Tab. 18 „anreduzierter“ Merwinit). Offensichtlich endet der Reduktionsvorgang nicht bei Erreichen der Merwinitzusammensetzung, sondern die Schmelze bzw. Schmelze+MgO(s) werden weiter reduziert und die Zusammensetzung nähert sich der des Belits an (vgl. EDX-Analysen Tab. 18).

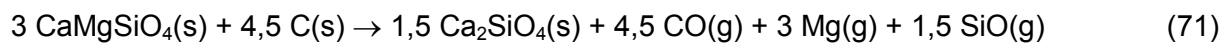
Nach thermodynamischen Berechnungen bilden sich bei maximaler Reduktion von n = 1 mol Merwinit (T = 1734,5°C) knapp n = 1,5 mol Belit und n = 0,5 mol SiC(s) sowie n = 2 mol CO(g) und n = 1 mol Mg(g) (siehe Abb. 34). Da im vorliegenden Fall eine Schmelze von nicht genau definierter Zusammensetzung (da die Oxide sukzessive aus der Schmelze „herausreduziert“ werden) vorliegt, sollen zumindest als Näherung an die Reduktionsprozesse in der MgO-C-Monticellit-Probe bei T = 1600°C die Gleichungen (69) und (70) die „Weiter-

reaktion“ der gebildeten Merwinit-Schmelze, bzw. calciumsilikatischen Schmelze inkl. MgO(s), mit Kohlenstoff unter Ausscheidung von festem Belit beschreiben, auch wenn in dem hier dargestellten Versuchszeitraum die Belitzusammensetzung und somit eine Ausscheidung von festem Belit offensichtlich noch nicht erfolgt ist.



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

Als weitere Brutto-Reaktion zur Beschreibung der Reduktion von Monticellit, kann daher gelten:



Die einzelnen Reaktionsabläufe in der Schmelze sind aufgrund ihrer Komplexität anhand simpler Reaktionsgleichungen nicht zu beschreiben, da bei den EDX-Analysen nicht immer eindeutige Phasenzusammensetzungen detektierbar sind, zumal auch Überlagerungen von Messsignalen auftreten können. Ein gewisses Reduktionsschema ist aber insofern erkennbar, als dass SiO<sub>2</sub> und besonders MgO offensichtlich bevorzugt gegenüber CaO durch Kohlenstoff reduziert werden, woraus letztlich der Verlauf der Phasenzusammensetzungen von Monticellit über Merwinit zu Belit resultiert. Erklärbar ist dies auch anhand der Gleichgewichtspartialdrücke über den verschiedenen Phasen in Anwesenheit von Kohlenstoff. Über Merwinit und Monticellit sind die rechnerisch ermittelten Gleichgewichtspartialdrücke für Mg(g) am höchsten, gefolgt von SiO(g) (siehe Tab. 19 und Tab. 20). Daraus ist zu folgern, dass primär MgO und SiO<sub>2</sub> reduziert werden und sich die Phasenzusammensetzung von Monticellit über Merwinit zu Belit ändert. Die hier angegebenen Brutto-Reaktionsgleichungen sind trotzdem als eine Idealisierung der Abläufe zu betrachten und sollen den Reaktionsablauf vereinfacht und als Näherung an die tatsächlichen Prozesse darstellen.

### Reaktionen von Merwinit

Die Anwesenheit der Nebenphase Merwinit führt bei Temperaturbehandlung zumindest bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  ebenfalls zu einer Erhöhung des Gewichtsverlusts durch die carbothermische Reduktion in den MgO-C-Merwinit-Proben, allerdings in deutlich geringerem Umfang als Monticellit (vgl. Abb. 14 und Abb. 15). Widersprüchlich hierzu ist allerdings der sehr hohe Gewichtsverlust der MgO-freien Merwinit-C-Proben, die den höchsten Wert aller Nebenphase-C-Proben ergaben (siehe Abb. 10 a) und somit auch eine maximale Förderung der carbothermischen Reduktion in den MgO-haltigen Proben erwarten ließen. Hier hat sich Belit als neue Mineralphase gebildet (siehe Abb. 11 b).

In Anlehnung an Gleichung (69) – allerdings nicht als Reaktion in der Schmelze, sondern im festen Zustand ( $T_S$  von Merwinit =  $1575^\circ\text{C}$ ) – kann der Gewichtsverlust bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  im MgO-freien Merwinit-C-Material entsprechend beschrieben werden.



Die in Tab. 19 aufgeführten Gleichgewichtspartialdrücke belegen neben dem durch die Anwesenheit von Kohlenstoff bedingten Anstieg von  $p(\text{CO})$ ,  $p(\text{Mg})$  und  $p(\text{SiO})$  über Merwinit außerdem den Anstieg von  $p(\text{Ca})$ . Der Anstieg von  $\text{Ca}(\text{g})$  lässt schlussfolgern, dass auch  $\text{CaO}(\text{g})$  zu einem gewissen Anteil reduziert wird. Der Partialdruck von  $\text{Mg}(\text{g})$  liegt allerdings deutlich über dem von  $\text{SiO}(\text{g})$  und beide liegen über dem von  $\text{Ca}(\text{g})$ , was für die Reduktion von vorzugsweise  $\text{MgO}(\text{s})$  und  $\text{SiO}_2(\text{s})$  gemäß der Gleichung (72) spricht.

In Anwesenheit von MgO unterbleibt jedoch die Phasenneubildung von Belit bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ , wie die mikroskopische Analyse der MgO-C-Merwinit-Proben dokumentiert (s. Abb. 25 b). Bei einer Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$  hingegen bildet sich Belit als neue Mineralphase (siehe Abb. 27 b). Ähnlich der MgO-C-Monticellit-Probe bilden sich hier außerdem Übergangszustände zwischen der ursprünglichen Mineralphase Merwinit und der neu entstehenden Phase Belit (siehe „anreduzierter“ Merwinit Abb. 27 b), Tab. 18). Dies ist durch die Schmelzphasenbildung bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  zu erklären, die deutlich in den Gefügebildungen (siehe Abb. 27 b), in denen die Nebenphasen nicht mehr als Körner, sondern in den Zwickeln zwischen den MgO-Körnern vorliegen, erkennbar ist.

Merwinit schmilzt bei  $T = 1575^\circ\text{C}$  inkongruent unter Ausscheidung von Belit und MgO [55]. Die thermodynamischen Berechnungen weichen mit einer Schmelztemperatur von  $T = 1609^\circ\text{C}$  leicht von diesen Werten ab (siehe Abb. 34), aber auch laut der Berechnungen scheiden sich Belit und MgO, wenn auch in geringen Mengen, aus.

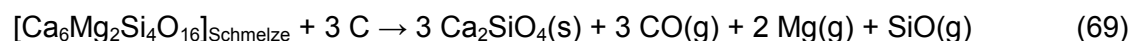
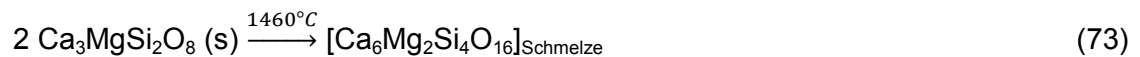
Analog der Monticellit-C-Probe besteht die Möglichkeit, dass die Verarmung an MgO in den mittels EDX analysierten Phasenzusammensetzungen allein aufgrund der MgO-

Ausscheidung zustande kommt. Doch deuteten die EDX-Analysen der MgO-C-Monticellit-Probe, in denen auch Phasen mit nennenswertem MgO-Gehalt detektiert wurden (siehe „anreduzierter“ Monticellit in MgO-C-Monticellit-Probe, Tab. 18) sowie der rechnerisch ermittelte Anstieg des Gleichgewichtspartialdruckes von Mg(g) über Monticellit-C im Vergleich zum reinen Monticellit (siehe Tab. 20) darauf hin, dass die MgO-Verarmung durch die Reduktion des MgO durch Kohlenstoff erfolgt. Dies wird auch für Merwinit angenommen.

Die detektierten Belit-Phasen weisen in allen Gefügeaufnahmen (siehe Abb. 25 und Abb. 27) eine zerrüttete Struktur auf. Diese ist auf das bekannte Zerrieseln, welches bei der Umwandlung der  $\beta$ -Modifikation in die  $\gamma$ -Modifikation [56] erfolgt, zu erklären und macht den Belit somit gut erkennbar. Die Bildung von Belit kann aber auch ausschließlich durch die Ausscheidung beim Schmelzen erfolgt sein, ohne dass eine Reduktion von MgO und SiO<sub>2</sub> stattgefunden hat. Dem widersprechen allerdings die Zusammensetzungen der anderen Phasen, in denen noch signifikante Anteile an MgO enthalten sind (siehe „anreduzierter“ Merwinit Tab. 18). Offensichtlich bildet sich Belit daher erst dann, wenn genug MgO und SiO<sub>2</sub> – primär MgO – aus der Schmelze reduziert wurden. Ob Belit sich bereits bei T = 1600°C nach Erreichen seiner Zusammensetzung aus der Schmelze ausscheidet oder erst unter Abkühlung der Schmelze, kann aufgrund der hier durchgeführten Versuchen nicht abgeleitet werden. Für die im Folgenden aufgeführten Reaktionsgleichungen wird angenommen, dass er bereits bei T = 1600°C mit Erreichen seiner stöchiometrischen Zusammensetzung ausscheidet.

Für die Reaktionen des Merwinits in der MgO-C-Merwinit-Probe sind folglich drei Reaktionsmechanismen möglich:

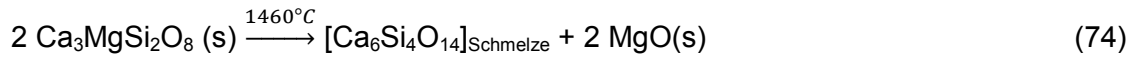
1. Schmelzen des Merwinits ohne MgO- und Belit-Ausscheidung mit Reduktion der Schmelze:



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

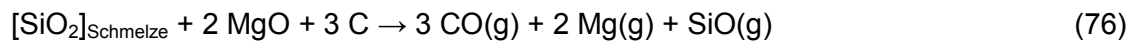
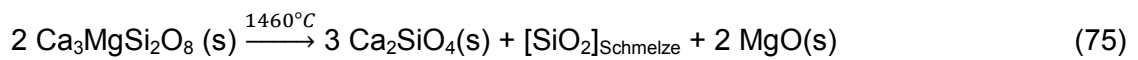


2. Schmelzen des Merwinites unter MgO-Ausscheidung mit anschließender Reduktion von Schmelze und festem MgO



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

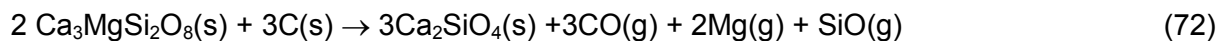
3. Schmelzen des Merwinites unter MgO- und Belit-Ausscheidung mit anschließender Reduktion von Schmelze und festem MgO



\*[x]<sub>Schmelze</sub> = gelöst in Oxidschmelze

Welche dieser Reaktionen stattfindet, ist abhängig von der Kinetik des Ausscheidungsprozesses der festen Phasen MgO(s) und Belit. Dies gilt auch für die MgO-Ausscheidung beim Schmelzen von Monticellit. Die EDX-Analysen, die die Bildung von Phasenzusammensetzungen mit unterschiedlichem MgO-Gehalt belegen, deuten aber zumindest darauf hin, dass MgO – fest oder gelöst – in der Schmelze vorliegt und zusammen mit SiO<sub>2</sub> aus der ursprünglichen Merwinit- bzw. Monticellit-Phase reduziert wird.

Als Brutto-Reaktion und vereinfachende Darstellung lassen sich die oben aufgeführten Reaktionsmechanismen für die Reduktion des Merwinites folglich zusammenfassen:



Widersprüchlich zur Reaktion des Merwinites, der in den Gefügeaufnahmen nach der Temperaturbehandlung bei T = 1600°C sowie in den EDX-Analysen nachgewiesen werden kann (siehe Abb. 27 b) und Tab. 18), ist allerdings, dass der Gewichtsverlust der MgO-C-Merwinit-Proben sich nicht signifikant von dem der reinen MgO-C-Proben unterscheidet.

Ein weiterer Widerspruch ist zudem, dass die Reaktion des Merwinites bei T = 1460°C im reinen Nebenphase-C-System stattfindet. In Anwesenheit von MgO erfolgt sie bei T = 1600°C, bei T = 1460°C bleibt sie allerdings aus.

Eine eindeutige Erklärung hierfür ist alleine anhand einer Verknüpfung der Versuchsergebnisse und mikroskopischen Analysen nicht zu finden.

Thermodynamische Berechnungen zur Ermittlung möglicher Reaktionen der Nebenphasen mit Kohlenstoff in Anwesenheit von MgO im MgO-C-Nebenphase-System sind zusätzlich zur Aufklärung notwendig.

Die Tatsache, dass die Merwinit-Reduktion bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  im MgO-freien Nebenphase-C-System stattfindet, in Anwesenheit von MgO aber nicht, deutet darauf hin, dass MgO eine wesentliche Rolle für den Ablauf der Reaktion spielt. Da MgO selbst nicht an der Reaktion der Nebenphasen mit Kohlenstoff teilnimmt, kann es nur insofern Einfluss auf den Reaktionsablauf ausüben, indem der Partialdruck seiner sublimierten Phase Mg(g) das Gleichgewicht der Nebenphasenreaktionen beeinflusst. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, müssen die im System herrschenden Partialdrücke berücksichtigt werden. Da MgO die Hauptphase im MgO-C-Nebenphase-Gefüge ist und der Partialdruck des Mg(g) im MgO-C-Gefüge somit im Wesentlichen durch die carbothermische Reduktion des MgO(s) nach Gl. (1) bestimmt wird, können die für das MgO-C-System berechneten Partialdrücke  $[p\text{Mg}]_{\text{MgO-C}}$  und  $[p\text{CO}]_{\text{MgO-C}}$  (siehe Tab. 19 und Tab. 20) als Näherung an die realen Atmosphärenverhältnisse im MgO-C-Nebenphase-Gefüge für die jeweilige Temperatur angenommen werden. Für SiO(g) und Ca(g) werden die für das entsprechende Nebenphase-C-System berechneten Gleichgewichtspartialdrücke (Tab. 19 und Tab. 20) derart festgelegt, dass unter Annahme dieser Partialdrücke der Produktgase die Gibbs-Energien  $\Delta G$  für  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$  der jeweiligen Nebenphasenreaktion berechnet werden können. Für die Gase in den Reaktionsgleichungen wurde hierbei der Aggregatzustand „gasförmig“ in der Berechnungssoftware festgelegt. Kohlenstoff wurde als fester Graphit mit der Aktivität  $a = 1$  angegeben. Für die an der Reaktion beteiligten festen und in der Schmelze vorliegenden Nebenphasen (Edukte und Produkte) wurde als Zielvorgabe die thermodynamisch stabilste Phase („most stable“) gewählt, sodass sich der Aggregatzustand (fest oder Schmelze) bzw. die Modifikation der jeweiligen Nebenphase in Abhängigkeit von der Temperatur automatisch als Resultat ergab.

Die in der Berechnung angenommenen Werte für  $[p\text{Mg}]_{\text{MgO-C}}$  und  $[p\text{CO}]_{\text{MgO-C}}$  sind hierbei als Grenzwerte zu betrachten, die, je nach thermodynamischer Triebkraft, entweder durch eine Konkurrenzreaktion der Nebenphasen mit Kohlenstoff überschritten werden können oder nicht. Dies ist anhand der Gibbs-Energien der Reaktionen unter den genannten Bedingungen zu beweisen. Ist beispielsweise die Gibbs-Energie der Nebenphasenreaktion mit Kohlenstoff negativer als die der MgO-Reaktion mit Kohlenstoff, findet die Nebenphasenreaktion bevorzugt statt. Dies deshalb, weil die Gleichgewichtspartialdrücke, die sich bei Ablaufen der carbothermischen Reduktion des MgO(s) einstellen, nicht ausreichen, um das Gleichgewicht der jeweiligen Nebenphasenreaktion (Gl. 56, 68, 72) auf die Eduktseite zu verschieben und

die Reaktion somit zu verhindern. Umgekehrt kann in diesem Fall das Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion des MgO (Gl. 1) auf die Eduktseite verschoben werden. Da MgO(s) in wesentlich größeren Mengen als die Nebenphasen vorliegt, ist davon auszugehen, dass die carbothermische Reduktion von MgO(s) trotzdem weiter verläuft, wenn auch nicht in der direkten Umgebung der Nebenphasen.

Für die Reaktionen der Nebenphasen mit Graphit nach den Brutto-Gleichungen (56), (68) und (72) ergeben sich in Anwesenheit von MgO die in Tab. 39 aufgezeigten Gibbs-Energien bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 39: Gibbs-Energien für die Nebenphasenreaktionen mit Kohlenstoff in Anwesenheit von MgO.

	<b>Belit-C-Reaktion</b>	<b>Monticellit-C-Reaktion</b>	<b>Merwinit-C-Reaktion</b>
	<b>Gleichung (56)</b>	<b>Gleichung (68)</b>	<b>Gleichung (72)</b>
<b><math>\Delta G (1460^{\circ}\text{C})</math> [kJ]</b>	+77,0	-20,3	+5,3
<b><math>\Delta G (1600^{\circ}\text{C})</math> [kJ]</b>	+61,6	-25,6	-5,6

Demnach ist Monticellit die einzige Nebenphase bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ , die im System MgO-C-Nebenphase durch Kohlenstoff reduziert werden kann, da seine Reaktion mit Kohlenstoff unter den hier herrschenden Atmosphärenbedingungen eine negative Gibbs-Energie aufweist. Dies erklärt zum einen die Tatsache, dass bei der MgO-C-Belit-Probe kein höherer Gewichtsverlust als bei der reinen MgO-C-Probe eintritt, obwohl die thermogravimetrischen Untersuchungen des reinen Belit-C-Systems zumindest einen geringen Gewichtsverlust verzeichneten. Zum anderen erklärt es, warum Merwinit im MgO-freien Nebenphase-C-System mit C reagiert, in Anwesenheit von MgO bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  allerdings keine Reaktion nachweisbar ist. Die Ursache für den anfänglich steilen Kurvenverlauf des Gewichtsverlusts der MgO-C-Merwinit-Probe (siehe Abb. 15) und den daraus resultierenden höheren Gewichtsverlust bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  kann in den XRD-Messungen nach der Temperaturbehandlung gefunden werden. Im Merwinit vor der Temperaturbehandlung vorhandene Monticellit-Verunreinigungen waren nach der Temperaturbehandlung nicht mehr nachweisbar (siehe Abb. 26), sodass zu schließen ist, dass die geringen Mengen an Monticellit durch die Reaktion zu Merwinit den zusätzlichen Beitrag zum Gewichtsverlust bei Messbeginn verursachen. Bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  ist dieser Effekt nicht mehr sichtbar. Ursache dafür ist vermutlich der generell steigende Gewichtsverlust bei der erhöhten Temperatur, wodurch der Einfluss des zu Beginn reduzierten Monticellit auf den Gesamtgewichtsverlust nachlässt.

Bei  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  erfolgt außerdem, anders als bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$ , die Reduktion des Merwinit, wie die Gefügeanalysen (Abb. 27) belegen, was zum einen der negativen Gibbs-Energie

(Tab. 39) entspricht, aber im Widerspruch dazu steht, dass der Gewichtsverlust gegenüber der reinen MgO-C-Referenzprobe nicht erhöht wird.

Eine mögliche Ursache hierfür könnte die gegenseitige Beeinflussung des Gleichgewichts von MgO- und Merwinit-Reduktion sein. Über Merwinit-C liegen die Gleichgewichtspartialdrücke von Mg(g) und CO(g) beide relativ hoch und nahe an den Gleichgewichtspartialdrücken über MgO-C (siehe Tab. 19 und Tab. 20). Der CO(g)-Partialdruck über Monticellit-C liegt zwar über dem von MgO-C, der Mg(g)-Partialdruck ist allerdings wesentlich geringer. Die Tatsache, dass die Monticellit-Reduktion trotz des hohen  $p_{CO}$  bereits bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  eine negative Gibbs-Energie aufweist, deutet darauf hin, dass das Ablaufen der Reaktionen primär vom Mg(g)-Partialdruck und nicht vom CO(g)-Partialdruck abhängt. Zumindest in Umgebung der Merwinit-Phase wären daher lokale Gleichgewichtsverschiebungen denkbar, die zu einer gegenseitigen Beeinflussung von Merwinit- und MgO-Reduktion führen und somit bewirken, dass die MgO-C-Merwinit-Proben mit einem relativ hohen Merwinit-Anteil von 10 Ma-% in Summe keinen höheren Gewichtsverlust als die MgO-C-Proben aufweisen. Monticellit hingegen ist offensichtlich trotz des in Anwesenheit von Kohlenstoff relativ hohen Gleichgewichtspartialdruckes von CO, dafür aber gleichzeitig relativ geringen Mg-Partialdruckes, „unkritischer“ für die carbothermische Reduktion von MgO, sodass diese neben der Monticellit-Reduktion weiter ablaufen kann und folglich ein höherer Gewichtsverlust messbar wird.

Aus der Verknüpfung der praktischen Versuche mit der Thermodynamik ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Belit ist prinzipiell bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$  stabil gegenüber carbothermischer Reduktion.
- Monticellit ist bei beiden Temperaturen instabil gegenüber carbothermischer Reduktion und bewirkt eine Erhöhung des Gewichtsverlusts im MgO-C-Nebenphasen-Gefüge gegenüber dem nebenphasenfreien MgO-C-Gefüge.  
Eine aufgrund der Monticellit-Reduktion auftretende Veränderung der Atmosphärenzusammensetzung in der Probe wirkt sich offensichtlich wenig oder gar nicht auf das Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion von MgO aus.
- Merwinit ist bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  im MgO-freien Gefüge instabil gegenüber carbothermischer Reduktion und wird unter Bildung gasförmiger Produkte zu Belit reduziert. Durch die Anwesenheit von MgO wird die Reduktion des Merwinit auf Grund des hohen Mg-Dampfdrucks als Produkt der carbothermischen Reduktion von MgO bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  unterdrückt. Erst bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  wird die carbothermische Reduktion des Merwinit in Anwesenheit von MgO im Gefüge möglich. Dies führt offensichtlich

zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts der carbothermischen Reduktion von MgO, sodass diese in geringerem Umfang stattfindet und folglich keine Erhöhung des Gewichtsverlusts durch Merwinit messbar ist.

Das Ergebnis der Untersuchungen an den Modellwerkstoffen kann zumindest unter Vakuumbedingungen und bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  für das reale Steingefüge durch die Versuche im Vakuumofen bestätigt werden.

Hier zeigt der Magnesiakohlenstoffstein mit einem geringeren CaO/SiO<sub>2</sub>-Gewichtsverhältnis von  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,25$  (Nebenphasen: Monticellit, Merwinit; siehe Kap. 2.1.1) einen deutlich höheren (um etwa 10 Prozentpunkte) Gewichtsverlust als der Stein mit einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,79$  (Nebenphasen: Merwinit, Belit), wie Abb. 28 zeigt.

Die Tatsache, dass der Effekt des erhöhten Gewichtsverlusts durch ein geringes CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis im realen Steingefüge erst bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  und Vakuum auftritt, ist dadurch zu erklären, dass die carbothermische Reduktion im Stein langsamer verläuft als in den Modellwerkstoffen, was an den gegenüber den Modellwerkstoffen geringeren Gewichtsverlusten der Steinproben erkennbar ist (vgl. Abb. 24 und Abb. 28).

Grund dafür sind die geringere Porosität der Steine sowie die gröbere MgO-Körnung mit weniger reaktiver Oberfläche als in den Modellwerkstoffen.

Mit steigender Temperatur und geringer werdendem Umgebungsdruck – in diesem Fall beträgt das Vakuum  $p = 2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar – wird die Reaktion in den Steinen beschleunigt und somit werden Unterschiede im Gewichtsverlust zwischen den Magnesiaqualitäten bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  deutlich.

Wie bereits zu Beginn der Diskussion erklärt, konnte der beschleunigende Effekt des Vakuums auf den Gewichtsverlust bei den Modellwerkstoffen in den Versuchen im Vakuumofen nicht festgestellt werden, da die hohe Spülgasrate bei Normaldruck aufgrund des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Modellwerkstoffe einen ähnlichen Effekt auf den Gewichtsverlust zeigte wie der geringe Umgebungsdruck bei geringerer Spülgasrate. Bei den Steinen hingegen ist das Oberflächen/Volumen-Verhältnis wesentlich geringer, sodass der Einfluss der Spülgasrate gegenüber dem Einfluss des geringen Umgebungsdruckes abnimmt.

Die genaue Wirkung des Umgebungsdruckes wird in den folgenden Kapiteln genauer erläutert.

An Langzeitversuchen müsste im Folgenden geprüft werden, ob sich der Nebenphasenangriff nach längerer Temperaturbeanspruchung auch bei Normaldruck bemerkbar macht. Der mit der Zeit zunehmende Materialverlust durch den – wenn auch nur langsam erfolgenden carbothermischen Verschleiß – könnte durch die damit verbundene Erhöhung der Porosität

einen verbesserten Gasabtransport bewirken und somit auch die Nebenphasenreaktionen begünstigen.

Für den Einsatz von Magnesiakohlenstoffsteinen in Vakuumanlagen bedeuten die Ergebnisse, dass das  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis bei der Auswahl von Magnesia-Rohstoffen nicht nur relevant für die Heißfestigkeit der Steine ist, sondern auch für die Beständigkeit gegenüber dem carbothermisch induzierten Verschleiß.

## 5.2 Einfluss von Al auf die thermochemische Stabilität von Magnesiakohlenstoffmaterialien

In Abb. 84 ist die Wirkung des Aluminiums in den Modellwerkstoffen und im realen Steingefüge auf den Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Temperatur und des Umgebungsdruckes zusammenfassend dargestellt.

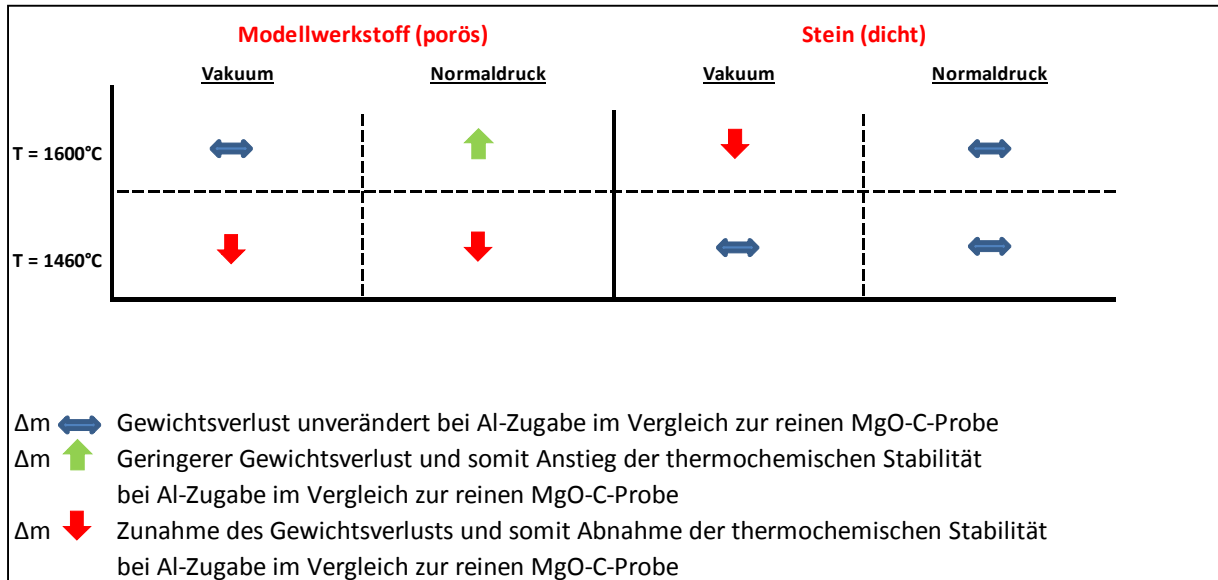


Abb. 84: Einfluss von Al auf den Gewichtsverlust als Maß für die thermochemische Stabilität in Abhängigkeit von Umgebungsdruck, Temperatur und Gefügeporosität.

Der Umgebungsdruck sollte bei den durchgeführten Versuchen mit Al vor allem als Indikator für die Absolutmenge an Umgebungssauerstoff dienen, die bei Normaldruck wesentlich höher liegt, wie die berechneten Werte für die Sauerstoffmenge in einem Liter Gas zeigen (siehe Tab. 25).

An dieser Stelle soll bewusst von der Sauerstoffmenge anstelle des Sauerstoffpartialdrucks gesprochen werden, da dieser Wert nur eine relative Größe ist und den Anteil des Sauerstoffes am Gesamtdruck angibt. So entspricht der gleiche Sauerstoffpartialdruck bei  $p = 1$  bar einer anderen Absolutmenge an Sauerstoff als bei z.B.  $p = 0,1$  bar.

Die Modellwerkstoffe, welche eine höhere Porosität als die handelsüblichen Magnesiakohlenstoffsteine mit Harzbindung aufweisen (siehe Tab. 24), zeigen in den durchgeführten Versuchen ein anderes Verhalten bei Al-Zugabe bezüglich des Gewichtsverlusts als die Steine. Diese Unterschiede sind dadurch zu erklären, dass Gasphasentransportvorgänge in Abhängigkeit der Porosität unterschiedlich stark verlaufen, wie später noch genauer diskutiert wird. Generell sind durch den Vergleich der Modellwerkstoffe mit den kommerziell verfügbaren Steinen gute Rückschlüsse auf mögliche Reaktionen und das tatsächliche Verhalten von Aluminium im Gefüge zu ziehen.

Aluminium – klassisches Antioxidans in Feuerfesterzeugnissen – soll die Kohlenstoffoxidation vermindern. Dies zum Einen dadurch, dass eine bevorzugte Oxidation des Al bzw. des zunächst zu  $\text{Al}_4\text{C}_3$  carbidisierten Al stattfindet und dieses somit als „Sauerstofffalle“ fungiert. Zum anderen reduziert es  $\text{CO}(\text{g})$ , welches bereits aus der Kohlenstoffoxidation entstanden ist, wieder zu Kohlenstoff. Dies führt aufgrund der damit verbundenen Abscheidung von sekundärem Kohlenstoff zu einer Verringerung des Kohlenstoffverlusts bei gleichzeitiger Verringerung der Gefügeporosität. Diese Verringerung der Porosität wird außerdem durch die Spinellbildung, die mit einer Volumendehnung verbunden ist, verursacht [12], [13], [14], [15]. Die Wirkung des Aluminiums ist durch seine starke Sauerstoffaffinität und die sehr negative freie Bildungsenthalpie des  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  im Vergleich zur freien Bildungsenthalpie des Kohlenmonoxids zu erklären (vgl. Abb. 48). Dadurch ist die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  nach Gleichung (8) oder (6) bzw. (4) thermodynamisch günstiger als die Bildung des  $\text{CO}(\text{g})$  nach Gleichung (2) und somit wird  $\text{CO}(\text{g})$  in Anwesenheit von metallischem  $\text{Al}(\text{l})$  oder  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  instabil und gibt seinen Sauerstoff zur Reaktion mit diesen frei.

Wie bereits in den Kapiteln 4.2.5 und 4.2.8 näher erläutert, ist anhand der in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen nicht eindeutig zu definieren, ob Aluminium vor seiner Oxidation bereits vollständig zu  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  carbidisiert ist oder sogar teilweise direkt in metallischer Form mit Sauerstoff reagiert. Sowohl Reste an metallischem Al als auch  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sind nach dem Verkoken im Stein sichtbar und somit sind Beide mögliche Reaktionspartner für Sauerstoff. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken im realen Steingefüge ist der Zwischenschritt der Carbidbildung, bevor Al mit Sauerstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  und in einer Sekundärreaktion Spinell bildet, allerdings wahrscheinlich. Letztlich jedoch spielt dies für die Wirkung des Aluminiums als Reaktionspartner für Sauerstoff im  $\text{MgO-C}$ -Gefüge keine Rolle. Die Thermodynamik der Reaktionen von metallischem  $\text{Al}(\text{l})$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$  mit Sauerstoff unterscheiden sich praktisch nicht voneinander (siehe thermodynamische Berechnungen Kap. 4.2.8).

Somit erübrigt sich für die folgende Diskussion über die Wirkung des Antioxidans Aluminium (Al) auf die thermochemische Stabilität von  $\text{MgO-C}$  die Differenzierung zwischen metallischem Aluminium und  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Es stellt sich nun die Frage, wie sich das sauerstoffaffine Aluminium im Vakuum auf die Stabilität des  $\text{MgO-C}$ -Gefüges und im Steininneren auswirkt, wo nur geringe Sauerstoff- bzw.  $\text{CO}$ -Mengen für die Reaktion mit Al zur Verfügung stehen.

Nach der Beschreibung von Rymon-Lipinsky [19] kann die Aluminiumoxidation durch Umgebungssauerstoff und  $\text{CO}(\text{g})$  nur in den oberflächennahen Zonen des Magnesiakohlenstoffsteins erfolgen, wo die Sauerstoffkonzentration bedingt durch die Umgebung am höchsten ist. Hier soll entweder die Reaktion des Al mit Umgebungssauerstoff oder die Reaktion mit



dem aus der Kohlenstoffoxidation entstandenen CO(g) unter zusätzlicher Bildung sekundären Kohlenstoffs stattfinden.

Nach Abb. 49 und Abb. 50 ist die direkte Oxidation des Al durch Umgebungssauerstoff mit einer sehr negativen freien Gibbs-Energie thermodynamisch am günstigsten, gefolgt von der Oxidation durch CO(g). Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung durch MgO-Reduktion ist thermodynamisch am ungünstigsten. Diese Verhältnisse gelten allerdings nur dann, wenn die Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen.

Verändert sich allerdings der Sauerstoffpartialdruck bzw. die Sauerstoffmenge in der Umgebung, verändert sich auch die thermodynamische Triebkraft der Reaktionen. So wird die freie Gibbs-Energie für die Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck positiver, bis zum Beispiel bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  und einem Wert von  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-16}$  atm (siehe Abb. 51 und Abb. 52) die freie Gibbs-Energie der Al-Oxidation durch CO(g) ( $p_{\text{CO}} = 1$  atm) negativer wird und somit thermodynamisch günstiger als die Al-Oxidation durch Umgebungssauerstoff ist.

Doch auch CO(g) muss dazu einen entsprechenden Partialdruck aufweisen. Rymon-Lipinsky [19] nimmt im Steininneren eine neutrale und demnach sauerstofffreie Atmosphäre an, in der die Oxidation von Al zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) durch Reaktion mit MgO(s) unter Bildung von Mg-Dampf stattfindet. Solange diese Reaktion in Gang ist, sei die carbothermische Reduktion von MgO(s) gehemmt, da durch die Reaktion des Aluminiums mit MgO(s) der Mg-Partialdruck erhöht wird und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts der carbothermischen Reduktion von MgO(s) nach Gleichung (1) auf die Edukt-Seite führt. Erst nachdem Aluminium vollständig zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) umgesetzt ist, laufe die carbothermische Reduktion von MgO(s) ab.

Eigene thermodynamische Berechnungen bestätigen, dass die Reaktion des Al mit MgO(s) die thermodynamisch wahrscheinlichere gegenüber der Reduktion des MgO(s) durch Kohlenstoff ist (vgl. Abb. 57).

Dies würde bedeuten, dass Al neben der Kohlenstoffoxidation auch die carbothermische Reduktion des MgO zumindest zeitweise verhindert. Dann müsste die Bedingung gelten, dass die Atmosphärenzusammensetzung im Gefüge überall gleich ist. Wahrscheinlicher sind jedoch unterschiedliche lokale Ansammlungen der Gase an ihrem jeweiligen Entstehungsort, bzw. Schwankungen durch den zudem fortlaufenden Verbrauch der Gase in Sekundärreaktionen, wie es auch Yamaguchi [13] in seiner Arbeit angenommen hat. Folglich kann die carbothermische Reduktion des MgO im Probeninneren zunächst überall dort stattfinden, wo kein Al in der direkten Umgebung ist, womit die Wirkung des Al als Inhibitor der carbothermischen Reduktion des MgO(s) eher gering bleibt. Zudem ist zu berücksichtigen, dass MgO und Kohlenstoff einen wesentlich größeren Anteil des MgO-C-Al-Gefüges als Aluminium ausmachen.

Aus Berechnungen (Abb. 53 bis Abb. 56) geht hervor, dass die MgO(s)- und CO(g)-Reduktion durch Al bei Vorliegen der für das MgO-C-System berechneten Gleichgewichtspartialdrücke von Mg(g) und CO(g) (siehe Tab. 26 und Tab. 27) thermodynamisch gleich wahrscheinlich sind.

Da der Verlauf der freien Gibbs-Energie für die MgO(s)- und CO(g)-Reduktion durch Al mit Erhöhung des pMg bzw. pCO gegenläufig zueinander ist, bedeutet eine Senkung des pMg, dass die freie Gibbs-Energie für die MgO-Reduktion durch Al negativer wird, wohingegen  $\Delta G$  für die CO-Reduktion bei einer Senkung des pCO positiver wird.

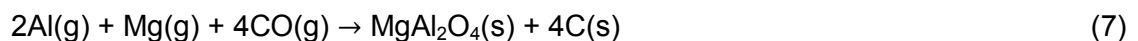
Dies zeigt, dass die im MgO-C-Al-System ablaufenden Reaktionen sehr sensibel gegenüber den herrschenden Partialdrücken sind, sodass sich kleine Abweichungen der Verhältnisse durchaus markant auf den Reaktionsablauf auswirken können.

Bei einer Unterschreitung dieses Gleichgewichtspartialdruckes für CO(g) greift Al demnach den im Stein vorhandenen freien Periklas unter Bildung von Mg(g) an.

Des Weiteren werden auch die Nebenphasen durch Al angegriffen, wie die Bildung der quaternären Phasen belegt, die in allen Gefügeaufnahmen der MgO-C-Al-Modellwerkstoffe und -Steine nachgewiesen werden konnte (siehe Abb. 39, Abb. 42 und Abb. 47).

Die Unterschreitung des Gleichgewichtspartialdrucks des CO(g) kann folgende Ursachen haben:

1. CO wird durch Al verbraucht. Entweder erfolgt dies unter Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Gleichung (4), bzw. (6) oder unter Bildung von Spinell nach Gleichung (7).



2. Je nach Gefügeporosität und je nach Konzentrationsgradienten der Gase diffundieren die Produktgase aus dem Probeninneren schneller oder langsamer zur Oberfläche hin.
3. Abschirmung des Al durch benachbartes MgO(s).

Neben dem vermehrten Angriff von MgO(s) durch Al könnte ein verminderter CO-Partialdruck eine Beschleunigung der carbothermischen Reduktion von MgO bewirken, da durch die Senkung des pCO eine Verschiebung des Gleichgewichts dieser Reaktion erfolgt.

Die thermodynamischen Berechnungen der Gleichgewichtspartialdrücke im System MgO-C-Al ergeben, dass der Mg-Partialdruck durch Anwesenheit von Al im Vergleich zum

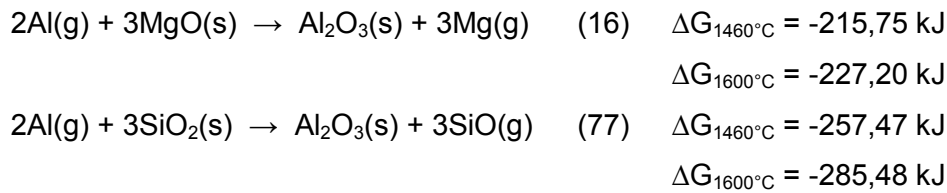
reinen MgO-C-Gefüge deutlich gesteigert und gleichzeitig der CO-Partialdruck gesenkt wird (siehe Tab. 26 und Tab. 27).

Dies bestätigt, dass mengenmäßig mehr MgO(s) durch die Anwesenheit von Aluminium im Gefüge reduziert wird. Der geringere Wert des CO(g) im Vergleich zum Al-freien MgO-C-System bedeutet aber auch, dass mehr CO(g) in Anwesenheit von Aluminium verbraucht wird.

In den bisherigen Überlegungen wurden die Partialdrücke von Mg(g) und CO(g) näher betrachtet. Dies ist für eine erste Abschätzung der Verhältnisse legitim, da MgO(s) und Kohlenstoff die Hauptkomponenten im MgO-C-Al-System sind. Für eine genauere Betrachtung sollen nun allerdings auch die anderen relevanten Gase berücksichtigt werden. So ergibt sich demnach im Gefüge eine inhomogene Verteilung von verschiedenen Gasspezies, die in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander entsprechend ihres räumlichen Entstehungsortes vorliegen. Neben CO(g) und Mg(g) können auch die Gase Al(g), Al<sub>2</sub>O(g), SiO(g) oder Ca(g), auftreten. Die berechneten Werte der Partialdrücke (siehe Tab. 26 und Tab. 27) im MgO-C-Al-System zeigen, dass Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g) in durchaus relevanten Größenordnungen entstehen können.

Im MgO-C-Al-Gefüge sind die quaternären Phasen sowohl um als auch in den ehemaligen zu Spinell umgewandelten Al-Körnern lokalisierbar sowie am ursprünglichen Ort der binären und ternären Nebenphasen in den frei zugänglichen MgO-Zwickeln (siehe Abb. 47). Da die quaternären Phasen an keinem anderen Ort im Gefüge angeordnet sind, bedeutet dies, dass die Reaktion der Nebenphasen mit Aluminium zum einen zwischen gasförmigen Nebenphasenbestandteilen und Al in kondensierter Phase, aber auch zwischen den kondensierten Nebenphasen und Al in der Gasphase in Form von Al(g) oder Al<sub>2</sub>O(g) stattfindet. Da aus den Gefügeaufnahmen hervorgeht, dass der Spinell hauptsächlich an dem Platz auftritt, an dem vorher Al-Körner vorgelegen haben, deutet vieles darauf hin, dass die Reaktion des Aluminiums bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit MgO zu Spinell primär in der kondensierten Phase des Al stattfindet. Dies geschieht entweder mit MgO(s) nach Gleichung (5), sofern es in direkter Umgebung vorliegt, oder mit Mg(g) und CO(g) nach Gleichung (7).

Al in der Gasphase reagiert auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse neben MgO(s) bevorzugt mit den Nebenphasen. Eine Berechnung der freien Gibbs-Energie für diese Reaktionen ist konkret nicht realisierbar, da die chemischen Zusammensetzungen variieren. In erster Näherung kann aber beispielsweise die freie Gibbs-Energie für die Reaktionen von Al(g) mit SiO<sub>2</sub> und MgO berechnet werden, und der Vergleich zeigt anhand des negativeren  $\Delta G$  für die SiO<sub>2</sub>-Reduktion, dass diese bevorzugt stattfindet:



Diese Erkenntnis ist von entscheidender Bedeutung, da damit zwei Reaktionsmechanismen miteinander verknüpft werden können: a) die Nebenphasen wirken sich beschleunigend auf den carbothermisch induzierten Verschleiß von MgO-C-Materialien aus (siehe Kap. 5.1), b) hinzu kommt außerdem eine Wechselwirkung mit dem klassischen Antioxidans Aluminium, was ebenfalls zu einem beschleunigten Materialverlust führen kann.

Die berechneten Partialdrücke für die Systeme MgO-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO-C-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (siehe Tab. 26 und Tab. 27) zeigen, dass auch nach der Oxidation des Aluminiums zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Spinell ein definierter Partialdruck an Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g) vorhanden ist, der im Gefüge reagieren kann. Die Reaktion des Al ist demnach nicht nach seiner Umwandlung zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Spinell abgeschlossen, sondern erfolgt weiter, besonders unter chemischer Wechselwirkung mit den Nebenphasen.

Ein weiteres Indiz für den Angriff der Nebenphasen in Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) sind die Ergebnisse der Untersuchungen am MgO-C-Gefüge mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz, bei denen ebenfalls die Bildung quaternärer Phasen in Verbindung mit einem erhöhten Gewichtsverlust nachgewiesen werden konnte (siehe Abb. 59 und Abb. 63 jeweils a). Auch in den MgO-C-Spinell-Proben bildeten sich diese Phasen (siehe Abb. 59 und Abb. 63 b). Weiterführender wird auf die Ergebnisse im nächsten Kapitel eingegangen.

Die Summe und Varianzen aller möglichen Reaktionen und ihrer Auswirkung macht deutlich, wie komplex das MgO-C-Al-System mit seiner Vielzahl an möglichen Reaktionen ist und vor allem, wie sensibel sich dieses System gegenüber Änderungen der Atmosphärenzusammensetzung verhält, da mit fast allen Reaktionen ein Verbrauch oder eine Bildung von Gasen einhergeht.

Hinzu kommt als ein weiteres wesentliches Einflusskriterium die Gefügeporosität und dadurch die Möglichkeit des verstärkten Abtransports der im Gefüge entstandenen Produktgase und folglich der Beeinflussung der Reaktionsgleichgewichte.

Bei geringer Porosität und somit langsamer Auswärtsdiffusion der Produktgase aus dem Steininneren wird auch die gasbildende Reaktion eher langsam ablaufen. In diesem Fall würden z.B. die Reaktionen von Al(g) oder Al<sub>2</sub>O(g) mit den Nebenphasen einen eher geringen Einfluss auf den Gewichtsverlust ausüben, da sich relativ schnell ein Gleichgewichtszustand aufgrund des langsamen Abtransports von z.B. SiO(g) einstellt. Genauso hätte die Erhöhung des Mg-Partialdrucks aufgrund der Reduktion von MgO(g) durch Aluminium einen

geringen Einfluss auf die carbothermische Reduktion, da diese ohnehin durch einen langsamen Gasabtransport gebremst wäre.

Bei höherer Porosität und gleichzeitig schnellerem Abtransport der Produktgase hingegen können diese Reaktionen stetig weiter ablaufen und zwar so schnell, wie es die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase aus dem Probeninneren nach außen erlaubt.

Einen weiteren Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit übt der Umgebungsdruck aus. Mit geringer werdendem Umgebungsdruck wird die Poiseuille-Strömung der Produktgase entlang der Poren zur Steinoberfläche hin verbessert (siehe Gl. 40).

Betrachtet man mit diesem Wissen die Ergebnisse, so lassen sich folgende Prozesse in den Modellwerkstoffen und Steinen ableiten:

### **Modellwerkstoffe**

T = 1460°C: Sowohl im Vakuum als auch bei Normaldruck ist der Gewichtsverlust der MgO-C-Al-Modellwerkstoffe höher als der der reinen MgO-C-Modellwerkstoffe (siehe Abb. 37). Die Al-Oxidation zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist nach der Temperaturbehandlung abgeschlossen (siehe Abb. 42).

$\text{CO}(\text{g})$  wird in nur relativ geringen Mengen durch die carbothermische Reduktion bei T = 1460°C freigesetzt. Bei Normaldruck ist zumindest an der Probenoberfläche ein höherer Anteil an  $\text{CO}(\text{g})$  als im Vakuum zu erwarten, da mehr Sauerstoff zur Kohlenstoffoxidation und somit zur  $\text{CO}(\text{g})$ -Bildung zur Verfügung steht. Dieses erhöhte Sauerstoffangebot ist aber offensichtlich nicht ausreichend, um den  $\text{MgO}(\text{s})$ -Angriff im Probeninneren unter  $\text{Mg}(\text{g})$ -Bildung durch Aluminium zu verhindern. Dieses bewirkt eine Erhöhung des Gewichtsverlusts, zumal Al in den Modellwerkstoffen größtenteils vom Gefügehauptbestandteil MgO umgeben ist (siehe Abb. 41 b). Hieraus folgt eine Herabsetzung der thermochemischen Stabilität des MgO-C-Gefüges bei geringen Sauerstoffkonzentrationen in der Atmosphäre durch den Angriff des Aluminiums auf  $\text{MgO}(\text{s})$ .

Als weitere mögliche Sauerstofflieferanten neben  $\text{MgO}(\text{s})$  fungieren die Nebenphasen. Die deutlich nachweisbare Bildung der quaternären Phasen (siehe Abb. 42) deutet auf einen Angriff der binären und ternären calciumsilikatischen Phasen durch Al hin, was außerdem durch die vermehrte Si-Abscheidung an Graphit belegt wird (siehe Abb. 39 b). Allerdings muss dieser Nebenphasenangriff nicht nur aus der Wechselwirkung mit den kondensierten Phasen des Al resultieren. Thermodynamische Berechnungen und die im folgenden Kapitel diskutierten Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses weiterer Additive zeigen, dass Al auch oxidisch gebunden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und

Spinell immer noch einen gewissen Partialdruck an gasförmigen Al-Verbindungen bildet, welche mit den Gefügebestandteilen reagieren, und zwar bevorzugt mit den calciumsilikatischen Nebenphasen.

Dies kann im Verlauf längerer Zeiträume kritischer für die thermochemische Stabilität des MgO-C-Al-Gefüges sein als die Oxidation des Al durch die Reduktion von MgO(g), denn diese ist nach einer endlichen Zeit abgeschlossen.

T = 1600°C: Die Al-Zugabe hat hier zumindest im Vakuum keine signifikante Auswirkung auf den Gewichtsverlust im Vergleich zur Al-freien MgO-C-Probe (siehe Abb. 37). Durch die schneller verlaufende carbothermische Reduktion bei T = 1600°C im Vergleich zu T = 1460°C steht jetzt mehr CO(g) als Sauerstofflieferant für die Al-Oxidation zur Verfügung. Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung durch die MgO-Reduktion im Vergleich zur Reaktion des Al mit CO thermodynamisch ungünstigster ist (siehe Abb. 49 und Abb. 50), erfolgt der MgO-Angriff ausgeprägt weniger.

Wie im Vakuum bei T = 1600°C resultiert auch bei Normaldruck durch die im Vergleich zu T = 1460°C hohe Temperatur eine Steigerung des pCO aufgrund des schnelleren Ablaufes der carbothermischen Reduktion. Hinzu kommt bei Normaldruck außerdem eine Erhöhung der O<sub>2</sub>-Menge in der Atmosphäre (siehe Tab. 25). Der Sauerstoff kann entweder direkt mit Aluminium reagieren oder zunächst durch die Reaktion mit Kohlenstoff zur Bildung von CO(g) führen und somit die Reaktion des Aluminiums mit CO(g) fördern. Dies führt zu einem geringeren Gewichtsverlust als in der reinen MgO-C-Probe, da der MgO-Angriff verhindert bzw. verringert wird. Des Weiteren wird in Summe weniger Kohlenstoff verbraucht, da sich aufgrund der Reduktion des CO durch Al nach (4) bzw. (6) wieder sekundärer Kohlenstoff im Gefüge abscheidet.

Bei T = 1460°C kann kein Unterschied zwischen der Wirkung von Aluminium unter Vakuum und bei Normaldruck festgestellt werden. Dieser Umstand wird darauf zurückgeführt, dass eine Erhöhung der Sauerstoffmenge bei Normaldruck aufgrund der nach wie vor langsam ablaufenden carbothermischen Reduktion und somit geringen Menge an CO(g) nicht ausreicht, die MgO-Reduktion durch Aluminium im Gefügenderen zu verhindern. Durch die allerdings bei T = 1600°C nun zusätzlich erhöht vorhandene Menge an CO(g), verursacht durch den kinetisch schnelleren Ablauf der carbothermischen Reduktion, sind offensichtlich ausreichend Reaktionspartner für Aluminium vorhanden, um den MgO-Angriff zu verhindern. Der Nebenphasenangriff findet allerdings nach wie vor statt, wie die Bildung der quaternären Phasen in den Gefügaufnahmen nach der Temperaturbehandlung bei T = 1600°C (siehe

Abb. 41 b) belegen. Dies führt zu einer stärkeren Versinterung des MgO-C-Al-Gefüges im Vergleich zur Al-freien Referenzprobe (siehe Abb. 41). Der Effekt der ausgeprägten Versinterung bewirkt offensichtlich einen langsameren Gasabtransport als in der Al-freien Referenzprobe, wodurch der weitere Nebenphasenangriff und die carbothermische Reduktion gebremst werden. Dieser Umstand und die erhöhte Menge an Sauerstoff bewirken einen positiven Effekt des Aluminiums auf die thermochemische Stabilität von MgO-C-Al bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  unter Normaldruck.

Auch bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  ist die Vernetzung des MgO-C-Al-Gefüges durch Sinterhalsbildung ausgeprägter als bei ihrer MgO-C-Referenzprobe (siehe Abb. 39). Da allerdings die Geschwindigkeit der carbothermischen Reduktion bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  wesentlich langsamer ist als bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  und den Gewichtsverlust daher verhältnismäßig weniger beeinflusst, ist der Gewichtsverlust erhöhende Effekt des Nebenphasenangriffes im Al-enthaltenden Gefüge bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  größer als der Effekt des damit verbundenen langsameren Gasabtransports gegenüber der Referenz.

Auffällig bei den Untersuchungsergebnissen der Modellwerkstoffe ist, dass der Gewichtsverlust nach der Versuchsdurchführung im Vakuum nicht höher liegt, als der Gewichtsverlust nach den Versuchen bei Normaldruck (siehe Abb. 37). Dies deckt sich auf den ersten Blick nicht mit den Ergebnissen der Druckuntersuchungen aus Kap. 4.3. Wie allerdings schon in Kapitel 5.1. erläutert wurde, liegt bei den Versuchen im Vakuumofen unter Normaldruck allerdings eine wesentlich höhere Ar-Druckflussrate ( $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$ ) vor als im Vakuum ( $\dot{V} = 125 \text{ ml/min}$ ), weshalb die Ergebnisse hier keine abschließenden Aussagen über den Einfluss des Umgebungsdruckes ermöglichen. Im Vakuum wird der Abtransport der Produktgase durch die Poiseuille-Diffusion bestimmt. Bei Normaldruck hingegen korreliert der Abtransport mit der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases Ar. Der Umgebungsdruck stellt hier insofern nur ein Maß für die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre dar.

Wie intensiv sich der Umgebungsdruck oder die Spülgasrate auf den Gasabtransport und somit auf den Gewichtsverlust auswirken, hängt unter anderem von der Porosität im Gefüge ab.

Deutlich wird der Einfluss der Gefügedichte und der Porenverteilung auch bei Betrachtung der Ergebnisse zu den Untersuchungen am realen Steingefüge, bei der jetzt, anders als bei den Modellwerkstoffen, ein Einfluss des Umgebungsdruckes sichtbar wird.

Bei den Untersuchungen der dichten Steine zeigt sich die beschleunigende Wirkung des Vakuums auf den zeitabhängigen Gewichtsverlust, wohingegen die höhere Spülgasrate offensichtlich zu keiner Beschleunigung der Reaktion führt (siehe Abb. 43). Dies ist dadurch zu erklären, dass die Steine ein geringeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis und eine geringere Porosität als die Modellwerkstoffe aufweisen, wie die BET-Analysen belegen (siehe Tab. 24).

Dementsprechend wirkt sich das Vakuum bei den Steinen mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus als die Durchflussrate, denn diese beschleunigt den Materialabtransport nur an der Oberfläche, die bei den Steinen im Verhältnis zum gesamten Gefügevolumen gering ist. Ein geringer Umgebungsdruck hat, wie auch im folgenden Kapitel 5.4. beschrieben wird, mehrere Auswirkungen. Zum einen generiert er eine Verschiebung des Gleichgewichts nach dem Prinzip von Le Chatelier auf die Seite der gasförmigen Produkte. Zum anderen bewirkt er aber auch eine Verschiebung des lokalen Gleichgewichts im Gefügenderen durch eine bessere Porendiffusion, die für einen schnelleren Abtransport der Produktgase sorgt. Gerade im dichten Gefüge des Steins, wo der Diffusionswiderstand groß ist, spielt dies eine große Rolle. Durch das große Oberfläche/Volumenverhältnis der Modellwerkstoffe kann hier eine hohe Strömungsgeschwindigkeit einen ähnlich großen oder sogar größeren Einfluss als ein geringer Umgebungsdruck auf das Gleichgewicht ausüben.

Für die Ergebnisse der Untersuchungen an den Magnesiakohlenstoffsteinen lassen sich folgende Prozesse ableiten:

### **Steine**

**T = 1460°C:** Ein wichtiger Unterschied der Steine gegenüber den Modellwerkstoffen ist ihre geringere Porosität. Diese bewirkt einen langsamen Gasabtransport, der zur Einstellung eines lokalen Gleichgewichts im Stein führt und offensichtlich die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Dadurch verliert eine mögliche Reaktion von Aluminium mit MgO(s) oder den Nebenphasen an Einfluss auf den zeitabhängigen Gewichtsverlust, sodass kein Unterschied zwischen der Al-enthaltenden Probe zu Ihrer Al-freien MgO-C-Probe bezüglich des Gewichtsverlusts erkennbar ist. Der Gewichtsverlust im Vakuum ist höher als der unter Normaldruck, was durch die Verschiebung des Gleichgewichts aufgrund des geringen Umgebungsdrucks auf die Produktseite erklärbar ist. Der Gasabtransport erfolgt aber offensichtlich noch immer zu langsam, um einen beschleunigenden Effekt des Aluminiums oder seiner gasförmigen Verbindungen, auf den Gewichtsverlust zu bewirken.

**T = 1600°C:** Im Vergleich zum Gewichtsverlust bei T = 1460°C erhöht sich dieser bei Normaldruck in Folge der Temperaturerhöhung auf T = 1600 °C. Nach wie vor ist allerdings kein Einfluss von Aluminium auf den Gewichtsverlust erkennbar, obwohl seine Reaktion mit den Nebenphasen anhand der Gefügeuntersuchungen nachweisbar ist. Auch bei T = 1600°C erfolgt der Gasabtransport unter Normaldruck aufgrund der geringen Porosität offensichtlich noch so langsam, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die langsame



Diffusion bestimmt wird und kein Unterschied im Gewichtsverlust zur Al-freien Referenzprobe vorliegt.

Im Vakuum hingegen werden die carbothermische Reduktion des MgO(s) und der MgO(s)- und Nebenphasen-Angriff durch Aluminium jetzt durch zwei Faktoren begünstigt: Zum einen durch die erhöhte Temperatur und zum anderen durch den geringen Umgebungsdruck, der eine Gleichgewichtsverschiebung der gasbildenden Reaktionen zur Produktseite hin bewirkt und zudem die Diffusion der Produktgase aus dem Probeninneren begünstigt. Als Folge laufen chemische Reaktion und Gasabtransport offensichtlich so schnell ab, dass ein höherer Gewichtsverlust der Al-enthaltenden Proben aufgrund der Reaktionen von Aluminium mit MgO(s) und den Nebenphasen messbar wird.

Folgendes kann für das Verhalten von Aluminium im MgO-C-System festgehalten werden:

- Aluminium bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ist so stark affin gegenüber Sauerstoff, dass es bei geringen Sauerstoffpartialdrücken  $\text{MgO(s)}$  unter  $\text{Mg(g)}$ -Bildung reduziert.
- Selbst wenn Al bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  bei ausreichend hohen Sauerstoffpartialdrücken (auch in Form von  $\text{CO(g)}$  als Produkt der Kohlenstoffoxidation und carbothermischen Reduktion von  $\text{MgO(s)}$ )  $\text{MgO}$  nicht angreift und es in seiner eigentlichen Funktion als Antioxidans die Kohlenstoffoxidation zunächst verhindert, so ist dieser Effekt als vernachlässigbar gering einzustufen, da die Al-Oxidation nach relativ kurzer Zeit erfolgt ist (in den durchgeführten Stein-Versuchen nach  $t_{\text{max}} = 60 \text{ min}$  bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  und  $T = 1600^\circ\text{C}$ ) und nachweislich mit keinem positiven Effekt auf den thermochemischen Verschleiß verbunden ist.

Nur in den Modellwerkstoffen wird das Gefüge offensichtlich durch die ausgeprägtere Versinterung um Al-Bereiche herum und in den gebildeten quaternären Nebenphasen verdichtet und somit eine Behinderung des Gasabtransports bewirkt, was sich zumindest bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  vermindern auf den Gewichtsverlust auswirkt. Diese Wirkung konnte in den Steinen allerdings nicht explizit beobachtet werden.

- Nach der Oxidation des Aluminiums zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Spinell liegt nach wie vor ein dezidiertes Partialdruck an  $\text{Al(g)}$  und  $\text{Al}_2\text{O(g)}$  vor. Diese Gase greifen die Nebenphasen unter Gasbildung an.
- Die Reaktionen des Aluminiums bzw.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  im MgO-C-Gefüge mit  $\text{MgO(s)}$  und den Nebenphasen bewirken eine Erhöhung des Gewichtsverlusts, sofern der Gasabtransport schneller erfolgt als die chemische Reaktion selbst. Dies ist bei den Magnesiakohlenstoffsteinen im Vakuum der Fall.

Die Summe dieser Erkenntnisse ergibt, dass die Wirkung von Aluminium als Antioxidans wenn überhaupt nur von kurzer Dauer ist. Darüberhinaus führt die Anwesenheit von Al über einen längeren Zeitraum zu einem beschleunigten thermisch induzierten Zerfall von Magnesiakohlenstoffsteinen, besonders unter Vakuumbedingungen.

### 5.3 Einfluss anderer Additive auf die thermochemische Stabilität von Magnesiakohlenstoffmaterialien

Bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  bewirkt die Zugabe aller untersuchten Additive (ausgenommen  $\text{TiO}_2$  bei Normaldruck) unabhängig davon, ob sie oxidisch oder metallisch sind, eine Erhöhung des Gewichtsverlusts gegenüber den Additiv-freien MgO-C-Proben (siehe Abb. 58 und Abb. 59).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Erwartungen, die davon ausgingen, dass die oxidischen Proben insofern weniger schädlich für die Gefügestabilität sind, als dass sie nicht mit Sauerstoff direkt reagieren und somit keine Reduktion des MgO, wie es bei Al der Fall ist, stattfindet. Bei der Zugabe von MgAl hingegen wäre eine Reduktionsreaktion zu erwarten gewesen.

Durch die Zugabe von freiem Mg zur MgO-C-Probe wurde eine Erhöhung des Mg-Partialdrucks erwartet, welche eine Verschiebung des Gleichgewichts der carbothermischen Reduktion auf die Edukt-Seite bewirken sollte.

#### *Additive mit Al*

Wie schon in den Untersuchungen zum Einfluss des Al auf die Stabilität des MgO-C-Systems festgestellt wurde, greift Al nicht nur MgO an, sondern auch die Nebenphasen unter Bildung quaternärer calciumalumosilikatischer Nebenphasen. Die Bildung dieser quaternären Phasen konnte auch bei allen anderen Al enthaltenden Additiven festgestellt werden (siehe Abb. 61 Abb. 63) unabhängig davon, ob sie metallisch oder oxidisch sind. Der erhöhte Gewichtsverlust durch Zugabe der Al-enthaltenden Additive bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  kann folglich analog den MgO-C-Al-Proben durch den Angriff der Nebenphasen durch die Gase  $\text{Al}(\text{g})$  und  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  erklärt werden, im Falle des metallischen MgAl außerdem durch den Angriff von MgO. Der im Gegensatz dazu geringere Gewichtsverlust der MgO-C-Additiv-Proben im Vergleich zu ihren jeweiligen MgO-C-Referenzproben bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  kann in Bezug gebracht werden zur ausgeprägten Versinterung analog den MgO-C-Al-Modellwerkstoffen. Die dadurch bedingte Behinderung des Gasabtransports bremst den Nebenphasenangriff und die carbothermische Reduktion.

Dieser positive Effekt bleibt bei Zugabe von metallischem und somit sauerstoffaffinem MgAl bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  und Normaldruck, wie es auch bei der Zugabe von Al der Fall war, erhalten. Unter Vakuum allerdings bleibt er aus und der Gewichtsverlust unterscheidet sich nicht signifikant von dem der MgAl-freien MgO-C-Referenz-Probe. Auch dieses Verhalten korreliert mit dem der MgO-C-Al-Proben.

Diese Tatsache bestätigt nochmals die bereits im Diskussionsteil zum Einfluss des Al aufgestellte Theorie, dass die geringe Menge an Umgebungssauerstoff im Vakuum einen stärker-

ren Angriff des MgO durch das sauerstoffaffine Metall bewirkt und somit den positiven Effekt der stärkeren Vernetzung mindert.

### *Mg*

In den Gefügeaufnahmen der MgO-C-Mg-Probe und der MgO-C-Referenzprobe sind keinerlei Unterschiede festzustellen (vgl. Abb. 60 b und d). Der erhöhte Gewichtsverlust der MgO-C-Mg-Proben im Vergleich zu den reinen MgO-C-Proben kann nur durch eine verhältnismäßig schnelle Verdampfung des Mg erklärt werden. Erwartet wurde aus rein thermodynamischer Sicht eine Erhöhung des Mg-Partialdrucks und damit eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Eduktseite der carbothermischen Reduktion.

In der Praxis ist dies aber offensichtlich nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung ist, dass die Verdampfung des Mg bis zum Erreichen der Temperatur  $T > 1400^\circ\text{C}$ , ab der die carbothermische Reduktion stattfindet, bereits erfolgt ist (Siedepunkt von Mg:  $1110^\circ\text{C}$ ) und somit keine Gleichgewichtsverschiebung aufgrund eines erhöhten Mg-Partialdrucks bewirkt wird. Allerdings liegt der Gewichtsverlust in den MgO-C-Mg-Proben um etwa 1 Ma-% zu hoch, als dass dieser erhöhte Gewichtsverlust nur allein durch den Anteil des verdampften Mg erklärt werden könnte. Möglich wäre, dass die Mg-Verdampfung noch einen weiteren Effekt auf den Gewichtsverlust der Proben hat. Dieser Effekt könnte die Erhöhung der Porosität sein. Mit einer Dichte von  $\rho = 1,74 \text{ g/cm}^3$  ist Mg im Vergleich zu MgO ( $\rho = 3,58 \text{ g/cm}^3$ ) relativ leicht. Dementsprechend nehmen  $m = 2 \text{ g}$  Mg mehr Raum im Gefüge ein als  $m = 2 \text{ g}$  MgO und aus der Verdampfung von Mg resultiert die Bildung eines Porenraums, der größer ist als derjenige, der durch die Verdampfung der gleichen Masse MgO entstehen würde. Mehr Poren bedeuten wiederum einen erhöhten Gasabtransport und eine schneller verlaufende carbothermische Reduktion. Der Effekt wird vermutlich eher gering sein, könnte aber den um 1 Ma-% höheren Gewichtsverlust (wenn die 2 Ma-%, verursacht durch die Mg-Verdampfung, subtrahiert werden) der MgO-C-Mg-Proben im Vergleich zu den MgO-C-Proben erklären.

### *TiO<sub>2</sub>*

Die Erhöhung des Gewichtsverlusts durch Zugabe von TiO<sub>2</sub> ist besonders bei der thermischen Behandlung unter Vakuum ausgeprägt (siehe Abb. 59 c und f). Bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  ist der Gewichtsverlust der MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Probe etwa dreimal so hoch wie bei der reinen MgO-C-Probe, bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  ist er etwa doppelt so hoch. Bei Normaldruck und  $T = 1460^\circ\text{C}$  hingegen hat TiO<sub>2</sub> keinerlei Einfluss auf den Gewichtsverlust, während es bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  zu einer geringen Erhöhung des Gewichtsverlusts führt. Der Vergleich der MgO-C-TiO<sub>2</sub>-Gefüge nach

der Temperaturbehandlung unter Normaldruck und Vakuum zeigt keinen Unterschied und liefert keinen Hinweis auf die Ursache dieser extremen Unterschiede des Gewichtsverlusts.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass vorhandenes  $\text{TiO}_2$  im Vakuum und somit bei geringen Sauerstoffmengen in der Atmosphäre zu einer vermehrten Kohlenstoffoxidation führt. Dass  $\text{TiO}_2$  Sauerstoff abgibt, belegen die Ti-Abscheidungen an Graphit. Diese treten auch bei Normaldruck auf. Die vergleichsweise ohnehin höhere Sauerstoffkonzentration bei Normaldruck könnte allerdings zu einer Abschwächung dieses Effekts führen.

Weitere Experimente müssten die Mechanismen der Wirkung des  $\text{TiO}_2$  genauer untersuchen, um plausible Erklärungen zu liefern.

Generell sind die Untersuchungen des Einflusses der hier untersuchten Additive zur Verbesserung der thermochemischen Stabilität von MgO-C bislang nur ein erster Ansatz.

Diese Ergebnisse sowie die Ergebnisse zum Einfluss des Aluminiums und der Nebenphasen deuten jedoch bereits an dieser Stelle darauf hin, dass mit zunehmender Anzahl der Komponenten im MgO-C-System eine Abnahme der thermochemischen Stabilität erfolgt.

## 5.4 Einfluss des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion von MgO

Wie bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 erläutert wurde, ermöglichen die Ergebnisse der Untersuchungen im Vakuumofen keine abschließenden Aussagen über den Einfluss des Umgebungsdruckes auf den Gewichtsverlust der untersuchten Proben. Grund dafür sind die aus anlagentechnischen Gründen unterschiedlichen Ar-Spülgasraten in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes, sodass hier zwei Parameter den Gewichtsverlust unterschiedlich stark bestimmen.

Der Einfluss primär des Umgebungsdruckes wurde daher mittels thermogravimetrischer Messungen bei variierendem Umgebungsdruck und konstanter Spülgasrate bei  $1460 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  bestimmt. Gleichzeitig ergibt sich ein weiterer Vorteil insofern, als hier außerdem die Betrachtung des Verlaufs des Gewichtsverlusts über den gesamten Messzeitraum möglich ist.

Bisherige Untersuchungen zur carbothermischen Reduktion wurden unter Normaldruck durchgeführt (siehe Literatur). Wie in der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsverlauf der carbothermischen Reduktion auch in der Literatur häufig in zwei Abschnitte unterteilt. Im vorliegenden Diskussteil zum Einfluss der Nebenphasen wurde im ersten Bereich die eigentliche chemische Reaktion, bzw. die Summe aller chemischen Reaktionen – folglich die Brutto-Reaktion – und im zweiten Bereich der Abtransport der Produktgase als geschwindigkeitsbestimmend für den Gewichtsverlust genannt. Auch diese Schlussfolgerung stimmt mit denen in der Literatur überein und basiert auf den Erkenntnissen, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlicher Probenzusammensetzung immer nur im ersten Bereich ändert, jedoch im zweiten Bereich für alle Zusammensetzungen sehr ähnlich bleibt. Ein Beispiel dafür sind die Ergebnisse der Untersuchungen an den MgO-C-Monticellit-Modellwerkstoffen (siehe Abb. 18 und Abb. 19).

Mit abnehmendem Umgebungsdruck ändert sich der Kurvenverlauf allerdings. Das unterschiedliche Verhalten ist dadurch zu erklären, dass sich verschiedene chemische Reaktionen und Gasphasentransportvorgänge in Abhängigkeit von Umgebungsdruck und Temperatur in unterschiedlichem Maß auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken.

Nach welchem Reaktionsmechanismus genau die carbothermische Reduktion von MgO abläuft, ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Grund dafür sind die Komplexität der Reaktion und die begrenzten Analyse-Möglichkeiten. Thermogravimetrische Analysen, mit denen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion in Form des Gewichtsverlusts messbar ist, werden meist verwendet und bieten zumindest die Möglichkeit, den Materialverlust in Abhängigkeit von

Temperatur und Zeit zu ermitteln. Die Bestimmung der bei der carbothermischen Reduktion ablaufenden Elementarreaktionen ist dabei nicht möglich. Nur durch gezielte Variation einzelner Parameter können Rückschlüsse auf einzelne Reaktionsschritte und Stofftransportvorgänge gezogen und Thesen aufgestellt werden. Eindeutige Beweise sind allerdings schwer zu finden. Untersuchungen dazu erfolgten bereits in einigen Arbeiten (siehe Kap. 2.3.1), jedoch mit keinem eindeutigen Ergebnis. Meist übereinstimmend wurde jedoch zumindest zu Beginn des Reaktionsablaufes die chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend identifiziert. Diese kann laut Literatur entweder die direkte Festkörperreaktion an der Grenzfläche zwischen MgO und Kohlenstoff sein oder aber auch eine heterogene Gasphasenreaktion.

Bei der Bestimmung der in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck dominierenden Reaktionen soll in dieser Arbeit besonders die Wechselwirkung zwischen chemischen Reaktionen und Stofftransportvorgängen (Diffusion) bearbeitet werden.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen bei variierendem Umgebungsdruck zeigen deutlich, dass nicht nur der absolute Gewichtsverlust von der Temperatur und dem Umgebungsdruck abhängt. Auch sein Verlauf, bzw. der der Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich insofern, als dass die Dauer von Bereich 1 mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit und Bereich 2 mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Höhe der Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb beider Bereiche in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck variieren.

Der Umgebungsdruck wirkt sich auf eine gasbildende chemische Reaktion prinzipiell durch die Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts aus. Eine Reaktion wird nach dem Prinzip von Le Chatelier immer so ablaufen, dass der äußere Zwang, welcher in diesem Fall durch die Temperatur oder den Umgebungsdruck ausgeübt wird, möglichst verringert wird. Dementsprechend wird bei einer gasbildenden Reaktion das Gleichgewicht durch einen sinkenden Umgebungsdruck auf die Seite der Produkte verschoben.

Der Quotient der Gleichgewichtskonstanten wird im Fall der carbothermischen Reduktion allein durch die Partialdrücke der Produktgase Mg(g) und CO(g) beschrieben, da für die Aktivität  $a$  der Feststoffe MgO(s) und C(s) in Gleichung (78) der Wert 1 gesetzt wird, wenn diese an der Reaktion teilnehmen sollen. Somit ergibt sich (79) aus:

$$K = \frac{p(\text{Mg}) \cdot p(\text{CO})}{a(\text{MgO}) \cdot a(\text{C})} \quad (78)$$

$$K = p(\text{Mg}) \cdot p(\text{CO}) = x(\text{Mg}) \cdot x(\text{CO}) \cdot p_{\text{Umgebung}}^2 \quad (79)$$

Demnach ist der Molenbruch  $x$  der Produktgase abhängig vom Umgebungsdruck. Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto mehr gasförmige Produkte bilden sich.

$$x(\text{CO}) \cdot x(\text{Mg}) = \frac{e^{-\frac{\Delta_R G^0}{R \cdot T}}}{p_{\text{Umgebung}}^2} \quad (80)$$

Nach (80) wäre ein zunehmender Gewichtsverlust der MgO-C-Proben mit abnehmendem Umgebungsdruck zu erwarten. Dies ist allerdings nicht der Fall. Demnach wirkt sich der Umgebungsdruck nicht nur auf die chemische Reaktion zwischen MgO und Kohlenstoff aus, sondern er muss auch auf andere Vorgänge, die den Reaktionsfortschritt bestimmen, Einfluss ausüben.

Zum Beispiel unterscheiden sich bei einer Temperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  die Kurvenverläufe der Gewichtsverluste bei  $p = 1013 \text{ mbar}$  und  $p = 250 \text{ mbar}$  bereits zu Beginn der Messung drastisch (siehe Abb. 65). Entgegen den Erwartungen ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei  $p = 1013 \text{ mbar}$  höher als bei  $p = 250 \text{ mbar}$  (vgl. Abb. 68 a und d). Bei  $p = 1013 \text{ mbar}$  müssen folglich eine oder mehrere Reaktionen stattfinden, die bei  $p = 250 \text{ mbar}$  langsamer oder gar nicht ablaufen.



Ob und in welchem Umfang eine weitere Reaktion in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck zum Tragen kommt, muss zur genauen Aufklärung der Druckabhängigkeit des carbothermisch induzierten Verschleißes von MgO-C-Materialien zunächst geklärt werden.

Generell können zwei Arten von chemischen Reaktionen den Gewichtsverlust von MgO-C beeinflussen:

1. Die carbothermische Reduktion im Gefüge selbst. In Frage kommt hier die Reduktion von primär MgO(s) (siehe Gl. 1), in geringerem Ausmaß zudem die der Nebenphasen (siehe Gl. 56, 68 und 72).
2. Die Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff an der Probenoberfläche (Gl. 2).

Beide Reaktionen finden örtlich voneinander getrennt statt und können deshalb parallel ablaufen. Die Kohlenstoffoxidation erfolgt primär an der Probenoberfläche, wo der Sauerstoffpartialdruck vergleichsweise hoch ist. Im Probeninneren und bei geringerem Sauerstoffpartialdruck findet die carbothermische Reduktion von MgO statt. Beiden Reaktionen gemeinsam ist CO(g) als Reaktionsprodukt. Dementsprechend können die beiden Reaktionen nur so lange unabhängig voneinander und parallel stattfinden, wie das Gleichgewicht einer der beiden Reaktionen nicht durch CO(g) beeinträchtigt wird.

Die carbothermische Reduktion kann nur durch einen sinkenden Umgebungsdruck begünstigt werden. Das thermodynamische Gleichgewicht wird auf die Produktseite mit den Gasen Mg(g) und CO(g) verschoben. Allerdings bewirkt die Entstehung der Produktgase einen Druckanstieg in den Poren. Daher ist nicht nur die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts entscheidend für das Ausmaß der carbothermischen Reduktion, sondern auch der Abtransport der Produktgase aus den Poren, ohne den sich mit der Zeit ein Gleichgewicht einstellen würde. Auch dieser Abtransport in Form der Poiseuille-Diffusion, wird bei geringen Umgebungsdrücken begünstigt (siehe Gl. 40).

Da die Kohlenstoffoxidation primär an der Probenoberfläche stattfindet, spielt die Porendiffusion hierfür weniger eine Rolle. Die Kohlenstoffoxidation wird mit einem *steigenden* Umgebungsdruck durch zwei Umstände begünstigt:

#### *Einfluss 1: Sauerstoffkonzentration*

Je höher der Umgebungsdruck, desto mehr Spülgas (inkl. Sauerstoff) befindet sich im Reaktionsraum. Im Fall der Untersuchungen ist dieser der Ofen der Thermowaage. Mit steigender Menge Gas im Reaktionsgefäß steigt demnach auch die Sauerstoffkonzentration, die die Probe umgibt (siehe Tab. 35). Da die Spülgasrate unabhängig vom Umgebungsdruck kon-

stant ist, kann der Einfluss der Verweildauer des Spülgases im Reaktionsraum vernachlässigt werden.

Da das Gleichgewicht der Kohlenstoffoxidation bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  unabhängig vom Umgebungsdruck vollständig auf der Produktseite liegt (siehe Abb. 75), besteht sein Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht der Kohlenstoffoxidation unter den angewandten Versuchstemperaturen primär darin, dass er die Menge an verfügbarem Sauerstoff im Reaktionsraum bestimmt, denn die thermodynamisch mögliche Menge an gebildetem CO ändert sich ausschließlich in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot, nicht aber in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck (siehe Abb. 76).

An dieser Stelle wird bereits deutlich, wie unterschiedlich sich der Umgebungsdruck auf die Kohlenstoffoxidation und die carbothermische Reduktion auswirkt. Ein sinkender Umgebungsdruck fördert die carbothermische Reduktion und führt zu einer geringeren Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff.

Die Konzentrationen von MgO(s) und C(s) im MgO-C-Gefüge können als konstant angenommen werden, da sie über den gesamten Messzeitraum thermodynamisch gesehen zur Verfügung stehen. Dies belegen alle in dieser Arbeit erfolgten Gefügeanalysen nach der thermischen Behandlung bei  $T = 1460^\circ\text{C}$ , denn sie zeigen, dass auch nach den Versuchen MgO(s) und Kohlenstoff im Gefüge übrig ist (siehe Beispiele in Abb. 25 und Abb. 60). Die Aktivitäten von MgO(s) und Kohlenstoff können somit immer  $a = 1$  gesetzt werden. Die Menge an gebildetem CO(g) durch die carbothermische Reduktion von MgO(s) ist demnach nur vom Umgebungsdruck abhängig (siehe Gl. 80). Sie steigt mit sinkendem Umgebungsdruck (siehe Abb. 77) und hat bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  und  $p = 100$  mbar ihren maximal möglichen Wert erreicht, das heißt, das Gleichgewicht liegt vollständig auf der Seite der Produkte Mg(g) und CO(g). Der Partialdruck bleibt bei den Temperaturen  $1460 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  als Produkt von steigendem Molenbruch und sinkendem Umgebungsdruck allerdings konstant (Abb. 79).

Bei der Kohlenstoffoxidation hingegen steigt unter den angewandten Versuchsbedingungen mit dem Druck auch die Absolutmenge an Sauerstoff im Gasvolumen bei gleichbleibender Menge an Kohlenstoff (Aktivität = 1 über den gesamten Messzeitraum). Daraus resultiert auch ein höherer CO-Partialdruck bei steigendem Druck (siehe Abb. 80).

Zu Beginn der Reaktion läuft die Kohlenstoffoxidation also an der Probenoberfläche und die carbothermische Reduktion im Probeninneren ab. Durch die Auswärtsdiffusion der Produktgase der carbothermischen Reduktion ändern sich die Verhältnisse der Partialdrücke an der Probenoberfläche folglich mit der Zeit. Wie lange dies andauert, ist davon abhängig, wie

schnell die carbothermische Reduktion verläuft und mit welcher Geschwindigkeit die Produktgase an die Probenoberfläche diffundieren. Beides erfolgt mit sinkendem Umgebungsdruck schneller.

Bei den durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen nehmen besonders bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion und die Dauer von Bereich 1 der abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem Umgebungsdruck ab (außer bei  $p = 100\text{ mbar}$ , siehe Abb. 68).

Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei geringem Umgebungsdruck zu Beginn der Messung kann durch die in geringerem Umfang stattfindende Kohlenstoffoxidation aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentration begründet werden. Des Weiteren stellen sich am und im Festkörper Konzentrationsgradienten ein. Der zeitlich frühere Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 spricht folglich für die Ausbildung einer gasförmigen Grenzschicht an der Probenoberfläche, wie sie auch in den Untersuchungen von Graham und Davis [40] (siehe Kap. 2.3.1) und auch bei den heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen in [31] beschrieben wurde. Diese Grenzschicht stellt einen Bereich direkt an der Probenoberfläche dar, in dem die Konzentrationen der Reaktionsprodukte  $\text{CO}(\text{g})$  und  $\text{Mg}(\text{g})$  im Vergleich zum restlichen Gas im Reaktionsraum (bulk) sehr hoch sind. Die hohe Konzentration resultiert aus der Nähe zum Reaktionsort und der stetigen Nachlieferung der Gase durch die ablaufende Reaktion im Probeninneren. Schematisch ist diese Grenzschicht in Abb. 85 zur Veranschaulichung dargestellt.

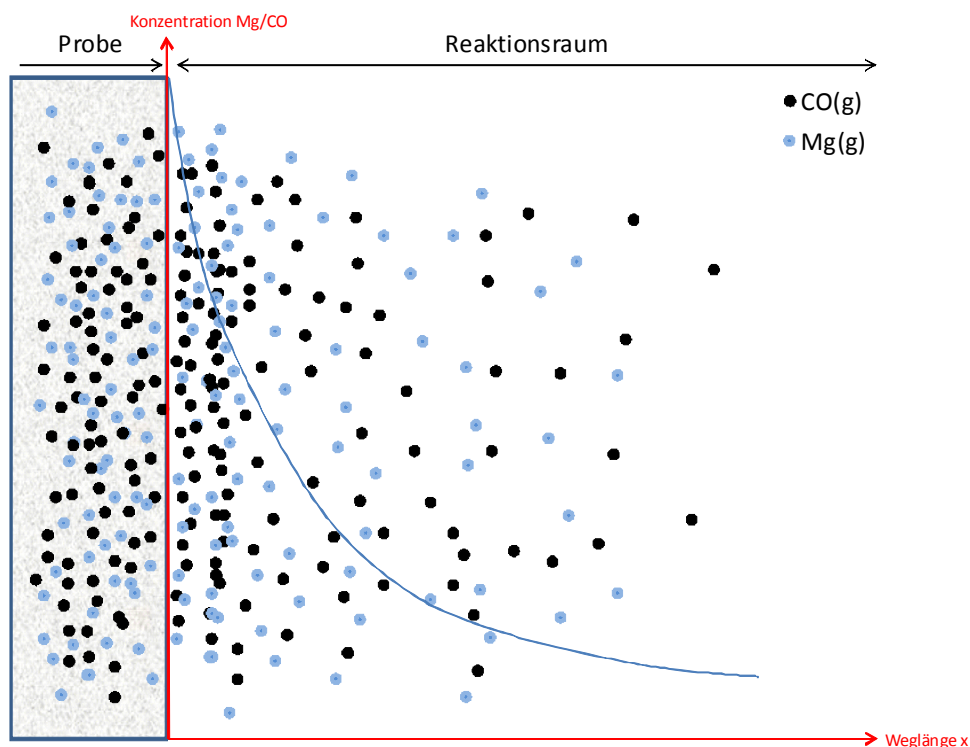


Abb. 85: Schematische Darstellung der gasförmigen Grenzschicht zwischen  $\text{MgO-C}$ -Material und Gasatmosphäre.

Da der CO-Gleichgewichtspartialdruck der carbothermischen Reduktion bei allen Drücken höher liegt als der der Kohlenstoffoxidation (unter Annahme der Sauerstoffkonzentrationen in Tab. 35) (siehe Tab. 36), führt die carbothermische Reduktion offensichtlich zu einer Konzentrationssteigerung von CO(g) an der Probenoberfläche, die den CO-Gleichgewichtspartialdruck der Kohlenstoffoxidation mit der Zeit übersteigt. Da der CO-Gleichgewichtspartialdruck der Kohlenstoffoxidation mit abnehmendem Umgebungsdruck sinkt und gleichzeitig carbothermische Reduktion und Stofftransport von CO(g) aus dem Probeninneren an die Oberfläche schneller werden, kommt die Kohlenstoffoxidation bei geringeren Drücken nach kürzerer Zeit zum Erliegen als bei höheren Drücken. Infolgedessen ist die carbothermische Reduktion die einzige Reaktion, die noch stattfindet. Ob diese allerdings selbst die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt oder aber die Diffusion, hängt vom Umgebungsdruck ab.

#### *Einfluss 2: Stoßzahl*

Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor für die Kohlenstoffoxidation als heterogene Gasphasenreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Graphit an der Probenoberfläche ergibt sich aus der Betrachtung der Kinetik.

In Abb. 81 ist eine deutliche Abhängigkeit der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit vom Umgebungsdruck bei allen drei gemessenen Temperaturen zu erkennen. Aus Abb. 82 geht des Weiteren hervor, dass mit steigendem Umgebungsdruck die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der reaktiven Stöße zwischen O<sub>2</sub>(g) und C(s) zunimmt.

Zusammenfassend kann für Bereich 1 folgender Einfluss des Umgebungsdruckes festgestellt werden:

Mit abnehmendem Umgebungsdruck ist die Geschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation durch Umgebungssauerstoff geringer, da zum einen weniger Sauerstoff vorhanden ist und folglich eine geringere Anzahl an Stößen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff stattfindet. Dadurch sinkt auch der CO-Gleichgewichtspartialdruck für die Kohlenstoffoxidation. Dies hat zur Folge, dass der CO-Gleichgewichtspartialdruck der Kohlenstoffoxidation an der Oberfläche schneller überschritten wird und diese somit schneller zum Erliegen kommt. Denn gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeit der carbothermischen Reduktion mit sinkendem Umgebungsdruck zu und führt zu einer schnelleren CO-Anreicherung an der Oberfläche.

Für den weiteren Kurvenverlauf, bzw. für die konstante Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2, gibt es zwei mögliche Reaktionsmechanismen, die diese bestimmen können:

Entweder wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach Erliegen der Kohlenstoffoxidation nur noch durch die carbothermische Reduktionsreaktion selbst bestimmt oder der weitere Geschwindigkeitsverlauf ist diffusionsgesteuert.

Folgendes Verhalten deutet auf eine diffusionsgesteuerte Reaktionsgeschwindigkeit bei **Normaldruck** hin:

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen unter Normaldruck beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der Messung, unabhängig davon, wie hoch sie zu Beginn der Messung ist, praktisch den gleichen Wert (siehe Beispiele in Abb. 86).

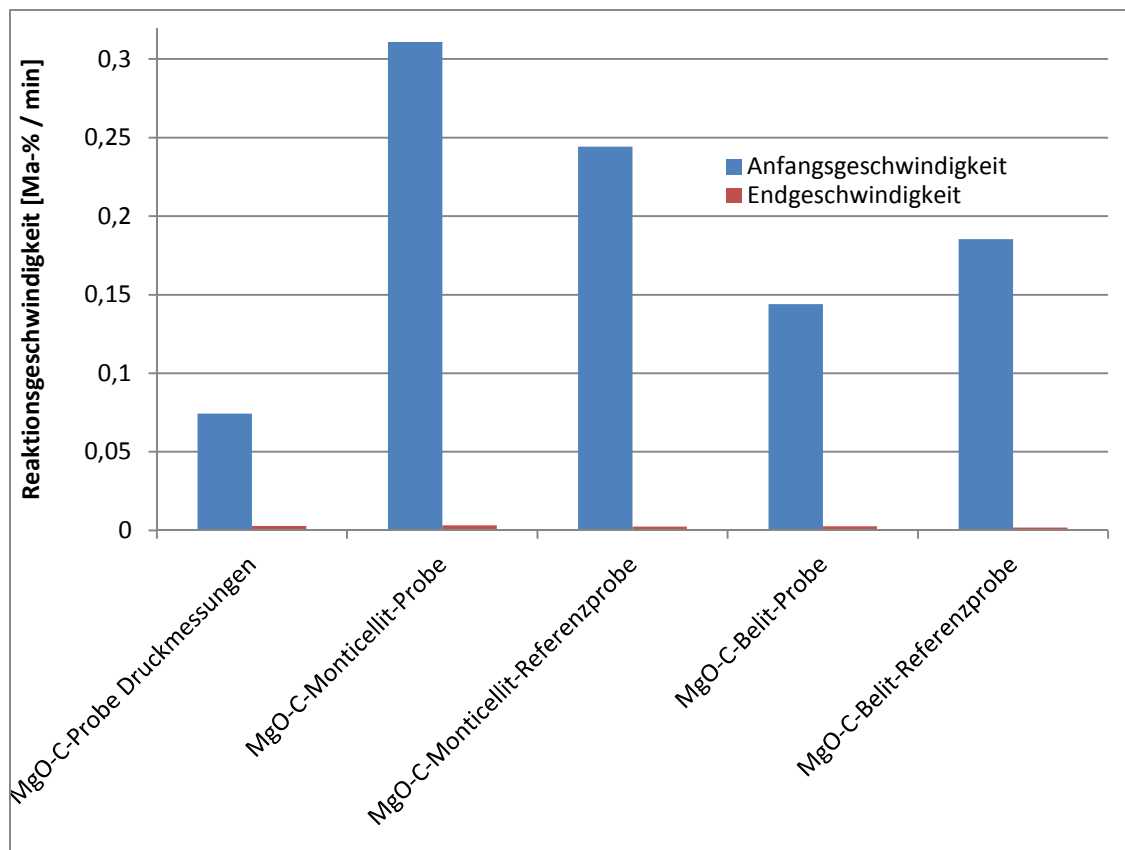


Abb. 86: Anfangs- und Endreaktionsgeschwindigkeiten verschiedener MgO-C(-Nebenphase)-Proben.

Würde Bereich 2 nur dadurch eingeleitet, dass die Kohlenstoffoxidation ausbleibt, müsste die Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 1 immer um einen ähnlichen Betrag, nämlich den der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation, abnehmen. In diesem Fall würde die Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 allein durch die carbothermische Reduktion bestimmt. Da die Geschwindigkeit aber immer auf den gleichen Wert fällt, kann das Ausbleiben der Kohlenstoffoxidation nicht der einzige Grund für den relativ steilen Abfall der Reaktionsge-

schwindigkeit in Bereich 1 sein. Wahrscheinlich gehen hier Abnahme der Kohlenstoffoxidation und Zunahme des Diffusionseinflusses miteinander einher, da beides mit einer Zunahme der CO-Konzentration verbunden ist.

Des Weiteren deutet das Verhalten von MgO-C in Abhängigkeit von seiner Verdichtung aufgrund der Probenpräparation auf eine diffusionsgesteuerte Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 hin. Die Abbildungen Abb. 87 und Abb. 88 zeigen den zeitabhängigen Gewichtsverlust bzw. die zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit von reinem Graphit, verpresstem MgO-C-Modellwerkstoff und MgO-C-Pulver im Vergleich bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck. Liegt der MgO-C-Versatz als Pulver vor, welches einen besseren Abtransport der gasförmigen Produkte aufgrund der größeren Räume zwischen den einzelnen Körnern ermöglicht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar zu Beginn der Messung geringer als beim verpressten MgO-C-Modellwerkstoff, im Gegensatz dazu aber über den gesamten Messzeitraum hinweg konstant. Am Ende der Messzeit liegt die Reaktionsgeschwindigkeit über jener der verpressten MgO-C-Probe.

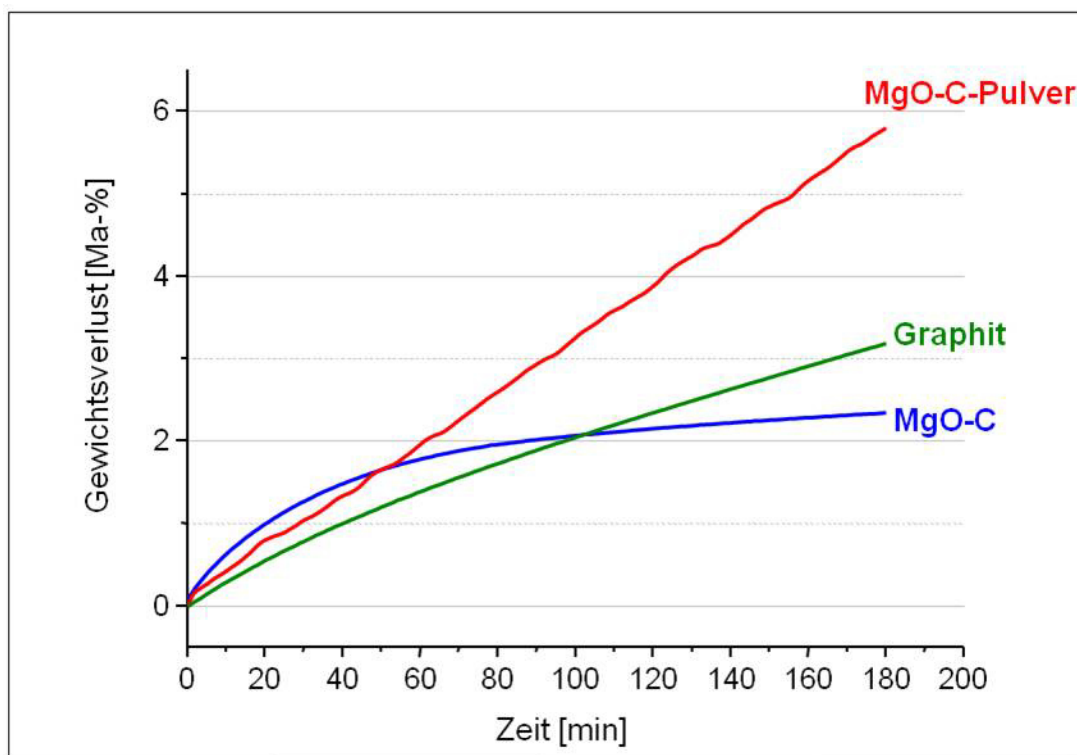


Abb. 87: Zeitabhängiger Gewichtsverlust von MgO-C-Modellwerkstoff, reinem Graphit-Pressling und MgO-C-Pulver.

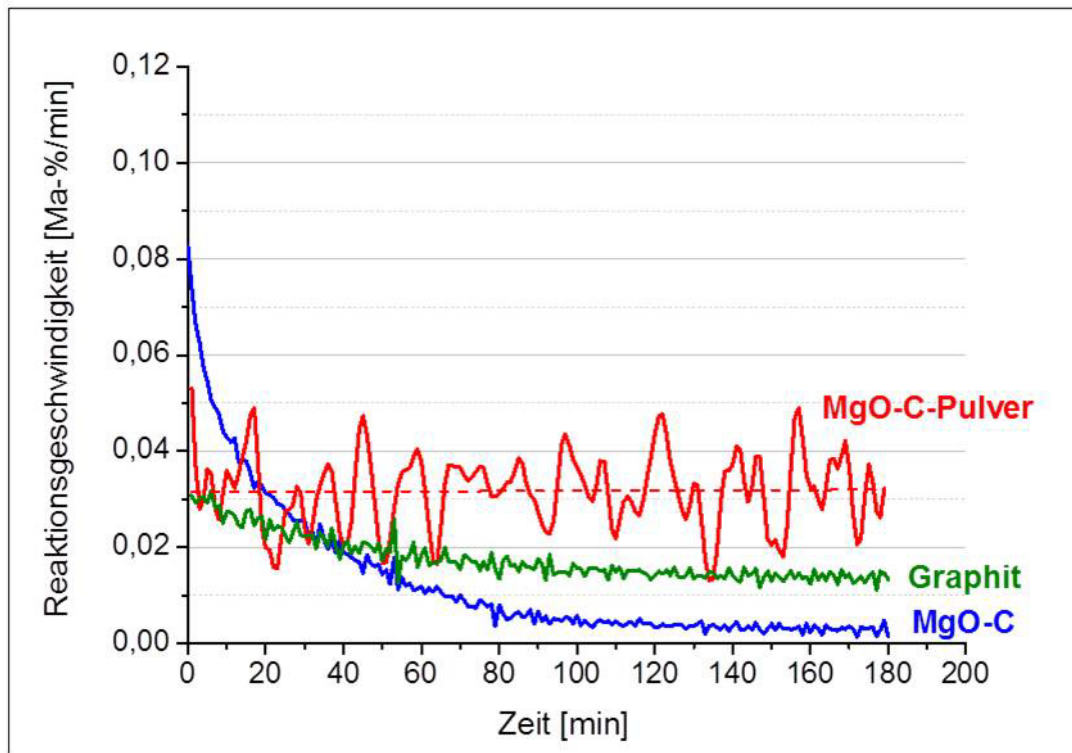


Abb. 88: Zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit von MgO-C-Modellwerkstoff, reinem Graphit-Pressling und MgO-C-Pulver.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der MgO-C-Pulverprobe ist außerdem höher als die des reinen Graphit-Presslings. Da die Oberfläche an Kohlenstoff im reinen Graphitpressling größer ist als in der MgO-C-Pulverprobe mit nur 10 Ma-% Graphitanteil, muss die Reaktionsgeschwindigkeit im MgO-C-Pulver aus der Summe der Geschwindigkeiten der Kohlenstoffoxidation und der carbothermischen Reduktion resultieren. Würde die Reaktionsgeschwindigkeit im MgO-C-Pulver nur durch die Kohlenstoffoxidation bestimmt, müsste der Gewichtsverlust maximal gleich schnell oder langsamer als der der reinen Graphit-Probe verlaufen. Auffällig ist außerdem, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Graphit-Presslings über den Messzeitraum leicht abfällt. Offensichtlich findet auch bei ausschließlicher Kohlenstoffoxidation mit zunehmender Zeit eine Anreicherung von CO an der Probenoberfläche in Form einer Grenzschicht statt, die zu einer Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des MgO-C-Presslings ist zu Beginn der Messung wesentlich höher als die der Pulverprobe, nach bereits  $t = 40$  min hat sie allerdings so stark abgenommen, dass sie die Geschwindigkeit der MgO-C-Pulverprobe unterschreitet. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit kann durch die höhere Verdichtung und die damit verbundene Zunahme der Kontaktflächen zwischen MgO- und Graphit begründet werden, was die Festkörperreaktion zwischen MgO und Graphit begünstigt. Dies konnte bereits in den dynamischen Untersuchungen von Rongti et al. [28] festgestellt werden. Bei ihren isothermen Versuchen [26] wurde allerdings auch der mit zunehmender Zeit geschwindigkeitsherabsetzende Effekt

sichtbar, was auf eine durch die höhere Verdichtung bedingte langsamere Auswärtsdiffusion der Produktgase zurückgeführt wurde. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den hier beobachteten Verhaltensweisen überein. Die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Pulverprobe zu Beginn der Reaktionszeit geringer ist als die der verpressten Probe, ist auf die geringe Anzahl an Grenzflächen zwischen MgO und Kohlenstoff aufgrund der geringeren Verdichtung zurückzuführen.

Die Beobachtungen bei Normaldruck deuten also, weitestgehend übereinstimmend mit der Literatur, auf einen diffusionsgesteuerten Reaktionsablauf in Bereich 2 hin.

Bei Senkung des Umgebungsdrucks gibt es aber offensichtlich einen Druckbereich (bei  $T = 1460^\circ\text{C}$  liegt dieser Bereich bei  $250 < p < 500$  mbar), in dem die Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 2 nicht mehr durch die Diffusion bestimmt wird.

Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto früher geht Bereich 1 (Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit) in Bereich 2 (konstante Reaktionsgeschwindigkeit, linearer Anstieg des Gewichtsverlusts, siehe Abb. 68 c, d und Abb. 65) über. Dies ist, wie bereits erläutert, auf das frühere Erliegen der Kohlenstoffoxidation zurückzuführen. Bei z.B.  $p = 250$  mbar und  $T = 1460^\circ\text{C}$  ist der Kurvenverlauf des Gewichtsverlusts fast über den gesamten Messbereich hin linear.

Hier kommen zunächst zwei mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte in Frage. Entweder eine konstante Diffusion oder die chemische Reaktion der carbothermischen Reduktion.

Die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei  $p = 250$  mbar ist aus folgendem Grund unwahrscheinlich: Diffusion und chemische Reaktion werden durch einen sinkenden Umgebungsdruck begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei  $p = 250$  mbar liegt aber bereits zu Beginn der Messung aufgrund des geringeren Umfangs der Kohlenstoffoxidation noch deutlich unterhalb der Anfangsgeschwindigkeit bei Normaldruck, die sich aus Kohlenstoffoxidation und carbothermischer Reduktion ergibt (vgl. Abb. 68 a und d). Ein früherer Übergang zu einem diffusionskontrollierten Prozess bei geringerer Geschwindigkeit der chemischen Reaktion als bei höherer Geschwindigkeit dieser ist unwahrscheinlich. Des Weiteren ist bei  $p = 250$  mbar ein besserer Gasabtransport gegenüber Normaldruck gegeben. Dasselbe gilt für einen Umgebungsdruck von  $p = 500$  mbar. Daher ist der fast unmittelbar nach Messbeginn stattfindende Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 mit einem linearen Anstieg des Gewichtsverlusts und konstanter Reaktionsgeschwindigkeit bei den Umgebungsdrücken  $p = 250$  und  $500$  mbar ausschließlich durch das Ausbleiben des Beitrags der Kohlenstoffoxidation zum Gewichtsverlust zu erklären. Demnach wird die Geschwindigkeit in Bereich 2 nur noch durch die Geschwindigkeit der carbothermischen Reduktion bestimmt und nimmt damit einen linearen Verlauf an.



Da also die Kohlenstoffoxidation bereits bei  $p = 250$  mbar fast vollständig ausbleibt, kann die im Vergleich dazu hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei  $p = 100$  mbar (siehe Abb. 68 e) nur noch durch die carbothermische Reduktion selbst verursacht werden. Offensichtlich erfolgt beim Schritt von  $p = 250$  mbar zu  $p = 100$  mbar eine enorme Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der carbothermischen Reduktion, die jetzt so hoch ist, dass die Reaktion mit der Zeit wieder diffusionskontrolliert wird. Der starke Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Thermodynamik zu erklären. Abb. 78 zeigt, dass es für jeden Umgebungsdruck eine bestimmte Schwellentemperatur gibt, ab der die Reaktion thermodynamisch möglich ist. Je geringer der Umgebungsdruck ist, desto geringer ist diese Schwellentemperatur, bei der die Gehalte an  $C(s)$  und  $MgO(s)$  durch die carbothermische Reduktion abnehmen und somit die Entstehung der Produkte  $CO(g)$  und  $Mg(g)$  zunimmt. Diese Temperatur liegt für  $p = 100$  mbar bereits bei  $T < 1460^\circ C$ , für  $p = 250$  mbar bei  $T \approx 1500^\circ C$ , was erklärt, warum bei  $p = 100$  mbar der Reaktionsablauf bereits bei der Versuchstemperatur von  $T = 1460^\circ C$  diffusionsgesteuert ist und bei  $p = 250$  mbar erst bei  $T = 1500^\circ C$  (siehe Änderung des Kurvenverlaufs bei  $p = 250$  mbar in Abb. 68 bis Abb. 70 je d).

Die carbothermische Reduktionsreaktion ist definitionsgemäß eine aktive Korrosion, da sie zu einem Materialverlust führt. Allerdings muss bei ihr, wie bereits diskutiert und anhand der Ergebnisse bewiesen, berücksichtigt werden, dass aufgrund der Porosität im  $MgO-C$ -Gefüge keine konstanten Bedingungen in unmittelbarer Nähe der Reaktionsfront herrschen und auch die Diffusionsweglänge aufgrund von Porendiffusion nicht als konstant angesehen werden kann. Daher ist die beobachtete Kinetik komplex und entspricht mehr der Kinetik der passiven Korrosion, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine sich mit der Zeit ändernde Diffusion bestimmt wird. Auch die Bildung einer gasförmigen Grenzschicht, die die Probe und die restliche Atmosphäre im Reaktionsraum voneinander trennen, ist hier wahrscheinlich. Daher erfolgte die Beschreibung der Gewichtsverlustkurven in Abb. 65 bis Abb. 67 durch das allgemeine Wachstumsgesetz nach Gleichung (55), welches in der passiven Korrosion das diffusionsblockierende Schichtwachstum beschreibt.

Die in Tab. 38 aufgeführten rechnerisch ermittelten Werte für  $k_n$  und  $n$  können hierbei gut beschreiben, welcher Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dominiert.  $k_n$  ist dabei die Geschwindigkeitskonstante und  $n$  der Exponent.

Ist der Exponent annähernd 1, so liegt lineares Verhalten der Masseabnahme in Abhängigkeit von der Zeit vor und die Reaktion selbst bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei  $n \approx 0,5$  beschreibt das Gesetz einen durch Gasphasentransportvorgänge dominierten Reaktionsmechanismus nach dem parabolischen Zeitgesetz (Gl. 46). In Abb. 89 sind Beispiele der druckabhängigen TG-Messungen mit parabolischem, parabolisch-logarithmischem und linearem Anstieg des Gewichtsverlusts dargestellt.

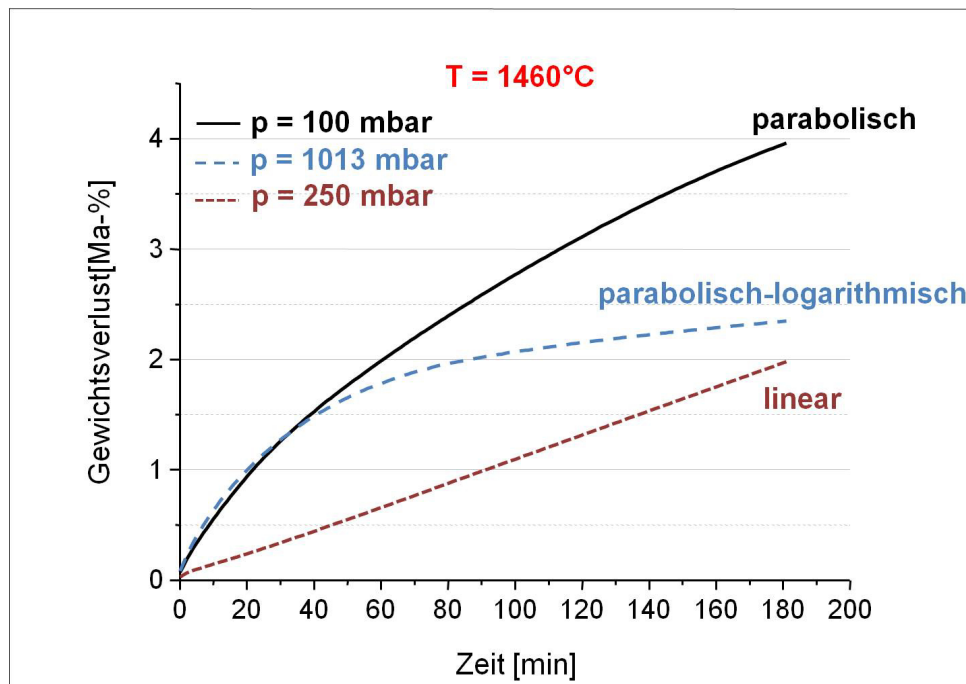


Abb. 89: Beispiele der druckabhängigen Messungen mit parabolischem, parabolisch-logarithmischem und linearem Anstieg des Gewichtsverlusts

Das parabolische Geschwindigkeitsgesetz beschreibt den Verlauf der Gewichtsabnahme, während der Gasabtransport, welcher das Gleichgewicht der Reaktion bestimmt, noch stattfindet, aber mit zunehmender Produktkonzentration – entweder durch langsame Porendiffusion oder molekulare Diffusion durch die Grenzschicht – abnimmt. Es gibt daher praktisch die Konzentration der Produktgase in den Poren oder das Wachstum der diffusen Grenzschicht wieder. Die Abweichung des Exponenten  $n$  von 0,5 zu kleineren Werten weist auf einen Reaktionsablauf hin, der sowohl parabolisches als auch logarithmisches Verhalten beinhaltet. Wird gleich zu Beginn der Reaktion so viel Produktgas gebildet, dass die Bildung der Diffusionsblockade relativ schnell eintritt, wie es im hier untersuchten Fall bei parallelem Ablaufen von carbothermischer Reduktion und Kohlenstoffoxidation der Fall ist, so resultiert aus der hohen Anfangsgeschwindigkeit ein steiler Abfall (Bereich 1) der Reaktionsgeschwindigkeit auf ein konstantes Niveau (Bereich 2), auf dem die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch durch den Stofftransport bestimmt wird.

Eine genaue Unterscheidung des Einflusses der Porendiffusion und molekularen Diffusion soll hier nicht erfolgen, da dies mit einem hohen experimentellen und rechnerischen Aufwand verbunden wäre und nicht im Fokus dieser Arbeit steht. Lediglich von Interesse ist, ob sich der Einfluss von Stofftransportvorgängen in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck auf die carbothermische Reduktion auswirkt. Daher werden hier mögliche Stofftransportvorgänge unter dem Sammelbegriff der Diffusion subsumiert.

Anhand der in Tab. 38 aufgezeigten kalkulierten Werte für  $k_n$  und  $n$  sowie der Betrachtung der Kurvenverläufe für den Gewichtsverlust (siehe Abb. 65 bis Abb. 67) und der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abb. 68 bis Abb. 70) können die Vorgänge in den Magnesiakohlenstoffproben für jede Temperatur und jeden Umgebungsdruck folgendermaßen erklärt werden:

#### *100 mbar*

Zum einen begünstigt der geringe Druck die gasbildende carbothermische Reduktionsreaktion nach dem Prinzip von Le Chatelier, zum anderen Prozesse des Gasabtransports. Der annähernd parabolische Verlauf ( $n \approx 0,5$ , siehe Tab. 38) bei den Temperaturen  $1460^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$  deutet darauf hin, dass die chemische Reaktion schneller als die Diffusion verläuft und die Geschwindigkeit der Masseabnahme daher diffusionskontrolliert ist.

Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt mit zunehmender Temperatur, was an der größeren Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  zu erkennen ist. Je größer  $k_n$  wird, desto kleiner wird  $n$ , da die Diffusionskontrolle mit schnellerer Gasbildung früher eintritt. Der logarithmische Anteil steigt demnach mit steigender Temperatur aufgrund eines geringeren Verhältnisses von Gasabtransportgeschwindigkeit zu Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch bei  $p = 100$  mbar gibt es Temperaturen (z.B.  $T = 1400^\circ\text{C}$ ), bei denen die carbothermische Reduktion noch so langsam abläuft, dass diese selbst die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die thermogravimetrischen Messungen (siehe Abb. 71 und Abb. 72) sowie die Werte für  $k_n$  und  $n$  bei  $T = 1400^\circ\text{C}$  (siehe Tab. 38) bestätigen dies.

#### *250 mbar*

Auch hier tritt parabolisches Verhalten auf, allerdings erst bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  (siehe Tab. 38). Dies ist durch die Thermodynamik zu erklären. In Abb. 78 ist die Konzentration von  $\text{C(s)}$  und  $\text{MgO(s)}$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Für jeden Druck gibt es eine bestimmte Schwellentemperatur, ab der die Reaktion thermodynamisch möglich ist und die berechnete Menge der Edukte abnimmt. Je geringer der Druck ist, desto geringer ist diese Temperatur. Für  $p = 100$  mbar liegt sie laut der thermodynamischen Berechnungen bereits unterhalb  $T = 1460^\circ\text{C}$ , für  $p = 250$  mbar bei  $T \approx 1500^\circ\text{C}$ , was erklärt, warum bei  $p = 100$  mbar der gemessene Reaktionsablauf bereits bei der Versuchstemperatur von  $T = 1460^\circ\text{C}$  diffusionsgesteuert ist und bei  $p = 250$  mbar erst bei einer Temperatur von  $T = 1500^\circ\text{C}$ . Bei den geringeren Temperaturen  $1400 \leq T \leq 1480^\circ\text{C}$  liegt für  $p = 250$  mbar lineares Verhalten vor ( $n \approx 1$ , Tab. 38). Dies, weil die Reaktionsgeschwindigkeit hier vergleichsweise so gering ist (siehe  $k_n$ , Tab. 38), dass der Abtransport der Produktgase offensichtlich schneller als die

neue Produktgasbildung erfolgt und somit die chemische Reaktion selbst die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Mit zunehmender Temperatur bis  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der carbothermischen Reduktion, ist aber offensichtlich immer noch der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt, bis bei  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  die Reaktionsgeschwindigkeit so stark zunimmt, dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird.

#### *500 mbar*

Bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  liegt, ähnlich wie bei  $p = 250$  mbar fast ausschließlich lineares Verhalten des Gewichtsverlusts vor ( $n \approx 1$ , siehe Tab. 38) und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die chemische Grenzflächenreaktion zwischen  $\text{MgO(s)}$  und  $\text{C(s)}$  bestimmt. Ab  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  nimmt die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn allerdings deutlich zu ( $k_n$  von 0,01 auf 0,30), wodurch der Exponent auf einen Wert von  $n < 0,5$  sinkt und logarithmisches Verhalten auftritt (siehe Tab. 38). Dieses Verhalten ist nur dadurch zu erklären, dass der Einfluss der Kohlenstoffoxidation mit steigender Temperatur von  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  auf  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  zunimmt. Würde eine Steigerung der Geschwindigkeit nur durch eine Beschleunigung der carbothermischen Reduktion erfolgen, müsste sie trotzdem noch langsamer als bei  $p = 250$  mbar und  $T = 1480^{\circ}\text{C}$  ablaufen, wo eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der carbothermischen Reduktion aufgrund des geringeren Drucks im Vergleich zu  $p = 500$  mbar zu erwarten ist.

Offensichtlich stellt die Temperatur von  $1460^{\circ}\text{C}$  genau die Grenztemperatur für  $p = 500$  mbar dar, ab der die Kohlenstoffoxidation durch weitere Temperaturerhöhung in so hohem Umfang abläuft, dass der Reaktionsverlauf wieder in einem zweiten Bereich der Diffusionskontrolle resultiert. In Abb. 82 wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der reaktiven Stöße mit steigendem Druck zunimmt. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass der Anteil der Kohlenstoffoxidation bei  $p = 500$  mbar durch die Temperatursteigerung zunimmt und bei  $p = 250$  mbar nicht. Hinzu kommt bei  $p = 250$  mbar eine schneller als bei  $p = 500$  mbar ablaufende carbothermische Reduktion, die wiederum zu einer vergleichsweise schnellen Anreicherung von  $\text{CO(g)}$  an der Probenoberfläche und somit in der Folge zum schnelleren Abbruch der Kohlenstoffoxidation führt.

Bei einem Druck von  $p = 500$  mbar existiert im hier untersuchten Temperaturbereich offensichtlich einen Bereich, in dem die Geschwindigkeitskontrolle zu Beginn des Reaktionsablaufes durch zwei chemische Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich stark dominiert wird: bei  $T = 1460^{\circ}\text{C}$  erfolgt die Geschwindigkeitskontrolle ausschließlich durch die carbothermische Reduktion. Bei ausreichend hoher Temperatur ( $T = 1480^{\circ}\text{C}$ ), wird die Geschwindigkeit zunächst durch zwei parallel ablaufende Reaktionen bestimmt, nämlich der carbothermischen Reduktion und Kohlenstoffoxidation. Als Folge der dadurch erhöhten

Gesamtreaktionsgeschwindigkeit geht diese nach relativ kurzer Zeit in einen diffusionskontrollierten Prozess über.

Schlussfolgernd ist der Umgebungsdruck bei  $p = 500$  mbar offensichtlich noch so hoch, dass die Temperaturabhängigkeit der carbothermischen Reduktion geringer ist als die der Kohlenstoffoxidation.

Je höher also bei  $p = 500$  mbar die Temperatur ansteigt, desto größer wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Bereich 1 durch zunehmende Kohlenstoffoxidation – ausgedrückt durch einen steigenden Wert für  $k_n$  – und umso früher wird Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme durch den Gasabtransport dominiert, was an dem mit steigender Temperatur sinkenden Exponenten  $n$  (siehe Tab. 38) ablesbar ist.

#### *750 mbar*

Die Sauerstoffmengen und -mobilitäten sind unter  $p = 750$  mbar bei allen drei gemessenen Temperaturen so hoch, dass zunächst die Kohlenstoffoxidation an der Probenoberfläche parallel zur carbothermischen Reduktion im Probeninneren stattfindet. Durch die damit verbundene schnelle Produktion von Gasphase bestimmen nach relativ kurzer Zeit Gasphasentransportvorgänge die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, und sowohl parabolisches als auch logarithmisches Verhalten treten auf, was durch den Wert des Exponenten  $n < 0,5$  ausgedrückt wird. Zusätzlich erhöht eine steigende Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit von carbothermischer Reduktion und Kohlenstoffoxidation, was den steigenden Werten der Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  mit zunehmender Temperatur entnommen werden kann (siehe Tab. 38).

#### *1013 mbar (Normaldruck)*

Ähnlich wie bei  $p = 750$  mbar, allerdings durch den noch höheren Umgebungsdruck und die somit höhere Sauerstoffmenge verstärkt, findet parallel zur carbothermischen Reduktion die Kohlenstoffoxidation statt. Aufgrund der höheren Sauerstoffmenge gegenüber den Bedingungen bei  $p = 750$  mbar, sind die Werte für  $k_n$  bei Normaldruck größer. Der Exponent  $n$  hingegen nimmt gegenüber  $p = 750$  mbar aufgrund der erhöhten Gasfreisetzung und somit schneller eintretenden Diffusionskontrolle ab (siehe Tab. 38).

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen Folgendes konkret definiert werden:

- Die carbothermische Reduktion von  $\text{MgO(s)}$ , bei der ausschließlich gasförmige Produkte gebildet werden, wird durch einen abnehmenden Umgebungsdruck aufgrund der damit verbundenen Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Produktseite begünstigt.
- Bei sinkendem Umgebungsdruck wird der Gasabtransport der Produktgase durch die Poren aufgrund einer schnell verlaufenden Poiseuille-Diffusion beschleunigt. Dies verhindert die Einstellung eines lokalen Gleichgewichtszustandes im Gefügeinneren und führt somit zur „Weiterreaktion“ von  $\text{MgO}$  mit Kohlenstoff, was praktisch in einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit bzw. einem ausgeprägteren Gewichtsverlust messbar wird.
- Bei relativ hohen Drücken ( $p = 750, 1013 \text{ mbar}$ ) laufen die carbothermische Reduktion im Probeninneren und die Kohlenstoffoxidation an der Probenoberfläche zunächst parallel ab.
- Kohlenstoffoxidation und carbothermische Reduktion können so lange parallel, bzw. gleichzeitig ablaufen, bis der  $\text{CO}$ -Partialdruck an der Probenoberfläche den  $\text{CO}$ -Gleichgewichtspartialdruck für die Kohlenstoffoxidation übersteigt und diese dadurch zum Erliegen kommt.
- Der Einfluss der Kohlenstoffoxidation auf den thermochemischen Verschleiß nimmt mit abnehmendem Umgebungsdruck aufgrund der damit verbundenen geringeren Absolutmenge an Sauerstoff ab. Hinzu kommt ein früherer Abbruch der Kohlenstoffoxidation aufgrund der schneller ablaufenden carbothermischen Reduktionsreaktion, mit der eine schnellere Konzentrationssteigerung von  $\text{CO}$  an der Probenoberfläche verbunden ist.
- Der Einfluss der carbothermischen Reduktion auf den thermochemischen Verschleiß nimmt mit abnehmendem Umgebungsdruck zu.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Als Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Nebenphasen auf den carbothermisch induzierten Verschleiß ist festzuhalten, dass die Anwesenheit von Monticellit zu einem beschleunigten Materialabtransport führt. Dieser erfolgt primär unter Reduktion der Oxide MgO und SiO<sub>2</sub> aus dem Mineral bzw. aus seiner bei  $T \geq 1485^\circ\text{C}$  gebildeten Schmelze durch Kohlenstoff.

Obwohl auch Merwinit in den Versuchen bei einer Temperatur von  $T = 1600^\circ\text{C}$  im MgO-C-Nebenphase-Gefüge durch Kohlenstoff reduziert wird, ist diese Nebenphase offensichtlich weniger kritisch für die thermochemische Stabilität, da der Materialabtransport dadurch nicht gegenüber dem des im reinen MgO-C-Gefüge stattfindenden beschleunigt wird. Als Grund dafür wird eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts der carbothermischen Reduktion definiert, die dazu führt, dass diese in Anwesenheit von Merwinit langsamer verläuft.

Die Nebenphase Belit ist prinzipiell stabil gegenüber carbothermischer Reduktion.

Die Ergebnisse der Untersuchungen am realen Steingefüge zeigen besonders für den Einsatz im Vakuum, dass die Nebenphasenmineralogie der Magnesia in Magnesiakohlenstoffmaterialien nicht nur relevant für die Hochtemperaturfestigkeit, sondern auch für die thermochemische Stabilität der Steine ist. In den Vakuumversuchen wurde die den Gewichtsverlust beschleunigende Wirkung der Nebenphasen mit einem geringen CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis deutlich sichtbar. Auch für die thermochemische Stabilität gilt ein hohes CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis damit als vorteilhaft.

Aluminium greift aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken MgO(s) unter Mg(g)-Bildung an. Dies erfolgt entweder über die Reaktion des metallischen Al oder des üblicherweise bereits während der Verkokung zu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> carbidisierten Al mit MgO. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken (auch in Form von CO) bleibt der Angriff auf MgO(s) aus und Aluminium reagiert mit CO(g) oder O<sub>2</sub>(g).

Des Weiteren reagiert Aluminium aber auch nach der Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Spinell weiter. In Form von Al(g) und Al<sub>2</sub>O(g), die einen gewissen Partialdruck bilden, reagiert es besonders in Wechselwirkung mit den Nebenphasen unter Bildung quaternärer Phasen, bestehend aus den Oxiden MgO, CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese Reaktion von Aluminium in der Gasphase mit den Nebenphasenbestandteilen des MgO-C-Gefüges ist als kritischer gegenüber der Reaktion des Aluminiums mit MgO(s) zu betrachten, da sie über einen längeren Zeitraum verlaufen kann und zwar so lange, wie Aluminium (auch oxidisch gebunden) im Gefüge vorhanden ist. Die Oxidation des Aluminiums bzw. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> durch Reaktion mit MgO(s) hingegen ist nach einer endlichen Zeit abgeschlossen. Diese zeitliche Begrenzung gilt generell – auch für die Oxidation durch O<sub>2</sub> oder CO – wes-

halb auch die antioxidative Wirkung von Aluminium bei vergleichsweise hohen Sauerstoffpartialdrücken als vernachlässigbar gering einzustufen ist.

Der MgO- und Nebenphasenangriff durch Aluminium führt allerdings nur dann zu einem beschleunigten Materialverlust, wenn die Diffusion der Produktgase aus der Probe ausreichend schnell erfolgt.

Erste Untersuchungen zum Einfluss der Additive MgAl, Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und TiO<sub>2</sub> deuten darauf hin, dass generell mit Erhöhung der Anzahl der Gefügekomponenten eine Herabsetzung der thermochemischen Stabilität von Magnesiakohlenstoffmaterialien erfolgt.

Die Ergebnisse der Druckuntersuchungen zeigen, dass der Umgebungsdruck sich im MgO-C-System nicht nur auf die carbothermische Reduktion auswirkt, sondern gleichzeitig auch auf die Kohlenstoffoxidation, sobald nur geringe Mengen an Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden sind.

In der Praxis lässt sich ein gewisser Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung nicht vermeiden. In diesem Fall ist der Umgebungsdruck auch ein Maß für die zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge und somit auch für die Geschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit des thermochemischen Verschleißes von Magnesiakohlenstoffmaterialien, der immer eine Kombination aus Kohlenstoffoxidation und carbothermischer Reduktion darstellt, in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck unterschiedlich stark von diesen beiden Reaktionen beeinflusst wird.

Für den Einfluss des Umgebungsdruckes einzig auf die carbothermische Reduktion ist als Ergebnis der Untersuchungen festzuhalten, dass diese mit sinkendem Umgebungsdruck schneller erfolgt. Dies zum einen, weil der geringere Umgebungsdruck das Gleichgewicht der gasbildenden Reaktion auf die Produktseite verschiebt. Zum anderen, weil der geringere Umgebungsdruck die Auswärtsdiffusion der Produktgase aus den Poren begünstigt und somit dafür sorgt, dass die Reaktion nicht zum Erliegen kommt. Eine möglichst geringe Porosität der Steine ist daher außerdem von Vorteil, um den Gasabtransport aus dem Probeninneren zu hemmen.

Die Beschreibung der Druckabhängigkeit mittels thermogravimetrischer Untersuchungen durch gezielte Variation der Umgebungsdrücke erfolgte in dieser Arbeit in einem Druckbereich von  $100 \leq p \leq 1013$  mbar.

Auch der hierbei angewandte minimale Druck von  $p = 100$  mbar liegt noch immer wesentlich über den realen Druckbedingungen, die während des Vakuumprozesses in der Praxis vorherrschen.



Einzig während des Frischprozesses in VOD-Anlagen erreichen die Drücke Werte im Bereich  $100 \leq p \leq 200$  mbar. Dem Frischprozess folgt jedoch immer die Vakuumentgasung, bei der, ebenso wie bei der Teilmengen- und Pfannenstandentgasung, die Drücke im Bereich  $0 < p \leq 5$  mbar vorliegen.

Trotzdem kann aus den thermogravimetrischen Untersuchungen auch für die realen Vakuumbedingungen eine Herabsetzung der thermochemischen Stabilität von Magnesiakohlenstoffsteinen im Vakuum gegenüber Normalbedingungen abgeleitet werden. Belegt wird dies des Weiteren durch die in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen am realen Steingefüge im Vakuumofen bei einem Umgebungsdruck von  $p = 2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Bei zusammenfassender Betrachtung aller Untersuchungsergebnisse ist Folgendes für die Konzeptionierung eines Magnesiakohlenstoffsteins für den Einsatz im **Vakuumbetrieb** abzuleiten:

1. Das  $\text{CaO/SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis in der Magnesia sollte  $> 1,4$  sein, um die Nebenphase Monticellit im  $\text{MgO-C}$ -System zu vermeiden. Die carbothermische Reduktion des Monticellit bewirkt besonders unter Vakuumbedingungen aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung und des schnellen Gasabtransports eine deutliche Verringerung der thermochemischen Stabilität und verursacht einen beschleunigten Materialverlust.
2. Der Einsatz von Aluminium in Magnesiakohlenstoffsteinen sollte nach Möglichkeit vermieden werden. Die Reduktion von  $\text{MgO}$  aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Al sowie die Reaktion des Al mit den Nebenphasen führt besonders im Vakuum aufgrund der damit verbundenen Gleichgewichtsverschiebung und des schnellen Gasabtransports zu einem beschleunigten Materialverlust.

Da der Verschleiß feuerfester Werkstoffe grundsätzlich das Resultat mehrerer, sich in unterschiedlichem Maße auswirkender Verschleißmechanismen ist, sollte bei der Konzeptionierung des Magnesiakohlenstoffsteins trotzdem immer der spätere Einsatzbereich berücksichtigt werden. In Bereichen mit stark abrasiver Beanspruchung, wie etwa der Gießstrahlaufprallzone einer Stahlpfanne, hat sich die Verwendung von Al aufgrund seiner gefügeverstärkenden und somit den Abrasions-/Erosionsverschleiß herabsetzenden Wirkung bewährt. Hier kann der positive Einfluss des Al auf die Abrasions-/Erosionsbeständigkeit daher durchaus relevanter für die Steinhaltbarkeit sein als die negative Wirkung auf die thermochemische Stabilität. Dies wäre noch zu klären.

In weniger stark erosiv beanspruchten Bereichen allerdings wird vom Einsatz des Al abgeraten.

3. Die Verwendung alternativer Additive bzw. Antioxidantien wird als nicht sinnvoll erachtet, da diese nach ersten Erkenntnissen zu keiner Verbesserung, sondern eher zu einer Verschlechterung der thermochemischen Stabilität führen.
4. Die offene Porosität sollte möglichst gering sein. Von ihr hängt die Geschwindigkeit des Gasabtransports der Produktgase ab, welcher wiederum die Geschwindigkeit der Reaktionen im Gefüge beeinflusst.

Ein Einfluss der Nebenphase Monticellit und des Aluminiums auf die thermochemische Stabilität von MgO-C im Normalbetrieb, d.h. bei Normaldruck, ist anhand der Untersuchungsergebnisse zumindest im realen Steingefüge nicht feststellbar, auch wenn die Ergebnisse der Untersuchungen an den Modellwerkstoffen einen negativen Einfluss zeigten.

Im realen Steingefüge ist die offene Porosität so gering, dass die Geschwindigkeit des Gasabtransports der Produktgase unter Normalbedingungen erheblich eingeschränkt ist und somit die Geschwindigkeit des thermochemischen Verschleißes limitiert. Daher wirken sich die Reaktionen des Monticellit und des Aluminiums im MgO-C-Gefüge, deren Ablauf anhand der Gefügeaufnahmen nach der Temperaturbehandlung unter Normaldruck eindeutig nachgewiesen werden kann, unter diesen Bedingungen zunächst nicht auf die thermochemische Stabilität des Magnesiakohlenstoffsteins aus. Diese Zusammenhänge belegen nochmals die entscheidende Rolle der Porosität. Ein zunehmender Einfluss der Reaktionen von Monticellit und des Aluminiums im MgO-C-Gefüge im Normalbetrieb über die Zeit, mit der sich die Porosität durch zunehmenden Materialverlust verändern wird, ist dennoch wahrscheinlich.

Folglich gelten für die Konzeptionierung eines Magnesiakohlenstoffsteins für den Einsatz unter **Normalbedingungen** prinzipiell die gleichen Voraussetzungen wie für die Konzeptionierung eines Steins für den Vakuumbetrieb, auch wenn die Verschleißerscheinungen, verursacht durch die Reaktionen von Monticellit und Aluminium, unter Normaldruck nach jetzigen Erkenntnissen weniger ausgeprägt sind. Bezüglich der Auswahl der Magnesiaqualität (CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, Reinheit) sollten daher Kosten gegen Nutzen einer höherwertigen Magnesia zur Vermeidung der Nebenphase Monticellit abgewogen werden.

Bezüglich des Aluminiums erübrigt sich dies, sofern Abrasion und Erosion im Einsatz eine untergeordnete Rolle spielen, da die Al-freie Magnesiakohlenstoff-Lösung eine Kostensparnis bringt und somit sowohl in einsetztechnischem als auch finanziellem Sinne die günstigere Variante darstellt.

Ergänzende Untersuchungen sollten trotzdem erfolgen, um die Langzeitwirkung von Monticellit und Al in Magnesiakohlenstoffsteinen unter Normaldruck genauer definieren zu können.

Nicht eindeutig geklärt werden konnte in dieser Arbeit der genaue Ablauf der Reaktionen der Nebenphasen mit Kohlenstoff.

Aufzuklären, wann sich neue kristalline Phasen bilden, bzw. wann sich diese aus der Schmelze ausscheiden, würde dazu beitragen, die tatsächlichen Reaktionen der Nebenphasen noch genauer beschreiben zu können. Eine mögliche Methode zur Ermittlung der Bildung neuer Phasen während der Temperaturbehandlung sowie der Aufheiz- und Abkühlphasen wäre die Untersuchung des Phasenbestands mittels hochauflösender Hochtemperaturröntgenbeugung.

Um den Einfluss einzig des Umgebungsdruckes auf die carbothermische Reduktion deutlicher anhand von Experimenten abbilden zu können, müssten diese in völlig sauerstofffreier Atmosphäre erfolgen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Eingebettetes Datenbanksystem für Chemische Thermodynamik. Information unter, [Online]. Available: [www.factsage.com](http://www.factsage.com). [Zugriff am 22 Juni 2016].
- [2] G. Routschka und H. Wuthnow, *Feuerfeste Werkstoffe*, Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2007.
- [3] I. Wilson, „Magnesite - Resources, Processing and Markets,“ *Refractories Worldforum*, 7, pp. 37-42, 2015 [1].
- [4] R. Landy, *Refractories Handbook*, New York, Basel: Schacht, C.A., Marcel Dekker Inc., 2004.
- [5] H. Salmang und H. Scholze, *Keramik*, Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [6] A. O. E. Muan, *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, American Ceramic Society, 1960.
- [7] H. Jansen, *Konzeption und Verifizierung von MgO-C-Erzeugnissen für den industriellen Konverter- und Pfannenbetrieb in der Stahlindustrie*, Habil.-Schrift TU Freiberg, 2007.
- [8] H. Neafe und K. Schulte, „Weiterentwicklung basischer Steinsorten für Gitterwerke von Natronkalkglaswannen,“ *Sprechsaal 107*, pp. 883-892, 1974.
- [9] S. Zhang, N. Marriott und W. Lee, „Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants,“ *Journal of the European Ceramic Society* 21, pp. 1037-1047, 2001.
- [10] A. Yamaguchi, „Affects of Oxygen and Nitrogen Partial Pressure on Stability of Metal, Carbide, Nitride and Oxide in Carbon-Containing Refractories,“ *Taikabutsu Overseas Vol.7 No.1*, 1987.
- [11] M. Bavand-Vandchali, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, H. Rezaie und C. Aneziris, „The influence of in-situ spinell formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories,“ *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007.
- [12] A. Yamaguchi, „Behaviour of SiC and Al added to carbon-containing refractories,“ *Taikabutsu Overseas* 4(3), pp. 14-18, 1984.
- [13] A. Yamaguchi, „Thermochemical Analyses for reaction processes of aluminium and aluminium-compounds in carbon-containing refractories,“ *Taikabutsu Overseas* 7(2), pp. 4-13, 1987.
- [14] P. Brant und B. Rand, „Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: I -Effects on Porosity and Microstructure,“ *Unitecr'91 Congress, Aachen*, pp. 172-174, 1991.
- [15] W. A. B. Lee und S. Zhang, „Complex phase equilibrium in refractories design and use,“ *Journal of the American Ceramic Society* 85 (12), pp. 2911-1918, 2002.
- [16] T. Schemmel und H. Jansen, „Refractories in Steel Ladles - Materials, Design and Wear Rates,“ *Refractories Manual*, pp. 30-32, 2007.
- [17] J. Pötschke und G. Routschka, „The Oxidation of Carbon-Containing Refractories,“ in *7th UNITECR 2001*, Cancun, Mexico, 2001.
- [18] H. Toritani, T. Kawakami, H. Takahashi, I. Tsuchiya und H. Ishi, „Effect of Metallic Additives on the Oxidation-Reduction Reaction of Magnesia-Carbon Brick,“ *Taikabutsu Overseas Vol. 5 No.1*, 1985.
- [19] T. Rymon-Lipinski, „Reaktionen von Metallzusätzen in Magnesia-Kohlenstoffsteinen in

- einem Sauerstoffkonverter,“ *Stahl u.Eisen* 108 Nr. 22, 1988.
- [20] R. Moore, J. Smith, D. Cramer und C. Ramsay, „Reactions Between Magnesia-Graphite-Metal Components of B.O.F.-Type Refractories: Role of Impurities,“ *UNITECR'91 CONGRESS, Aachen*, pp. 165-167, 1991.
- [21] I. Tsuchiya, S. Tanaka und Y. Oguchi, „Effect of metallic additives on the oxidation-reduction reaction in magnesia-carbon bricks under vacuum at elevated temperature,“ *Unitecr'95 Congress Vol.3*, pp. 156-163, 1995.
- [22] M. e. a. Degner, *Stahlfibel*, Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2007.
- [23] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [24] R. Missen, C. Mims und B. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & sons, Inc., 1999.
- [25] K. Tabata, H. Nishio und K. Itoh, „A Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories,“ *Taikabutsu Overseas Vol. 8 No.4*, pp. 3-10, 1987.
- [26] L. Rongti, P. Wei, M. Sano und J. Li, „Kinetics of reduction of magnesia with carbon,“ *Thermochimica Acta* 390, pp. 145-151, 2002.
- [27] R. Fruehan und L. Martonik, „The Rate of Reduction of MgO by Carbon,“ *Metallurgical Transactions*, 7B, pp. 537-542, December 1976.
- [28] L. Rongti, P. Wei und M. Sano, „Kinetics and Mechanisms of Carbothermic Reduction of Magnesia,“ *Metallurgical and Materials Transactions B* 34B, pp. 433-437, August 2003.
- [29] L. Prentice und M. Nagle, „Mechanism and Kinetics of Reduction of Magnesium Oxide with Carbon,“ *Magnesium (Mg) Technology*, January 2009.
- [30] K. Komarek, A. Coucoulas und N. Klinger, „Reactions between Refractory Oxides and Graphite,“ *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 110, Nr. 7, pp. 783-791, 1963.
- [31] M. Baerns, A. Behr, A. G. J. Brehm, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits und A. Renken, *Technische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2013.
- [32] E. Specht, „Kinetik der Abbaureaktionen,“ Technische Universität Clausthal, 1993.
- [33] F. Porz und F. Thümmeler, „Oxidation mechanism of poroussilicon nitride,“ *Journal of Materials Science* 19, pp. 1283-1295, 1984.
- [34] K. Nickel, „Zur Modellierung der Kinetik von Korrosionsprozessen,“ *Fortschrittsberichte der DKG Band 14 [1]*, pp. 7-17, 1999.
- [35] B. Deal und A. Grove, „General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon,“ *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, pp. 3770-3778, 1965.
- [36] M. Thorley und R. Banks, „Kinetics and Mechanism of Oxidation of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide Ceramic,“ *Journal of Thermal Analysis* Vol. 42, pp. 811-822, 1994.
- [37] C. Wagner, „Passivity during the Oxidation of Silicon at elevated Temperatures,“ *Journal of applied physics* 29, pp. 1295-1297, 1958.
- [38] V. Presser und K. Nickel, „Gaskorrosion nicht-oxidischer Werkstoffe am Beispiel von Siliciumcarbid,“ in *s Technische Keramische Werkstoffe*, Ellerau, HvB-Verlag, Erg.-Lfg 2010, p. Kap. 5.4.1.1.
- [39] R. McCauley, *Corrosion of Ceramics*, New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc.,

1995.

- [40] H. D. H. Graham, „Oxidation/vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,“ *J. Am. Cer. Soc.*, 54 (2), pp. 89-93, 1971.
- [41] R. Leonard und R. Herron, „Significance of Oxidation-Reduction Reactions within BOF Refractories,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 55, Nr. 1, pp. 1-5, 1972.
- [42] L. Hong, H. Sohn und M. Sano, „Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique,“ *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Bd. 32, pp. 171-176, 2003.
- [43] D. Rzehak, *Beschleunigte Entkohlung von Stahlschmelzen im Vakuum durch Kombination von Sauerstoff und Metalloxiden*, Dissertation RWTH Aachen University, 2013.
- [44] R. Ding, B. Blanpain, B. Jones und P. Wollants, „Modeling of the Vacuum Oxygen Decarburization Refining,“ *Metallurgical and Materials Transactions B*, Bd. Volume 31B, Feb. 2000.
- [45] P. L. J. Tassot, G. Quenton und B. Bauvois, „Improvement of the Behaviour of the RH-OB Refractories at Sollac Dunkirk and first Use of Chrome-free Refractory Materials,“ in *UNITECR'93 Congress*, Sao Paulo, Brasilien, 1993.
- [46] N. Nameishi, T. Ishibashi, T. Matsumura und H. Adachi, „Progress in Refractories for RH Degassing Vessels in Japan,“ *Taikabutsu Overseas Vol. 1 No. 2*, pp. 20-26, 1981.
- [47] H. Jansen und T. Schemmel, „Thermal Degradation of MgO-C-Bricks“.
- [48] B. Brezny, „Equilibrium Partial Pressure of Mg, SiO, Ca, and CO in Carbon Containing Doloma Refractories,“ *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 529-530, 1976.
- [49] B. Brezny und I. Peretz, „Reactivity of Periclase with Carbon in Magnesia-Graphite Refractories,“ *presented at Unitecr'89*, pp. 369-374, 1989.
- [50] B. Brezny und R. Landy, „Microstructural and Chemical Changes of Pitch Impregnated Magnesite Brick under Reducing Conditions,“ *Trans. J. Br. Ceram. Soc. 71 [6]*, pp. 163-170, 1972.
- [51] K. Matsui und F. Kawano, „Effect of Impurities in Magnesia on Reaction between Magnesia Clinker and Carbon,“ *Taikabutsu Overseas Vol. 14 No. 1*, 1994.
- [52] S. C. Carniglia, „Limitations on Internal Oxidation-Reduction Reactions in BOF Refractories,“ *Ceramic Bulletin Vol. 52, No. 2*, 1973.
- [53] A. Wolfert, C. van Gaans und A. Roovers, „Thermogravimetric Studies of Magnesia-Carbon Reactions,“ in *Unitecr '91*, 1991.
- [54] A. Wolfert, C. van Gaans und A. Roovers, „Thermogravimetric Studies of Magnesia-Carbon Reactions,“ *presented at Unitecr'91*, pp. 256-260, 1991.
- [55] W. Huang, M. Hillert und X. Wang, „Thermodynamic Assessment of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> System,“ *Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 26A*, pp. 2293-2310, September 1995.
- [56] F. Trojer, *Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), 1963.
- [57] [http://produkte.linde-gas.at/datenblatt/argon\\_4.8.pdf](http://produkte.linde-gas.at/datenblatt/argon_4.8.pdf), „Produktdatenblatt,“ 09.12.2015.
- [58] E. Cussler, *Diffusion*, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [59] M. Rossberg, „Experimentelle Ergebnisse über die Primärreaktion bei der Kohlenstoffverbrennung,“ *Zeitschrift für Elektrochemie*, 60 (9-10), pp. 952-956,

November 1956.

# Lebenslauf

Name: Lisa Redecker  
Geburtsdatum / -ort: 13.12.1988 in Koblenz  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Ausbildung

---

10/2012 – 12/2016

### Promotion

*Universität Koblenz-Landau, Koblenz*

- Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
- Bereich: Feuerfest

04/2008 – 05/2012

### Diplom-Studium

*Fachhochschule Koblenz, Höhr-Grenzhausen*

- Werkstofftechnik Glas und Keramik (Dipl.-Ing. (FH))
- Diplomarbeit: „Untersuchung von Einflüssen auf das CO-Bursting im Hinblick auf die Normen ASTM C 288-87 und ISO 12676:2003“

## Berufserfahrung

---

seit 08/2016

### Mitarbeiterin im Technischen Vertrieb

*Refratechnik Steel GmbH, Düsseldorf*

- Vertrieb Feuerfest
- Technische Beratung

10/2012 – 07/2016

### Technische Mitarbeiterin im Bereich Technische Chemie

*Universität Koblenz-Landau, Koblenz*

- Dissertation
- Technische Laborleitung
- Bearbeitung von Forschungsprojekten