

Entwicklung eines Prüfverfahrens und Analyse des
Korrosionsmechanismus von wasserstoffenthaltenden
Atmosphären auf feuerfeste Erzeugnisse

von

Jasper Neese

aus Lahnstein

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Helge Jansen

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Helge Jansen

PD Dr. Carola Winkelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2024

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen einer industriellen Promotion in Kooperation der Universität Koblenz und dem Unternehmen Refratechnik Steel GmbH. Das Promotionsprojekt wurde während meiner Tätigkeit im Bereich Forschung und Entwicklung bei Refratechnik Steel GmbH unter Leitung von Herr Prof. Dr. Helge Jansen und Herr Dr. Thomas Schemmel bearbeitet. Ergänzend dazu leitete und unterstützte mich die Arbeitsgruppe „Technische Chemie und Korrosionswissenschaften“ der Universität Koblenz unter Leitung von Herr Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach und Frau AkadD Dr. Almuth Sax. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützten und diese Promotion ermöglichten.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern.

Herr Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach realisierte den für mich gewinnbringenden Zusammenschluss von Wissenschaft und Industrie. Ich bedanke mich zudem für die gewährte Forschungsfreiheit, für den richtigen Rat zur rechten Zeit und für die umfangreiche Unterstützung meiner Promotion. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Helge Jansen, der mir sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf beruflicher Ebene richtungsweisend zur Seite stand und die Möglichkeit der Promotion im Unternehmen geschaffen hat.

Insbesondere möchte ich mich für die Dynamik und Schaffenskraft der Betreuenden bedanken, die Wege und Chancen geöffnet und mir meine Promotion ermöglicht haben.

Ich bedanke mich zudem bei allen Unterstützenden der Arbeitsgruppe für Technische Chemie, insbesondere bei Frau AkadD Dr. Almuth Sax für ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung und die für mich stets offenen Türen. Ein besonderer Dank gilt auch den Teilnehmenden des Graduiertenkollegs „CerMaProS“, die mir einen spannenden Austausch und ein gewinnbringendes Forschungsnetzwerk boten.

Ein ausdrückliches Dankeschön gilt zudem dem Unternehmen Refratechnik Steel GmbH für die Finanzierung des Projektes. Hervorzuheben sind neben Herr Prof. Dr. Helge Jansen insbesondere Herr Dr. Thomas Schemmel und Herr Bertram Kesselheim. Beide setzten sich für meine beruflichen und wissenschaftlichen Werdegang ein und boten mir im Arbeitsalltag den nötigen Freiraum, um das Promotionsprojekt zu bearbeiten.

Letztlich richte ich meinen besonderen Dank an meine Frau Clara die mir durch ihre bedingungslose Unterstützung stets den nötigen Freiraum geben konnte. Ebenso gilt der Dank meiner Tochter Jula, deren Geburt für eine enorme Motivation gesorgt hat, die Promotion neben dem Berufsalltag voranzutreiben.

Kurzfassung

Die politischen Ziele zur CO₂-Reduzierung in industriellen Prozessen sorgen für einen technologischen Wandel im Bereich der Roheisenerzeugung. Anstelle des Hochofenverfahrens wird Roheisen zukünftig über Direktreduktionsprozesse erzeugt. Diese werden derzeit mit Erdgas betrieben und sollen zur Einhaltung der Klimaziele auf Wasserstoffbetrieb umgestellt werden. In dieser Arbeit wurde der Einfluss von wasserstoffenthaltenden Atmosphären auf derzeit verwendete feuerfeste Werkstoffe aus dem System Al₂O₃-SiO₂ untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Experiment entwickelt, mit dem unter realitätsnahen Prüfbedingungen eine Auslagerung der Feuerfestmaterialien im Labor stattfinden konnte. Unter Berücksichtigung der Atmosphäre, der Temperatur und des Probenmaterials wurden vielseitige praxisnahe Auslagerungsversuche durchgeführt. Durch Anwendung einer umfassenden Analysestrategie konnten an den Materialien relevante Korrosionseffekte in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung beschrieben werden. Die Prüftemperatur lag dabei im Bereich von 716 °C < T < 1150 °C. Zur Untersuchung der Korrosionseffekte wurden physikalische und chemisch-mineralogische Prüfmethoden verwendet. Ergänzend wird die Intensität der Korrosionseffekte basierend auf den verwendeten Gaszusammensetzungen beschrieben. Insbesondere reine Wasserstoffatmosphären führten zu einer starken Gaskorrosion, das Vorliegen von Wasserdampf hemmt die chemischen Reaktionen hingegen. Durch die Mischung von Methan und Wasserstoff kann eine aggressive H₂ / CO-Atmosphäre entstehen, bei der es zur Bildung von festem Kohlenstoff kommen kann. Dieses Phänomen verändert die möglichen Schadensursachen für das Feuerfestmaterial, auch der Kristallisationsdruck von Kohlenstoff kann im Gefüge der Feuerfestkeramiken zum Materialversagen beitragen. Des Weiteren konnte durch Kopplung von bildgebenden Analyseverfahren und Elementbestimmung die Folgen der Korrosionsreaktionen beschrieben werden. Es zeigte sich, dass es im Gegensatz zum Meinungsbild innerhalb des allgemeinen Standes der Technik, nicht zu einer ausschließlichen Abnahme des SiO₂-Gehaltes kam. In den untersuchten, industriellen Materialien liefen mehrere Reaktionen ab, die lokal zum chemischen Angriff auf SiO₂ führten (silikatische Glasphase) und parallel ein Auskristallisieren von Cristobalit bewirkten. Als primäre Korrosionsreaktion im Bereich von 716 °C < T < 1150 °C kann in reiner Wasserstoffatmosphäre der chemische Angriff von Wasserstoff auf die silikatische Glasphase definiert werden. Hinzu wurde die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Temperatur experimentell untersucht und beschrieben. Auf Basis dieser Analysen können Materialeigenschaften definiert werden, die sich für den zukünftigen Einsatz definierter Feuerfestqualitäten innerhalb von Reduktionsprozessen besonders eignen.

Abstract

The political targets for CO₂ reduction in industrial processes are leading to a technological change in the area of pig iron production. In future, pig iron will be produced by using the direct reduction process instead of the blast furnace process. Direct reduction plants are currently operated with natural gas, this is to be replaced by hydrogen in the future in order to meet the climate targets.

Within this work, the influence of hydrogen-containing atmospheres on currently used refractory materials from the Al₂O₃-SiO₂ system was investigated. An experiment was developed to simulate the corrosion of refractory materials in the laboratory under realistic test conditions. Taking into account the atmosphere, the temperature and the sample material, a variety of practical corrosion tests were carried out.

By applying a comprehensive analysis strategy, relevant corrosion effects on the materials were subsequently described as a result of the gas composition. The test temperature was in the range of 716 °C < T < 1150 °C. Physical and chemical-mineralogical tests were used to investigate the corrosion effects. In addition, the intensity of the corrosion effects was evaluated based on the gas compositions used. Pure hydrogen atmospheres in particular led to strong gas corrosion, while the presence of water vapor inhibited the chemical reactions. The mixture of methane and hydrogen can create an aggressive H₂ / CO atmosphere, which also can lead to the formation of solid carbon. This phenomenon changes the possible causes of damage to refractory material; the crystallization pressure of carbon inside the structure of the refractory can also contribute to material failure.

Furthermore, the corrosion reactions could be described by coupling imaging analysis methods and element determination. It was shown that, in contrast to the general opinion in the state of the art, there was not exclusively a decrease in SiO₂-amount. Several reactions took place in the investigated, industrially used materials, which led to the local chemical attack of SiO₂ (silicate glass phase) and caused a parallel crystallization of cristobalite. The chemical attack of hydrogen on the silicate glass phase can be defined as the primary corrosion reaction in the range of 716 °C < T < 1150 °C in a pure hydrogen atmosphere. In addition, the reaction kinetics as a function of temperature were experimentally investigated and described. Based on these analyses, material properties can be defined that are particularly suitable for the future use of defined refractory qualities within reduction processes.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|-----|
| I. | Abbildungsverzeichnis..... | VII |
| II. | Tabellenverzeichnis..... | XI |
| III. | Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis | XII |
| 1 | Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2 | Stand der Wissenschaft und Technik..... | 6 |
| 2.1 | Reduktionsverfahren..... | 7 |
| 2.1.1 | Reduktion im Hochofen | 7 |
| 2.1.2 | Direktreduktion | 9 |
| 2.1.3 | Eingesetzte feuerfeste Werkstoffsysteme | 11 |
| 2.2 | Verwendung von Wasserstoff | 13 |
| 2.2.1 | Wasserstoff als Reduktionsmittel | 13 |
| 2.2.2 | Wasserstoff als Brennstoff..... | 14 |
| 2.3 | Gaskorrosion..... | 15 |
| 2.3.1 | Thermodynamik | 15 |
| 2.3.2 | Kinetik | 16 |
| 2.3.3 | Diffusion..... | 17 |
| 2.4 | Korrosionseffekte zwischen Feuerfestwerkstoffen und wasserstoffenthaltenden Atmosphären | 18 |
| 2.4.1 | Werkstoffe auf Basis SiO_2 | 21 |
| 2.4.2 | Werkstoffe auf Basis Mullit..... | 24 |
| 2.4.3 | Werkstoffe auf Basis Aluminiumoxid | 25 |
| 2.4.4 | Einfluss von Wasserdampf | 26 |
| 2.4.5 | Einfluss von Kohlenstoff..... | 28 |
| 2.5 | Vorhandene Testmöglichkeiten..... | 30 |
| 2.6 | Zusammenfassung | 33 |
| 3 | Experimentelle Durchführung..... | 34 |
| 3.1 | Entwicklung eines Versuchsaufbaus | 34 |
| 3.1.1 | Temperaturbereich und -gradient | 34 |
| 3.1.2 | Geometrie von Reaktor und Probenmaterial | 35 |
| 3.1.3 | Atmosphären, Versuchsdauer und Strömungsgeschwindigkeit..... | 41 |
| 3.1.4 | Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse..... | 43 |
| 3.2 | Materialien..... | 44 |
| 3.2.1 | Ausgangsmaterialien | 44 |
| 3.2.2 | Probenherstellung für Auslagerungsversuche | 45 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.3 | Thermodynamische Simulationsrechnungen..... | 46 |
| 3.4 | Analysemethoden | 47 |
| 3.4.1 | Makroskopisches Erscheinungsbild | 49 |
| 3.4.2 | Physikalische und strukturelle Analyse | 49 |
| 3.4.2.1 | Masseverlust..... | 49 |
| 3.4.2.2 | Porosität, Rohdichte und Kaltdruckfestigkeit | 49 |
| 3.4.3 | Chemische und mineralogische Analyse | 50 |
| 3.4.3.1 | Röntgenfluoreszenzanalyse, Glühverlust, Gesamtkohlenstoff | 50 |
| 3.4.3.2 | Ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse | 51 |
| 3.4.3.3 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 51 |
| 3.4.3.4 | Zonare Röntgenpulverdiffraktometrie..... | 51 |
| 3.4.4 | Mikroskopie..... | 52 |
| 3.4.5 | Rasterelektronenmikroskopie | 52 |
| 4 | Ergebnisse | 53 |
| 4.1 | Thermodynamische Simulationsrechnungen..... | 53 |
| 4.1.1 | Material S44 | 53 |
| 4.1.2 | Material S38 | 55 |
| 4.1.3 | Material S32 | 57 |
| 4.2 | Charakterisierung der makroskopischen und physikalischen Korrosionseffekte..... | 60 |
| 4.2.1 | Makroskopisches Erscheinungsbild | 60 |
| 4.2.2 | Masseverlust | 65 |
| 4.2.3 | Porosität, Rohdichte und Kaltdruckfestigkeit | 67 |
| 4.3 | Charakterisierung der chemischen und mineralogischen Korrosionseffekte .. | 71 |
| 4.3.1 | Röntgenfluoreszenzanalyse und Glühverlust | 71 |
| 4.3.2 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 75 |
| 4.4 | Charakterisierung des Korrosionsmechanismus durch Kopplung von bildgebenden und chemisch/strukturellen Analysen | 78 |
| 4.4.1 | Lichtmikroskopie..... | 78 |
| 4.4.2 | Ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse..... | 84 |
| 4.4.3 | Rasterelektronenmikroskopie | 86 |
| 4.4.4 | Zonare Röntgenpulverdiffraktometrie..... | 92 |
| 5 | Diskussion..... | 94 |
| 5.1 | Entwicklung eines Prüfverfahrens und Analysestrategie zur Charakterisierung der Gaskorrosion | 94 |

| | | |
|-------|---|------|
| 5.2 | Analyse von Korrosionseffekten und Herleitung des Korrosionsmechanismus..... | 97 |
| 5.2.1 | Charakterisierung der Korrosionseffekte | 99 |
| 5.2.2 | Charakterisierung des Korrosionsmechanismus | 103 |
| 5.3 | Geeignete Feuerfeste Systeme | 107 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 109 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 114 |
| | Anhang | XIV |
| | Eidesstattliche Erklärung..... | XXVI |

I. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Globale Emissionen seit 1990, inklusive China, USA und Deutschland [3]..... | 2 |
| Abbildung 2: Kapazitäten der Roheisenerzeugung (2024) nach Ländern und Aggregat [4]..... | 2 |
| Abbildung 3: Aufteilung der Emissionen in Deutschland (2017) nach Industrien [5] | 3 |
| Abbildung 4: Prozessstufen zur Stahlherstellung in Europa inklusive Angabe der CO ₂ -Emissionen der Produktionsrouten pro Tonne Rohstahl [8] | 6 |
| Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Hochofens [14] | 7 |
| Abbildung 6: Midrex-Verfahren zur Direktreduktion von Eisenerz durch Erdgas [22] | 10 |
| Abbildung 7: Zweistoffsystem Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [26] | 11 |
| Abbildung 8: Phasenbestand von Schamottesteinen mit unterschiedlichen Al ₂ O ₃ -Gehalten [29] | 12 |
| Abbildung 9: Energiediagramm chemischer Reaktionen: (a) exotherme Reaktion (b) endotherme Reaktion [43] | 16 |
| Abbildung 10: Ellingham Diagramm zur Darstellung der Stabilitätsbereiche von Oxiden und Metallen [51] | 19 |
| Abbildung 11: FactSage Berechnungen der Stabilitätsbereiche von feuerfesten Oxiden [23]..... | 20 |
| Abbildung 12: Einfluss der Temperatur und des SiO ₂ -Gehalts auf den Masseverlust [53]..... | 21 |
| Abbildung 13: Masseverlust von Quarzglas von 1200 °C < T < 1400 °C und einer Spülrate von 118 cm ³ /s [55]..... | 23 |
| Abbildung 14: Masseverlust in Abhängigkeit der Zeit bei silikatisch gebundenem Isoliermaterial [59] | 23 |
| Abbildung 15: Darstellung des Masseverlust bei T = 1400 °C von Mullit und Quarzglas mit Al ₂ O ₃ -Anteil [56]..... | 24 |
| Abbildung 16: Reaktionen von Mullit und Glasphase bei T = 1350 °C [62] | 25 |
| Abbildung 17: FactSage Berechnungen der Stabilitätsbereiche von feuerfesten Oxiden mit 30 Vol.-% H ₂ O [23] | 26 |
| Abbildung 18: Einfluss von Wasserdampfdosierung auf den Masseverlust durch Wasserstoffkorrosion bei T = 1371 °C [53]..... | 27 |
| Abbildung 19: REM-Aufnahme einer Mullit-Keramik nach Auslagerung in CO-Atmosphäre bei T = 1600 °C und t = 1 h [60]..... | 30 |
| Abbildung 20: Inhomogenes Bild von vier identischen Materialien nach Auslagerung im Muffelofen bei T = 1400 °C für t = 200 h. Die helle Verfärbung variiert stark in Abhängigkeit der Ofenposition | 31 |
| Abbildung 21: Temperaturprofil des verwendeten Röhrenofens in Abhängigkeit der Ofenposition y | 35 |
| Abbildung 22: Klapprohrofen (aufgeklappt) mit innenliegendem Reaktor..... | 36 |
| Abbildung 23: Schematischer Aufbau des Ofens | 36 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 24: Innenansicht des Reaktors von oben, Blick auf die Auflager für die Positionierung der Proben..... | 37 |
| Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Einzelprobe, Ansicht von vorne (links) und Querschnitt (rechts). $d = 36$ mm, $h = 50$ mm mit einem zentrischen Strömungskanal ($d = 8$ mm) und einer Durchführung zur Fixierung ($d = 6$ mm) | 38 |
| Abbildung 26: Schematische Darstellung von drei Proben im isothermen Bereich. Abstandshalter oben und unten sowie Führungsrohr in grau | 38 |
| Abbildung 27: Turm schematisch (links), hergestellter Turm (Mitte) und Zuordnung von Materialien und Bereichen (rechts) | 39 |
| Abbildung 28: Einführung des Probenturms mit Transporthilfe in den ausgebauten Reaktor..... | 40 |
| Abbildung 29: Blick in den Reaktor von unten, Probenturm sitzt auf den Auflagern, ohne dass der Kanal verschlossen wurde | 40 |
| Abbildung 30: Nassbohren der Prüfkörper, nach dem Bohren von Zylinder und Kanal wird der Fixierungskanal gesetzt | 45 |
| Abbildung 31: Draufsicht auf die hergestellte Probe..... | 45 |
| Abbildung 32: Seitenansicht der hergestellten Probe | 46 |
| Abbildung 33: Zerteilung der Zylinder für die Untersuchung nach Prüfschema B..... | 48 |
| Abbildung 34: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H100, Bereich $0 \text{ g} < m < 8 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 54 |
| Abbildung 35: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H70, Bereich $0 \text{ g} < m < 8 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 54 |
| Abbildung 36: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 8 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 55 |
| Abbildung 37: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H100, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 56 |
| Abbildung 38: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H70, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 56 |
| Abbildung 39: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 57 |
| Abbildung 40: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H100, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 58 |
| Abbildung 41: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H70, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 59 |
| Abbildung 42: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt..... | 59 |
| Abbildung 43: Berechnete Gaszusammensetzung H85 in Abhängigkeit der Temperatur..... | 59 |
| Abbildung 44: Farbunterschied bei $T = 1150$ °C von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre..... | 60 |
| Abbildung 45: Farbunterschied im Bereich 961 °C $< T < 1136$ °C von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von unten nach oben | 61 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 46: Farbunterschied im Bereich $716\text{ °C} < T < 961\text{ °C}$ von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von unten nach oben | 61 |
| Abbildung 47: Farbunterschied bei $T = 1150\text{ °C}$ von Material S38 in Abhängigkeit der Atmosphäre..... | 62 |
| Abbildung 48: Farbunterschied bei $T = 1150\text{ °C}$ von Material S32 in Abhängigkeit der Atmosphäre. Beginnende Kohlenstoffausscheidung bei Atmosphäre H85 | 62 |
| Abbildung 49: Farbunterschied im Bereich $903\text{ °C} < T < 1105\text{ °C}$ von Material S32 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von oben nach unten. Keine C-Ausscheidung bei H85 | 63 |
| Abbildung 50: Übersicht der drei Probentürme nach den Auslagerungsversuchen in H100 (links), H70 (Mitte) und H85 (rechts). Proben 1 bis 4 aus S32, Proben 5 bis 7 aus S38 und Proben 8 bis 12 aus S44 (von oben nach unten)..... | 64 |
| Abbildung 51: Masseverlust der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150\text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2 | 65 |
| Abbildung 52: Masseverlust der Proben im Temperaturgradienten, Darstellung über der zugeordneten Temperatur | 66 |
| Abbildung 53: Offene Porosität der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150\text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2 | 68 |
| Abbildung 54: Rohdichte der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150\text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2 | 69 |
| Abbildung 55: Kaltdruckfestigkeit der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150\text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2 | 70 |
| Abbildung 56: SiO_2 -Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur | 72 |
| Abbildung 57: Fe_2O_3 -Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur | 73 |
| Abbildung 58: P_2O_5 -Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur..... | 74 |
| Abbildung 59: Glühverlust der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur | 75 |
| Abbildung 60: Phasenauswertung Vergleich der S44 Referenz und S44I8H100 (exemplarisch) – Zunahme des Cristobalit-Peaks bei $2\theta = 44,7\text{ °}$ (Cri)..... | 77 |
| Abbildung 61: Phasenauswertung Vergleich der S38 Referenz und S38I5H100 (exemplarisch) – Zunahme des Cristobalit-Peaks bei $2\theta = 27,7\text{ °}$ (Cri)..... | 77 |
| Abbildung 62: Phasenauswertung Vergleich der S32 Referenz und S32I2H100– Abnahme des Andalusit Gehaltes (A)..... | 78 |
| Abbildung 63: Lichtmikroskopie $M = 100$, Probe S44 in Abhängigkeit der Atmosphären bei $T = 1150\text{ °C}$, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild | 79 |
| Abbildung 64: Lichtmikroskopie $M = 200$, Probe S44 in Abhängigkeit der Atmosphären bei $T = 1150\text{ °C}$ | 79 |
| Abbildung 65: Lichtmikroskopie $M = 1000$, Detail Korrosion (links) und Bildung Kohlenstoff und helle Schicht (rechts) | 80 |
| Abbildung 66: Lichtmikroskopie $M = 200$, Vergleich S44H100 in Abhängigkeit der Temperatur, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild | 80 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 67: Lichtmikroskopie M = 100, Probe S38 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild | 81 |
| Abbildung 68: Lichtmikroskopie M = 200, Probe S38 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C..... | 81 |
| Abbildung 69: Lichtmikroskopie M = 1000, Detail Korrosion (links) und Bildung Kohlenstoff l = 1,5 mm innerhalb der Probe (rechts)..... | 82 |
| Abbildung 70: Lichtmikroskopie M = 100, Probe S32 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild | 82 |
| Abbildung 71: Lichtmikroskopie M = 200, Probe S32 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C..... | 83 |
| Abbildung 72: Lichtmikroskopie M = 200, Vergleich S32H100 in Abhängigkeit der Temperatur, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild | 83 |
| Abbildung 73: Mapping des Gefüges von Material S44I8H100 mittels μ -RFA | 84 |
| Abbildung 74: Mapping des Gefüges von Material S38I5H100 mittels μ -RFA | 85 |
| Abbildung 75: Mapping des Gefüges von Material S32I2H100 mittels μ -RFA | 85 |
| Abbildung 76: BSE-Aufnahme von S44 Referenz mit M = 450 und M = 1000 (links), Al, Si, K-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge (M = 1000)..... | 86 |
| Abbildung 77: BSE-Aufnahme von S44I8H100 (T = 1150 °C) mit M = 100 und M = 450 (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge (M = 450). Heißseite links im Bild | 87 |
| Abbildung 78: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 oberer Teil (T \approx 800 °C) mit M = 100 und M = 450 (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge (M = 450). Heißseite oben im Bild..... | 89 |
| Abbildung 79: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 unterer Teil (T \approx 750 °C) mit M = 450 und M = 1000 (links), Al, Si-Mapping (rechts), Heißseite oben im Bild | 90 |
| Abbildung 80: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 mittlerer Teil (Schamottekorn) mit M = 1000 und M = 2500 (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Flächenmessungen im Gefüge (M = 1000). Heißseite oben im Bild | 91 |
| Abbildung 81: Arrhenius-Graph zur linearen Darstellung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit der Abnahme von amorpher Glasphase, im Diagramm ist die Geradengleichung (y) und das Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben | 93 |
| Abbildung 82: Darstellung der berechneten Menge an Schmelzphase (SLAGA#1) über dem gemessenen Masseverlust der Proben S44H100, S38H100 und S32H100 | 105 |
| Abbildung 83: Dreistoffsystem Mullit – SiO ₂ – Glas mit aufgetragener Zusammensetzung von S44 in Abhängigkeit der Temperatur | 105 |

II. Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabelle 1: | Die zehn größten Emittenten der deutschen Industrie 2021 und 2022 [7] | 4 |
| Tabelle 2: | Typische Gichtgaszusammensetzung im Hochofen [14]..... | 8 |
| Tabelle 3: | Typische Gaszusammensetzungen im Midrex-Prozess [20] | 10 |
| Tabelle 4: | Vergleich der relevanten Stoffdaten von Wasserstoff und Erdgas [37] | 14 |
| Tabelle 5: | Übersicht der Temperaturbereiche im Ofen..... | 35 |
| Tabelle 6: | Übersicht der Probenformate und der Anzahl je Probenurm..... | 38 |
| Tabelle 7: | Ofenatmosphären bei den durchgeführten Ofenreisen | 41 |
| Tabelle 8: | Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit durch Volumenstrom und Flächenbetrachtung..... | 42 |
| Tabelle 9: | Bestimmung der Reynoldszahl auf Basis von Wasserstoff bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [76]..... | 42 |
| Tabelle 10: | FMEA-Analyse für den entwickelten Versuchsaufbau..... | 44 |
| Tabelle 11: | Rezepturen der untersuchten Modellversätze | 44 |
| Tabelle 12: | Berechnungsgrundlage der Gaszusammensetzung pro m^3 | 47 |
| Tabelle 13: | Probenübersicht nach Material, Atmosphäre, Temperatur und Prüfschema.... | 48 |
| Tabelle 14: | Proben zur Messung der zonaren RBA in Abhängigkeit der Temperatur..... | 52 |
| Tabelle 15: | Übergangsoxide bei der Reduktion von Titanoxid | 55 |
| Tabelle 16: | Übersicht der Porosität der Probenkörper nach der Auslagerung..... | 67 |
| Tabelle 17: | Übersicht der Rohdichte der Probenkörper nach der Auslagerung | 68 |
| Tabelle 18: | Übersicht der Kaltdruckfestigkeit der Probenkörper nach der Auslagerung ... | 70 |
| Tabelle 19: | Zusammensetzung der hellen Verbindung auf dem Kohlenstoff (Probe S44G3BH85) | 84 |
| Tabelle 20: | Ergebnisse der Punktmessungen an Probe S44 Referenz..... | 87 |
| Tabelle 21: | Ergebnisse der Punktmessungen von Probe S44I8H100..... | 88 |
| Tabelle 22: | Ergebnisse der Punktmessungen von Probe S44G3BH100 oberer Teil ($T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$)..... | 88 |
| Tabelle 23: | Ergebnisse der Flächenmessungen von Probe S44G3BH100 mittlerer Teil ... | 91 |
| Tabelle 24: | Temperaturabhängige RBA des Randbereichs der Proben S44H100..... | 92 |
| Tabelle 25: | Phasenübersicht und chemische Zusammensetzung der Oxide nach EDX- Messung..... | 104 |

III. Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

| | |
|------------|---|
| A | Fläche |
| ATM | Atmosphäre |
| b | Breite |
| BF | Blast Furnace |
| BOF | Blast Oxygen Furnace |
| BSE | Back Scattered Electrons |
| °C | Grad Celsius |
| Δc | Konzentrationsgefälle |
| CCS | Carbon Capture and Storage |
| CCU | Carbon Capture and Usage |
| CDA | Carbon Direct Avoidance |
| CDRI | Cold DRI |
| d | Durchmesser |
| D | Binärer Diffusionskoeffizient |
| DRI | Direkt Reduced Iron |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| EAF | Electric Arc Furnace |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray |
| ϕ | Porosität |
| FMEA | Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse |
| G | Gibbs Energie |
| H | Enthalpie |
| h | Höhe |
| η | dynamische Viskosität |
| HBI | Hot Briquetted Iron |
| HDRI | Hot DRI |
| j_D | Diffusionsstromdichte |
| K | Kelvin |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| k_0 | Präexponentieller Faktor der Reaktion |
| KDF | Kaltdruckfestigkeit |

| | |
|-------------|---|
| l | Länge |
| μ -RFA | ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse |
| n | Anzahl der potenziellen Reaktionsteilnehmer |
| M | Vergrößerung |
| Ma. | Masse |
| M_A | Masseverlust |
| ω | Strömungsgeschwindigkeit |
| OSBF | Open Slag Bath Furnace |
| p | Druck |
| Q | Volumenstrom |
| ρ | Dichte |
| R | Universelle Gaskonstante |
| R^2 | Bestimmtheitsmaß |
| r | Radius |
| RBA | Röntgenbeugungsanalyse |
| Re | Reynolds-Zahl |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| RPS | Risikoprioritätszahl |
| σ | Festigkeit |
| S | Entropie |
| SAF | Submerged Arc Furnace |
| SCU | Smart Carbon Usage |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| U | Innere Energie |
| UN | United Nations |
| \tilde{v} | mittlere Reaktionsgeschwindigkeit |
| v | momentane Reaktionsgeschwindigkeit |
| V / Vol. | Volumen |

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Rahmen der UN-Klimakonferenz 2015 in Paris einigten sich 197 Staaten auf ein globales Klimaschutzabkommen. In diesem Abkommen wird erstmals nicht zwischen Industrie-, Schwellen- und Entwicklungsländern unterschieden - die Klimaschutzanstrengungen sollen alle Staaten gemeinsam begehren. Das Abkommen von Paris [1] umfasst die folgenden drei Ziele:

1. Begrenzung der Erderwärmung im Vergleich auf das vorindustrielle Zeitalter von „deutlich unter“ zwei Grad Celsius, mit Anstrengungen für eine Beschränkung auf 1,5 Grad Celsius.
2. Die Fähigkeit zur Anpassung an den Klimawandel soll gestärkt werden und wird neben der Minderung der Treibhausgasemissionen als gleichberechtigtes Ziel etabliert.
3. Es sollen Finanzmittelflüsse mit den Klimazielen in Einklang gebracht werden.

Spätestens seit diesem Abkommen ist die öffentliche Debatte um Klimaschutz und Kohlenstoffdioxid (CO₂) Reduzierung im industriellen Kontext allgegenwärtig. Doch neu ist dieses Thema nicht, bereits im Jahre 1972 hat der „Club of Rome“ in seinem Buch „Die Grenzen des Wachstums“ [2] wie folgt zusammengefasst:

„Wenn die gegenwärtige Zunahme der Weltbevölkerung, der Industrialisierung, der Umweltverschmutzung, der Nahrungsmittelproduktion und der Ausbeutung von natürlichen Rohstoffen unverändert anhält, werden die absoluten Wachstumsgrenzen auf der Erde im Laufe der nächsten hundert Jahre erreicht.“

In konkreten Zahlen lässt sich die Zunahme der Emissionen sowohl global als auch länderbezogen darstellen. In Abbildung 1 sind die CO₂ Emissionen seit 1990 dargestellt [3]. Es zeigt sich deutlich der Anstieg von globalen und von chinesischen Emissionen, im Vergleich dazu verlaufen die Emissionen von USA und Deutschland vergleichsweise stetig. Dennoch wird ersichtlich, dass die großen Industrie- und Schwellenländer in diesem Kontext den größten Anteil tragen. Ergänzend wird der Zusammenhang zur Stahlindustrie deutlich, wenn exemplarisch die Kapazitäten der Roheisenerzeugung der jeweiligen Länder herangezogen werden (Stand 2024) [4]. Die Abbildung 2 zeigt die landesabhängige Kapazitätsverteilung,

aufgeteilt nach den verwendeten Reduktionsaggregaten Hochofen (BF) oder Direktreduktion (DRI).

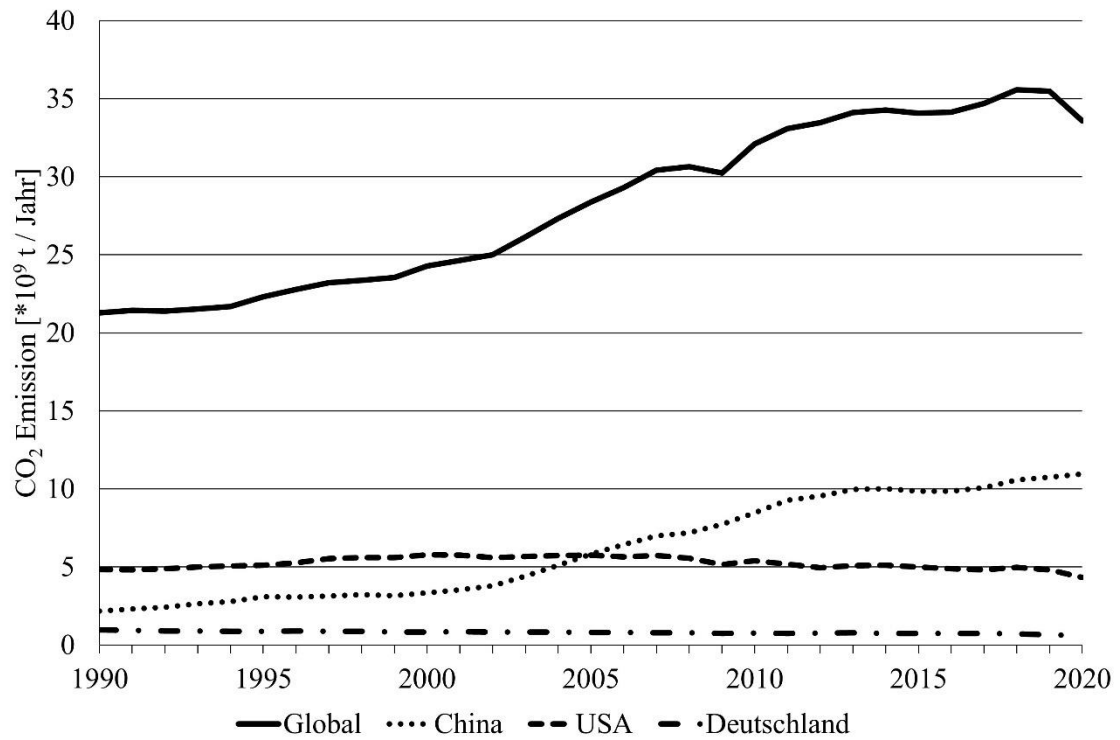


Abbildung 1: Globale Emissionen seit 1990, inklusive China, USA und Deutschland [3]

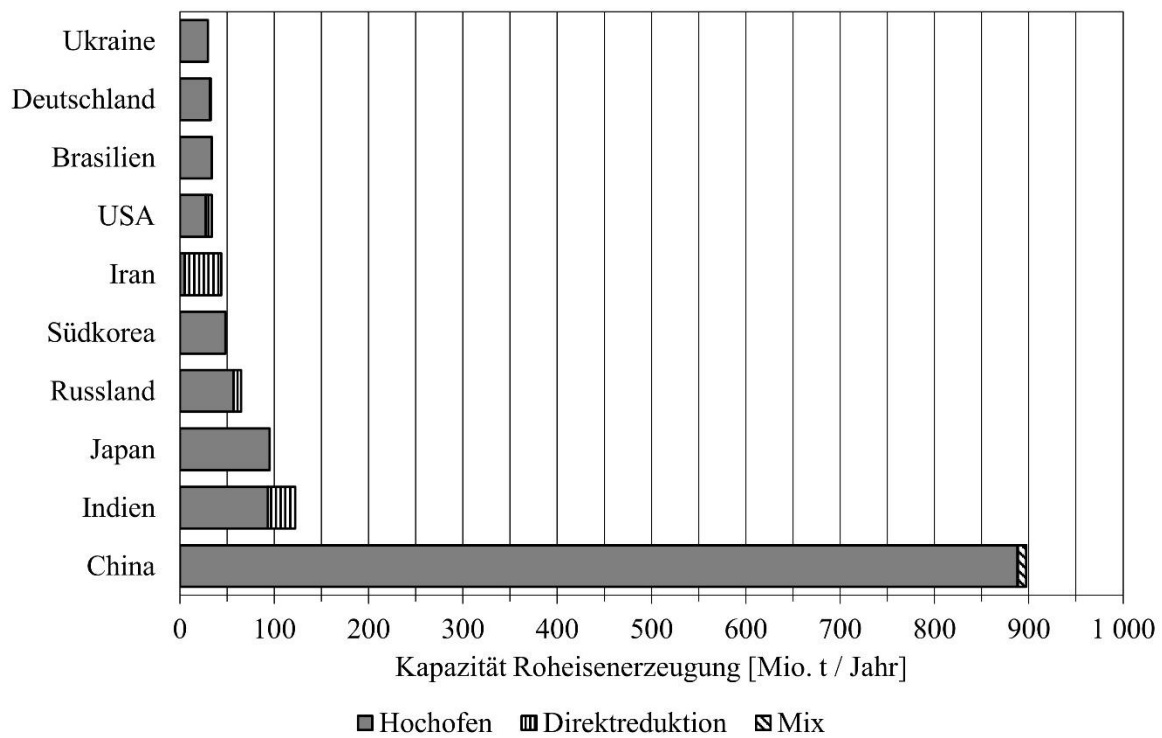


Abbildung 2: Kapazitäten der Roheisenerzeugung (2024) nach Ländern und Aggregat [4]

Der Anteil von Deutschland ist bezogen auf die Kapazität der Roheisenerzeugung deutlich größer als bei den globalen Emissionen in Abbildung 1. Bei den betrachteten Industrieländern muss neben der Emissionsmenge ebenfalls die Einwohnerzahl und die Landesgröße berücksichtigt werden. Nach Abbildung 1 hat Deutschland für das Jahr 2017 einen Anteil von 2,11 % an den globalen Emissionen [3]. Innerhalb Deutschlands haben sich im Jahr 2017 die Emissionen, wie in der folgenden Abbildung 3 gezeigt, aufgeteilt [5].

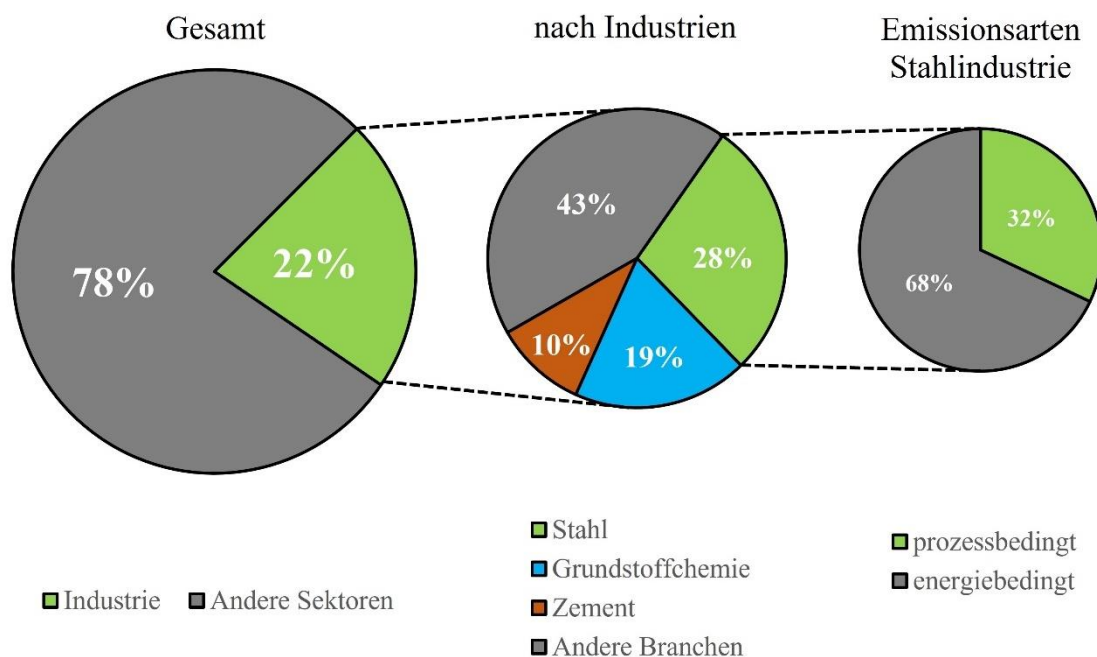


Abbildung 3: Aufteilung der Emissionen in Deutschland (2017) nach Industrien [5]

So gesehen lag der Anteil der deutschen Stahl- und Roheisenindustrie an den globalen Emissionen 2017 bei 0,13 %. Der Einfluss der Prozessemissionen, wie zum Beispiel dem Reduktionsprozess, lag damit bei 0,04 %, bezogen auf die globalen Emissionen 2017.

Dennoch stellt Deutschland den Klimaschutz in den gesellschaftspolitischen und industriellen Fokus. In Relation zur Landesgröße und zur Einwohnerzahl wird der Einfluss der deutschen Industrie ersichtlich. Der durchschnittliche weltweite Pro-Kopf-Ausstoß (bezogen auf CO₂ Emissionen) betrug im Jahr 2021 4,8 t/Jahr. In China lag der Pro-Kopf-Ausstoß bei 7,7 t/Jahr, in Deutschland bei 9,7 t/Jahr [6]. Dass die Emissionen in Deutschland direkt mit der Stahlindustrie zusammenhängen, zeigt sich bei Betrachtung der zehn größten CO₂-Einzelemittenten der deutschen Industrie aus 2021 und 2022 [7].

Berücksichtigt wurden alle energieintensiven Industrien in Deutschland, neben dem Sektor Stahl und Eisen auch Zement, Kalk, Chemie und Raffinerien. In Tabelle 1 sind die zehn größten Einzelemittenten aufgeführt, die ausnahmslos der deutschen Stahl- und Roheisenindustrie

zuzuordnen sind. Erst auf Platz 14 liegt das erste Unternehmen, aus einem anderen Industriebereich (Rheinkalk – Wülfrath). In Relation zu Abbildung 3 erscheinen diese Werte hoch, da die Stahlindustrie hier mit einem Anteil an deutschen Emissionen von 28 % angegeben wird. Dennoch muss hier zwischen Gesamtemissionen einer Industrie und größten Einzelemittenten unterschieden werden. Bezugnehmend auf die Einzelemittenten ist der Einfluss der Eisen- und Stahlindustrie demnach enorm und der Handlungsbedarf groß.

Tabelle 1: Die zehn größten Emittenten der deutschen Industrie 2021 und 2022 [7]

| | Unternehmen | Anlage | Stadt | Art | Emissionen [Mio. t CO ₂] | |
|----|------------------------------|----------------------------------|------------|-----|---|------|
| | | | | | 2021 | 2022 |
| 1 | thyssenkrupp Steel Europe | Integriertes Hüttenwerk Duisburg | Duisburg | 24 | 7,8 | 7,9 |
| 2 | Hüttenwerke Krupp Mannesmann | Glocke Duisburg | Duisburg | 24 | 4,9 | 4,2 |
| 3 | ROGESA Saar | Roheisenerzeugung Dillingen | Dillingen | 24 | 4,3 | 4,0 |
| 4 | Salzgitter Flachstahl | Glocke Salzgitter | Salzgitter | 24 | 3,7 | 3,7 |
| 5 | Salzgitter Flachstahl | Kraftwerk Hallendorf | Salzgitter | 20 | 3,6 | 3,6 |
| 6 | Hüttenwerke Krupp Mannesmann | Kraftwerk Huckingen | Duisburg | 20 | 3,2 | 2,9 |
| 7 | ArcelorMittal Bremen | Block 4 Bremen | Bremen | 20 | 2,5 | 2,5 |
| 8 | thyssenkrupp Steel Europe | Dampfkesselanlage Hamborn | Duisburg | 20 | 3,1 | 2,5 |
| 9 | ArcelorMittal Bremen | Einheitliche Anlage Bremen | Bremen | 24 | 2,3 | 2,1 |
| 10 | thyssenkrupp Steel Europe | Kraftwerk Hamborn Block 5 | Duisburg | 20 | 2,4 | 2,4 |

*Art 24: Produktion von Roheisen oder Stahl; Art 20: Verbrennung von Brennstoffen

Um die politischen Ziele des Pariser Abkommens zu erreichen, wird in zwei technologische Strategien unterschieden:

1. Smart Carbon Usage (SCU)
2. Carbon Direct Avoidance (CDA)

Unter SCU versteht sich ein Aufrechterhalten der heutigen Prozesse mit dem Einsatz von Kohlenstoffträgern (z.B. Hochofenroute), jedoch mit einer Kopplung dieser Prozesse mit sogenannten „end-of-pipe“-Technologien wie Carbon Capture and Storage (CCS) und Carbon Capture and Usage/Utilization (CCU) [8]. Die Bildung von CO₂ wird demnach nicht vermieden, stattdessen liegt der Fokus auf einer Nutzung der kohlenstoffhaltenden Abgase oder Prozessstoffe. Bei CCS findet eine Speicherung des Kohlenstoffs statt, beim CCU wird der entstehende Kohlenstoff als Rohstoff für beispielsweise die chemische Industrie genutzt [9].

Die Route der kompletten Vermeidung von fossilen Brennstoffen oder Reduktionsmitteln ist unter CDA zusammengefasst. Hierzu zählen die verschiedenen Direktreduktionsprozesse, die technologisch durch Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel eine CO₂-freie Reduktion des Eisenerzes erreichen können [10]. Im Detail wird auf diese Prozesse in Absatz 2.1.2 eingegangen.

Insgesamt zeigt sich ein deutlicher Trend zur Umstellung der Roheisen- und Stahlindustrie auf Prozesse, die mit Wasserstoff als Brennstoff oder Reduktionsmittel betrieben werden. Insbesondere der Hochofen wird unter diesen Voraussetzungen keine Zukunft in Mitteleuropa haben. Auch wenn beispielsweise Direktreduktionsprozesse bereits in der industriellen Praxis existieren, ist Stand heute nicht bekannt, wie das Verhalten von Atmosphären mit einem sehr hohen Wasserstoffanteil (H₂) auf alle Prozessstoffe sein wird. Die starke Reduktionsneigung des Wasserstoffs beeinflusst die feuerfeste Auskleidung ebenso wie das zu reduzierende Erz. Es findet eine Umstellung der metallurgischen Prozesse in rasantem Tempo statt, ohne die Auswirkungen auf die Auskleidungen der Aggregate bei sehr hohen H₂-Konzentrationen zu kennen. Daraus ergibt sich die Zielsetzung für diese Arbeit, die sich detailliert mit dem Verhalten von industriell relevanten feuerfesten Systemen unter dem Einfluss von Temperatur und Wasserstoffatmosphären auseinandersetzt.

Neben der Entwicklung eines praxistauglichen und belastbaren Versuchsaufbaus, soll an aussagekräftigen Probekörperformaten der Korrosionsmechanismus und dessen Effekte auf industrielle Feuerfestsysteme beschrieben werden. Im Fokus steht dabei nicht nur die Beschreibung von Korrosionseffekten, sondern die Erarbeitung eines Verständnisses über die dominierenden Korrosionsreaktionen. Auf Basis dieser Versuche im industriell relevanten Temperaturbereich zwischen $700\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ soll eine zuverlässige Aussage zum Korrosionsmechanismus getroffen werden.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Zur Herstellung von Stahl existieren verschiedene Verfahrensabläufe, wobei grundsätzlich zwischen der primären Route und der sekundären Route unterschieden wird. Bei der Primärerzeugung wird Roheisen aus dem Rohstoff Eisenerz gewonnen und zu Stahl weiterverarbeitet. Bei der sekundären Route wird hauptsächlich Stahlschrott als Rohstoff zur Herstellung von neuem Stahl verwendet [11].

Bei der primären Roheisenerzeugung werden hauptsächlich die Hochofenroute und die Direktreduktionsroute verwendet. Im Folgenden wird die Hochofenroute näher betrachtet, da diese den höchsten CO₂-Ausstoß verursacht und somit das größte Einsparpotential bietet [8]. Basierend auf der Auswertung der globalen Kapazitäten der Roheisenerzeugung aus 2024 ist der Anteil des Hochofenprozesses bei > 90 % [4]. In Abbildung 4 sind die industriell verwendeten Routen zur Stahlherstellung und deren CO₂-Emissionen aufgezeigt. Neben den energiebedingten Emissionen (Erhitzung und Strom) werden die hohen prozessbedingten Emissionen bei der Hochofenroute im Vergleich zur sekundären Elektrolichtbogenofen (EAF)-Route deutlich.

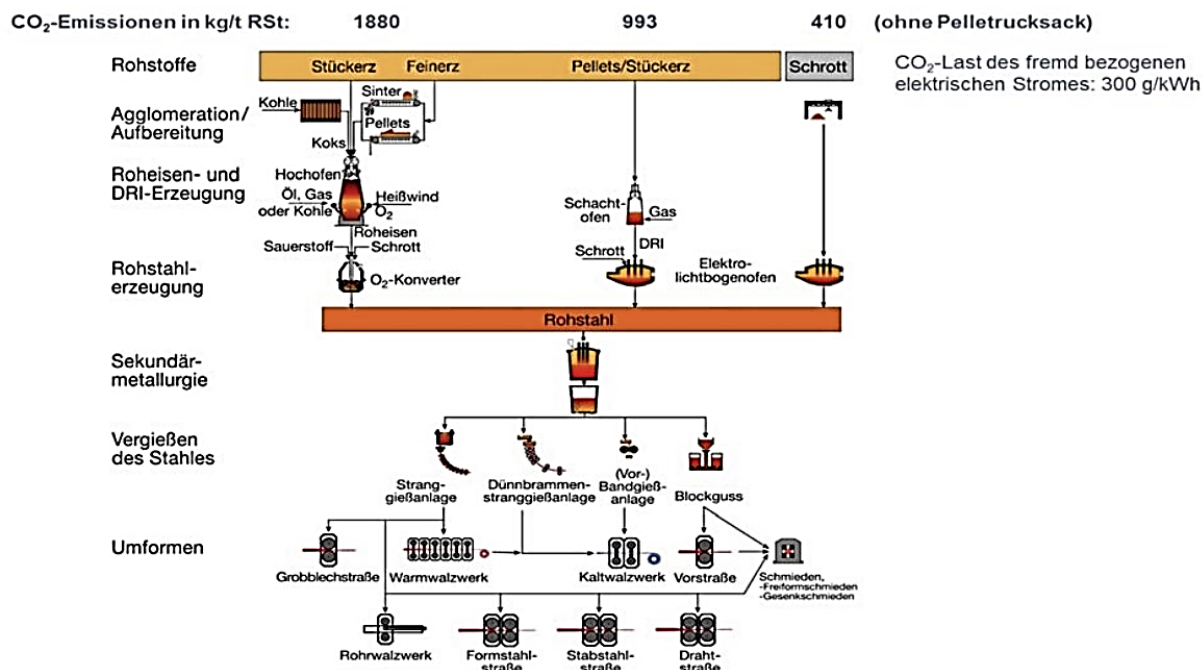


Abbildung 4: Prozessstufen zur Stahlherstellung in Europa inklusive Angabe der CO₂-Emissionen der Produktionsrouten pro Tonne Rohstahl [8]

2.1 Reduktionsverfahren

Die Grundlage bei der primären Erzeugung von Eisen und Stahl ist die Erzreduktion. Vereinfacht kann der Reaktionsumsatz in Abhängigkeit des Reduktionsmittels wie in den Formeln (1) und (2) dargestellt werden [12]. Die unterschiedlichen Reduktionsaggregate werden in den folgenden Absätzen beschrieben.



2.1.1 Reduktion im Hochofen

Der Hochofenprozess ist ein Verfahren zur Verhüttung von Eisenerzen, mit dem Ziel, flüssiges Roheisen zu erzeugen. Als Ausgangsstoffe kommen Möllerung und Koks zum Einsatz. Der Möller enthält oxidisches Eisenerz (stückig oder pelletiertes Feinerz) und Zusatzmittel, welche die im Erz vorhandenen Verunreinigungen (Gangart) und die Aschereste der Brennstoffe in eine niedrigschmelzende Schlacke überführen sollen [13]. Dabei entscheidet die mineralogische Zusammensetzung der Gangart, ob saure oder basische Zuschläge zum Einsatz kommen. Das können sein: Kalk, Dolomit, und Flussspat (basische Gangarten) oder Quarzsand, Tonschiefer und kieselsäurehaltige Mineralien (saure Gangarten). Der Koks dient als Reduktionsmittel, Brennstoff und Aufkohlungszusatz. Außerdem sorgt die hohe Festigkeit des Kokses für einen physikalisch stabilen Aufbau des Besatzes im Hochofen, der durch die hohe Porosität für das Reduktionsgas gut durchströmbar ist. Der schematische Aufbau eines Hochofens ist in Abbildung 5 gezeigt [14].

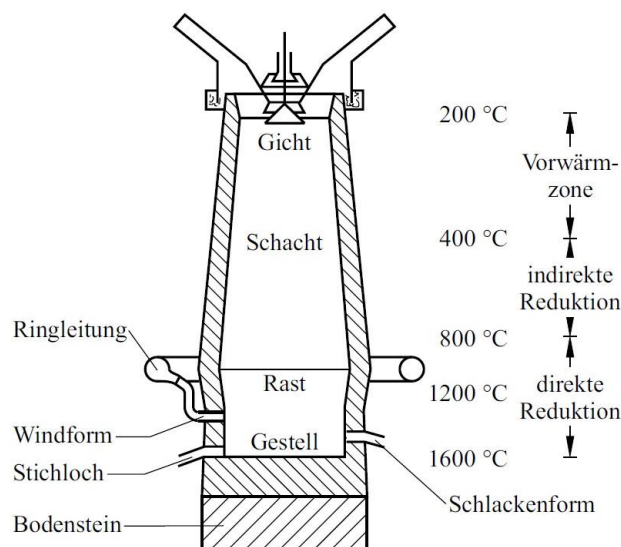


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Hochofens [14]

Im Hochofenprozess finden zahlreiche Flüssig-, Gas- und Festphasenreaktionen statt. In den Formeln (3) bis (6) sind die relevanten Reaktionsabläufe in der Reduktionszone dargestellt. Die Formeln (3) bis (5) beschreiben die Abläufe der indirekten Reduktion durch Kohlenmonoxid, die exotherm ablaufen. Die Formel (6) beschreibt die direkte Reduktion durch Kohlenstoff. Diese Reaktion verläuft endotherm.



Der Koks dient nicht nur als Kohlenstoffquelle und Stützaggregat, sondern durch die exotherme Reaktion liefert er zusätzlich zur Einblaskohle ebenfalls Wärme für den Prozess. Zusätzlich wird das entstehende Roheisen aufgekokht, was die Schmelztemperatur herabsetzt. Als Reaktionsprodukt entsteht in diesem Verfahren prozessbedingt neben Roheisen unter anderem CO_2 [14].

Im Hochofenprozess entsteht ein flüssiges Endprodukt, denn in der Schmelz- und Verbrennungszone werden Temperaturen von $1400 < T < 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht [13]. Der Heißwind wird mit bis zu $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ eingeblasen, die restliche Wärme bildet sich durch die exothermen Reaktionen im Schacht. Von der Windform ausgehend sinkt die Prozesstemperatur nach oben ab, bis das sogenannte Gichtgas nach der Vorwärmzone eine Resttemperatur von $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist. Die typische Zusammensetzung der Gichtgase ist wie in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Typische Gichtgaszusammensetzung im Hochofen [14]

| Gas | Anteil [%] |
|---------------|------------|
| CO_2 | 8 - 10 |
| CO | 25 - 30 |
| H_2 | 1 - 4 |
| N_2 | 55 - 60 |

Die Hochofentechnologie wird seit Jahrzehnten weiterentwickelt, dennoch ist selbst bei optimalen Prozessbedingungen mit einer CO_2 -Emission von 1450 kg CO_2 pro Tonne Roheisen zu rechnen [15]. In integrierten Stahlwerken sind die Energieströme weitestgehend optimiert, so werden Gase aus Kokerei und Hochofen reformiert und weiterverwendet [16]. Außerdem wird die entstehende Schlacke an die Zementindustrie veräußert. Dadurch konnten in diesem

Industriezweig im Jahr 2022 CO₂-Einsparungen von bis zu fünf Millionen Tonnen realisiert werden, da auf 14 Millionen Tonnen Naturgestein (CaCO₃) verzichtet werden konnte [17].

Trotz der effizienten Nutzung von Wärme und Prozessstoffen, kann mit der Hochofentechnologie keine komplette Vermeidung von CO₂-Emissionen erreicht werden. Da der Koks viele prozessbedingte Aufgaben besitzt, kann auf diesen nicht komplett verzichtet werden. Bei der Verwendung von Wasserstoff statt Einblaskohle muss mehr Energie zugeführt werden, um die minimale benötigte Flammentemperatur in der Wirbelzone aufrecht zu erhalten. Ansonsten kommt der Reduktionsprozess zum Erliegen. Diverse Berechnungen und Untersuchungen haben gezeigt, dass aktuell nur ein geringer Anteil der Einblaskohle sinnvoll durch Wasserstoff ersetzt werden kann. Die realistische Reduktion der CO₂-Emission kann damit bis zu 15 % betragen [18].

2.1.2 Direktreduktion

Der Direktreduktionsprozess findet analog zum Hochofenprozess ebenfalls im Schachtofen statt, mit dem Unterschied, dass sich die Prozesstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Eisens befindet [19]. Das reduzierte Produkt aus der Direktreduktion heißt Eisenschwamm. Dieses kann heiß (HDRI) oder kalt weiterverarbeitet (CDRI) oder im heißen Zustand brikettiert werden (HBI). Als Ausgangsstoff kommt neben dem Eisenerz das Reduktionsgas zum Einsatz. Da der durchströmbare Aufbau der Schüttung notwendig ist, kann nur mit groben oder pelletierten Erzen gearbeitet werden. Außerdem kann die Gangart während dem Reduktionsprozess nicht in eine Schlacke überführt werden. Daher werden, in Abhängigkeit der nachgeschalteten Prozesse, nur vergleichsweise reine Eisenerze verwendet.

Stand der Technik sind Direktreduktionsanlagen der Hersteller Midrex und Tenova, wobei die Midrex-Anlagen bisher (Stand 2024) einen Marktanteil für die Herstellung von etwa 80 % des in Schachtföfen reduzierten Eisens ausmachen [20]. Der grundsätzliche Reaktionsablauf der beiden Anbieter ist vergleichbar, mit dem Unterschied, dass im „ENERGIRON“ Prozess (Tenova) ohne Reformator und mit höherem Überdruck ($6 \text{ bar} < p < 8 \text{ bar}$) gearbeitet wird [21]. In Abbildung 6 ist der schematische Prozessablauf einer Midrex-Direktreduktionsanlage gezeigt. Diese besitzt einen Reformier, in dem aus Erdgas die Reduktionsgase H₂ und CO gecrackt werden. Im Reaktor herrscht ein Druck von $p = 2,5 \text{ bar}$ [22]. Außerdem wird in diesem Reformier das entstehende Abgas aus dem Reduktionsreaktor erneut reformiert, um die CO₂-Emissionen zu verringern.

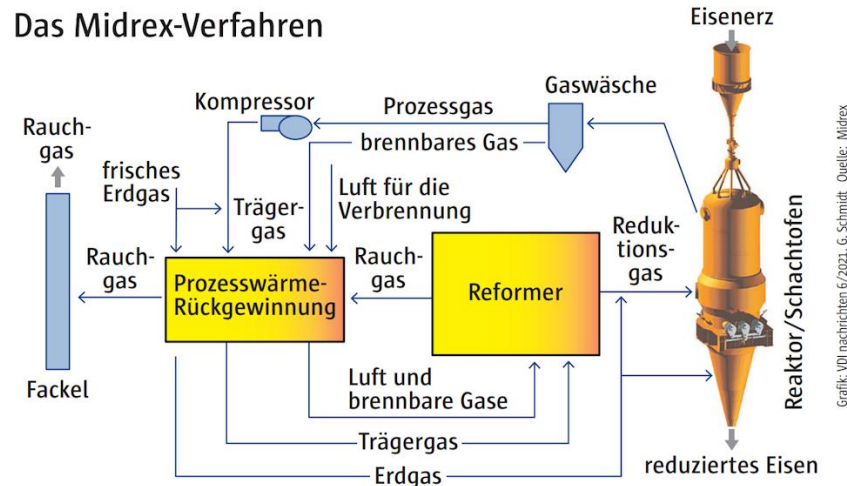
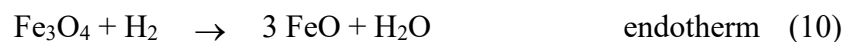
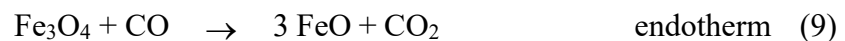
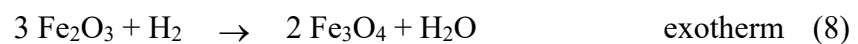
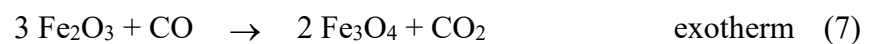


Abbildung 6: Midrex-Verfahren zur Direktreduktion von Eisenerz durch Erdgas [22]

Die Reduktion des eingesetzten Eisenerzes findet nach den Reaktionen in den Formeln (7) bis (12) statt.



Die Temperaturen beim Reduktionsprozess sind im Vergleich zum Hochofenprozess niedrig und liegen je nach Bereich und Technologie bei $700 \text{ °C} < T < 1100 \text{ °C}$ [23] [24]. Im Reaktor bildet sich eine CO- und H₂-reiche Atmosphäre, wie exemplarisch in Tabelle 3 gezeigt wird.

Tabelle 3: Typische Gaszusammensetzungen im Midrex-Prozess [20]

| Gas [Vol.-%] | Inlet | Outlet |
|------------------|-------|--------|
| H ₂ | 35 | 55 |
| CO | 19 | 35 |
| CO ₂ | 15 | 2 |
| H ₂ O | 13 | 6 |
| CH ₄ | 17 | 1 |
| N ₂ | 1 | 1 |
| T [°C] | 580 | 980 |

Zum Aufschmelzen des produzierten Eisenschwamms ist ein zusätzlicher Schmelzprozess notwendig, wobei eine Stahlerzeugung im Konverter, Lichtbogen- oder Pfannenofen stattfinden kann. Als Aggregate kommen der EAF oder ähnliche elektrische Schmelzprozesse zum Einsatz („Open slag bath furnace“ - OSBF oder „Submerged arc furnace“ - SAF). Bei der Betrachtung der Prozessemissionen müssen diese im Vergleich zur BF-BOF Route mitberücksichtigt werden. Für die erdgasbasierte Herstellung von Eisenschwamm und der Einschmelzung im EAF ergeben sich CO₂-Emissionen von 1098 kg pro Tonne Roheisen. Bei gleichen Annahmen der Emissionswerte der eingesetzten Rohstoffe werden beim Hochofenprozess 1921 kg pro Tonne Roheisen freigesetzt [25]. Zur weiteren Reduktion der Emissionen kann das verwendete Erdgas schrittweise durch Wasserstoff ersetzt werden. Entscheidend dafür ist die Verfügbarkeit von CO₂-frei produziertem Strom, um Wasserstoff über das Elektrolyseverfahren herzustellen („grüner Wasserstoff“) und die nötige Energie zum Aufschmelzen im Elektroofen zu erzeugen. In diesem Fall können die CO₂-Emissionen des DRI-EAF Verfahrens auf 201 kg pro Tonne Roheisen gesenkt werden [8].

2.1.3 Eingesetzte feuerfeste Werkstoffsysteme

In den vorgestellten Reduktionsprozessen kommen technologiebedingt feuerfeste Werkstoffe zum Einsatz. Ein besonderer Fokus liegt in beiden DRI-Anwendungen auf Werkstoffen aus dem Zweistoffsystem Al₂O₃-SiO₂ (vgl. Abbildung 7). Ausgehend von Cristobalit (SiO₂) und Korund (Al₂O₃) ist Mullit der industriell wichtigste Mischkristall in diesem System. Die Zusammensetzung des Mullit kann zwischen 72 Ma.-% < Al₂O₃ < 78 Ma.-% betragen mit den daraus resultierenden Grenzformeln 3 Al₂O₃ · 2 SiO₂ und 2 Al₂O₃ · SiO₂.

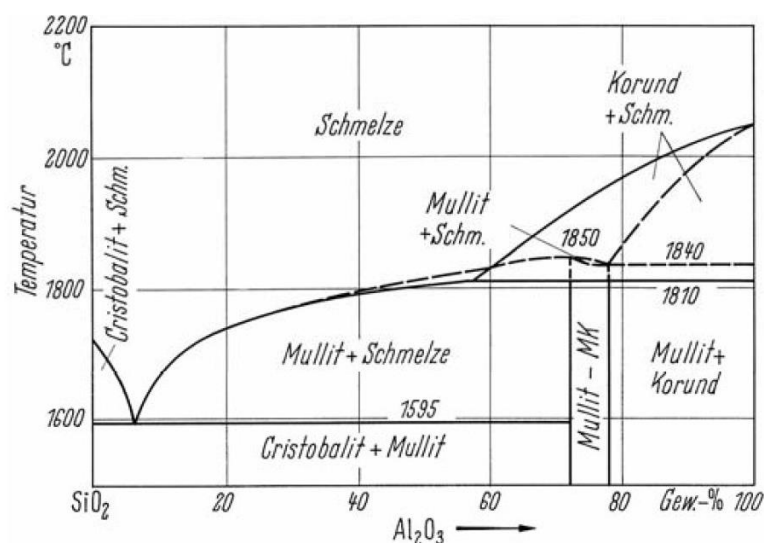


Abbildung 7: Zweistoffsystem Al₂O₃-SiO₂ [26]

Typischerweise tritt Mullit von seinem Kristall-Habitus her nadelförmig auf, was durch das Auftreten einer Schmelzphase bei der Kristallisation begünstigt wird [27]. Als natürliche Rohstoffe für die Mullit-Bildung können Silimanit, Andalusit und Kyanit eingesetzt werden (Al_2SiO_5). Beim Erhitzen auf $1300\text{ °C} < T < 1500\text{ °C}$ wandeln sie sich ohne weitere Reaktionspartner in Mullit um. Der Mullitkristall baut leicht Fremdoxide in seine kristallographische Gitterstruktur ein, die dadurch die Eigenschaften wie Gitterkonstanten, Lichtbrechung und Dichte verändern [28].

In der praktischen Anwendung nach bestehenden Herstellerspezifikation liegt der Fokus beim Einsatz von Feuerfestzustellungen in DRI-Prozessen auf Schamotte- und aluminareichen Steinen. Diese Erzeugnisse können aus unterschiedlichen Rohstoffen bestehen und reagieren bei ihrem keramischen Herstellungsbrand in der Regel zu Mischungen aus Mullit, Cristobalit und Glasphase (vgl. Abbildung 8) [29]. Als Bindemittel wird häufig feuerfester Ton verwendet. Dieser hat einen Al_2O_3 -Gehalt von 20 Ma.-% bis 45 Ma.-%, enthält Verunreinigungen wie Eisen und Alkalien und reagiert beim Brennen zu den vorgenannten Bestandteilen. Aus gebranntem Ton werden ebenfalls Schamotterohstoffe hergestellt, die typischerweise als Körnung in keramischen Versätzen eingesetzt werden. Die Verunreinigungen wie Alkali-, Erdalkalioxide und Eisenoxid wirken beim Brennen als Flussmittel, weshalb sich vermehrt Schmelzphase bildet, die beim Abkühlen glasig erstarrt. Daher sind in diesen Systemen erhebliche Mengen Glasphase zu erwarten [30].

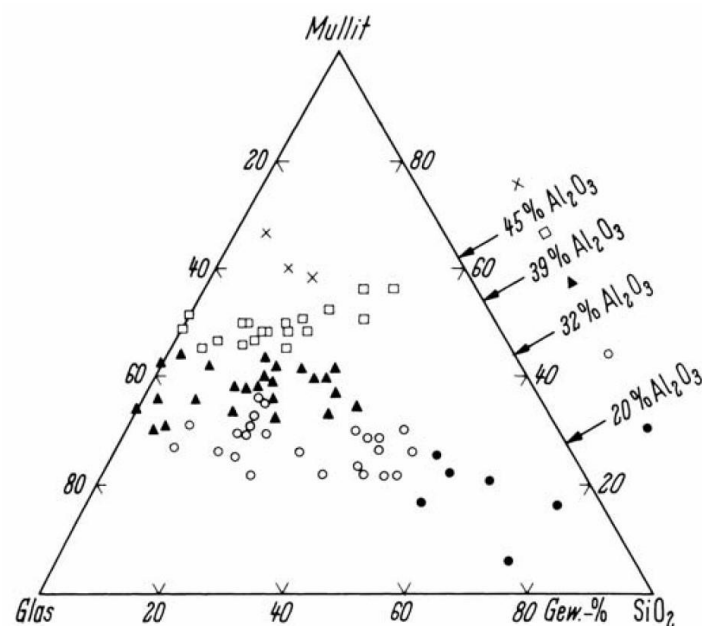


Abbildung 8: Phasenbestand von Schamottesteinen mit unterschiedlichen Al_2O_3 -Gehalten [29]

Neben den bereits genannten Rohstoffen Silimanit, Andalusit und Kyanit können auch Quarz oder Korund zugegeben werden, um die Eigenschaften zu beeinflussen [31]. Insbesondere der Anteil an Glasphase entscheidet maßgeblich über die thermomechanischen und thermochemischen Eigenschaften.

2.2 Verwendung von Wasserstoff

Obwohl etwa 92 % der Materie des Weltalls aus Wasserstoff bestehen, ist es in der Erdatmosphäre als Gas nur in Spuren vorhanden. Überwiegend tritt Wasserstoff als Komponente von Wasser oder Kohlenwasserstoffen auf. Man unterscheidet die folgenden drei Verfahren, um Wasserstoff herzustellen [32]:

1. Steamreforming-Prozess: Katalytische Umsetzung von Wasserdampf mit im Erdgas enthaltenen niedrigen Kohlenwasserstoffen bei $T = 800 \text{ °C}$ und $p = 30 \text{ bar}$
2. Kohlevergasung: Reduktion von Wasser durch Kohle bei $T = 1200 \text{ °C}$
3. Elektrolyse von Wasser

Zur Herstellung von Wasserstoff muss demnach immer ein energieintensiver Prozess durchgeführt werden, da es keine relevanten natürlichen Vorkommen zur industriellen Verwendung gibt. Das dominierende Verfahren zur Wasserstofferzeugung ist die Elektrolyse. Mit der Zielsetzung der Reduzierung von CO_2 -Emissionen muss für diesen Prozess Strom aus fossilfreien, erneuerbaren Energien zur Verfügung stehen [33].

2.2.1 Wasserstoff als Reduktionsmittel

Bei der Reduktion von Eisenerzen kann Wasserstoff, wie in den Abschnitten 2.1 und 2.1.2 geschildert, als Prozessstoff eingesetzt werden. In diesem Fall dient der Wasserstoff als Reduktionsmittel und ist ein direkter Reaktionspartner in der chemischen Reaktion. Nach diesem Schema findet sich heute der Wasserstoff als Teil der Gaszusammensetzung von Hochofen- und Direktreduktionsprozessen wieder. Die Eignung von Wasserstoff zur Reduktion von Eisenerzen wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten beschrieben [34] [35]. Außerdem wird Wasserstoff in der Metallbauteilfertigung als Reduktionsmittel eingesetzt, wie zum Beispiel bei Wolfram, Cobalt und Metallpulver [32].

2.2.2 Wasserstoff als Brennstoff

Das Gas Wasserstoff kann auch als Energieträger eingesetzt werden. In den meisten industriellen Anwendungen kommt heutzutage noch Erdgas als Brennstoff zum Einsatz. Da bei der thermischen Verwertung von Erdgas Kohlenwasserstoffe entstehen, kann der zusätzliche Einsatz von Wasserstoff die CO₂-Emissionen bei Verbrennungsprozessen senken. Die stöchiometrische Verbrennung von Wasserstoff, auch als Knallgasreaktion bezeichnet, wird in Formel (13) wiedergegeben. Als Reaktionsprodukt entsteht Wasser [36].



Die charakteristischen Kennzahlen für Energieträger sind im Vergleich von Wasserstoff zu Erdgas in Tabelle 4 dargestellt [37]. Der Brennwert beschreibt den gesamten Wärmeinhalt, inklusive der im Rauchgas enthaltenen Energie. Der in der Regel kleinere Heizwert berücksichtigt die Energiemenge im Rauchgas nicht [38].

Tabelle 4: Vergleich der relevanten Stoffdaten von Wasserstoff und Erdgas [37]

| | Heizwert [kWh/m ³] | Brennwert [kWh/m ³] | Dichte bei 0 °C / 1 bar [kg/m ³] | Zündgrenze in Luft [Vol.-%] | Wobbe-Index [MJ/m ³] |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|
| Erdgas | 8,6 – 11,4 | 9,7 – 12,8 | 0,72 – 1,00 | 4,0 – 17,0 | 48,17 – 53,45 |
| Wasserstoff | 3,0 | 3,6 | 0,09 | 4,0 – 75,0 | 40,90 – 48,34 |

Der volumetrische Heizwert von Wasserstoff beträgt nur ein Viertel des Heizwertes von Erdgas. Beim technologischen Einsatz von Wasserstoff muss demnach mit deutlich erhöhten Gasvolumina gerechnet werden. Außerdem zeigt die Veränderung im Wobbe-Index an, dass die Gase Erdgas und Wasserstoff nicht ohne weitere Anpassungen der Brennertechnologie ausgetauscht werden können. Wasserstoff verbrennt mit höherer Flammgeschwindigkeit und höherer Flammentemperatur als Erdgas, sodass sich der Energieeintrag in den Ofen und die Strömungen im Brennraum verändern [39] [40].

Als Folge der thermischen Verwertung von Wasserstoff entstehen große Mengen Wasserdampf (siehe Formel (13)). Mit wasserstoffreichen Atmosphären, die chemische Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial eingehen, ist daher nicht zu rechnen.

2.3 Gaskorrosion

Die Reaktion eines keramischen Materials mit mindestens einem gasförmigen Reaktionspartner, bei dem irreversible Gefügeschädigungen entstehen, wird als Gaskorrosion bezeichnet [26]. Dabei wird zwischen aktiver und passiver Gaskorrosion unterschieden. Bei der aktiven Korrosion ist die Ratenkonstante k der chemischen Reaktion des Werkstoffs mit der Atmosphäre ohne Ausbildung einer Passivierungsschicht geschwindigkeitsbestimmend. Es werden gasförmige Reaktionsprodukte erzeugt und ein Gewichtsverlust ist messbar. Bei der passiven Korrosion kommt es durch die Bildung von festen oder flüssigen Reaktionsprodukten zu einer Gewichtszunahme [41]. Bei der Korrosion durch Wasserstoff handelt es sich in der Regel um eine aktive Korrosion. Als Messgrößen dienen die Gewichtsänderung oder die Veränderung von Reaktionsschichtdicken. Die Bezugsgröße ist die Probenoberfläche und daher wird zum Beispiel der spezifische Gewichtsverlust auf die Probenoberfläche bezogen. Als Folge der Korrosion kommt es zur messbaren Veränderung des Aufbaus und der Funktionalität von Materialien. Direkten Einfluss auf die Korrosion haben die im Folgenden aufgezeigten wesentlichen Punkte Thermodynamik, Kinetik und Diffusion.

2.3.1 Thermodynamik

Im Gegensatz zur Kinetik beschreibt die Thermodynamik den Energieumsatz chemischer Reaktionen in einem oder mehreren definierten Systemen. Der Energieumsatz wird dabei unabhängig von der Art der freigesetzten oder aufgenommenen Energie als Wärmeenergie [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1}$] angegeben. Wichtige Kenngrößen und Zustandsgrößen in der Thermodynamik sind: Innere Energie (U), Enthalpie (H), Entropie (S) und Freie Enthalpie (Gibbs Energie G) [42]. Zur Erläuterung der Zusammenhänge ist in Abbildung 9 ein Energiediagramm chemischer Reaktionen abgebildet [43].

In dieser Darstellung ist die Enthalpie (H) mit dem Buchstaben E gekennzeichnet. Liegt nach dem Überwinden der Aktivierungsenergie eine negative Differenz der Reaktionsenthalpie vor, handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Bei positivem ΔH handelt es sich um eine endotherme Reaktion [44]. Ob Reaktionen spontan ablaufen oder nicht, wird mit der Gibbs-Energie beschrieben. Unter Berücksichtigung von Entropie (S) (Maß für die Ordnung eines Zustandes) und der Temperatur, kann über die Gibbs-Helmholtz Gleichung in Formel (14) die Freie Enthalpie (G) berechnet werden [45].

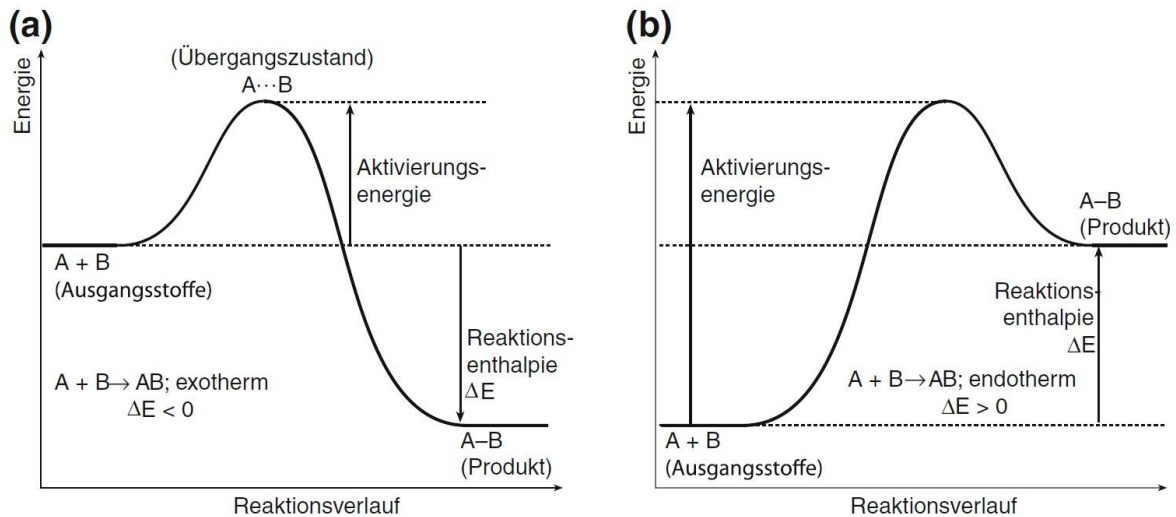


Abbildung 9: Energiediagramm chemischer Reaktionen: (a) exotherme Reaktion (b) endotherme Reaktion [43]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (14)$$

G = Gibbs-Energie
H = Enthalpie
T = Temperatur
S = Entropie
U = Innere Energie
p = Druck
V = Volumen

Wenn $\Delta G < 0$ ist, läuft die Reaktion spontan ab und es handelt sich um eine exergone Reaktion. Bei $\Delta G > 0$ liegt eine endergone Reaktion vor, die nicht spontan abläuft. Bei $\Delta G = 0$ liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Die Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich ebenfalls aus Formel (14) [46].

Die Thermodynamik bietet die Grundlage für die Berechnungssoftware FactSage[®] die im Abschnitt 3.3 verwendet wird.

2.3.2 Kinetik

Die Kinetik beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte zu Produkten bei chemischen Reaktionen, gegebenenfalls bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Besonders relevant ist diese Betrachtung für Vorgänge, die sehr langsam ablaufen. Mittels der Kinetik kann in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zeit die hiervon abhängige Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden [26]. Da die Konzentrationsverläufe nur selten linear sind, unterscheidet man zwischen

mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit ($\tilde{v} = (\Delta n / \Delta t)$) und momentaner Reaktionsgeschwindigkeit ($v = (dn / dt)$), mit n = Anzahl der potenziellen Reaktionsteilnehmer und t = Zeit.

Innerhalb der Kinetik wird zwischen Mikro- und Makrokinetik unterschieden. Die Mikrokinetik bezeichnet den rein chemischen Teil des Reaktionsablaufs. Die Makrokinetik berücksichtigt ebenfalls die überlagernden Stoff- und Wärmetransportvorgänge (z.B. Diffusion). Diese beeinflussen die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere bei mehrphasigen Reaktionssystemen [47].

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt im Allgemeinen von der Temperatur (T) und dem Konzentrationsgefälle (Δc) ab. Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion, wird durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben. Dieser besagt, dass Eduktmoleküle beim Zusammenstoßen nur dann reagieren können, wenn sie ausreichend viel Energie zur Überwindung der Aktivierungsenergie erhalten (vgl. Formel (15)) [47] [42].

$$f(t) = k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (15)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

k_0 = Frequenzkonstante, Stoßfaktor oder präexponentieller Faktor der Reaktion

E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion [J/mol]

R = Universelle Gaskonstante = 8,3144 [J/(mol·K)]

T = Temperatur [K]

2.3.3 Diffusion

Die Beschreibung der Diffusion in der Keramik gestaltet sich grundsätzlich schwierig, da es sich in den seltensten Fällen bei diesen Materialien um einkristalline, homogene Werkstoffe handelt [48]. Die Diffusion beschreibt Transportvorgänge, die ohne äußere Krafteinwirkung durch die Bewegung der Atome oder Moleküle des Mediums verursacht werden [47]. Es entsteht ein Teilchenstrom, sodass sich ein vorhandener Konzentrationsunterschied ausgleicht [49]. Dies wurde von Adolf Fick detailliert beschrieben. Die Diffusionsstromdichte j_D [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] wird definiert als Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit fließen. Laut dem 1. Fickschen Gesetz ist die Diffusionsstromdichte in einem ruhenden binären Stoffgemisch proportional zum Konzentrationsgradienten (vgl. Formel (16)) [47] [49].

$$j_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (16)$$

j_D = Diffusionsstromdichte [mol/m²s]
 D = Binärer Diffusionskoeffizient [m²/s]
 dc/dx = Konzentrationsgradient

Das 1. Ficksche Gesetz betrachtet den Diffusionsstrom durch eine Fläche. Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung, die besagt, dass die Teilchenanzahl im betrachteten System unverändert bleibt, kann das 2. Ficksche Gesetz hergeleitet werden. Dieses beschreibt die Konzentration als Funktion von Ort und Zeit (vgl. Formel (17)) [49].

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (17)$$

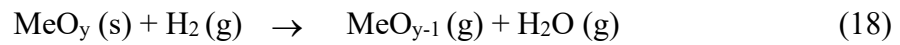
In den meisten realen Diffusionsströmen in keramischen Werkstoffen ist dieser zweite Ansatz von Bedeutung. Für die zu betrachtenden Korrosionsreaktionen hat die Diffusion eine entscheidende Rolle. Durch die Veränderung des Konzentrationsgefälles (durch Abführen von Reaktionsprodukten) hat sie maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionskinetik.

Dieser Zusammenhang wurde in Bezug auf die Reduktion von Eisenerzen beschrieben. Beim Austreiben von Sauerstoffmolekülen aus dem Eisenerz wird zwischen Phasengrenzreaktion, Gas- und Festkörperdiffusion in den Reaktionsendprodukten unterschieden, wobei der langsamere Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist. Daraus ergeben sich Zeitgesetze, die bestätigen, dass in Korrosionsprozessen die Reaktionsgeschwindigkeit direkt mit der Diffusionsgeschwindigkeit korreliert [19].

2.4 Korrosionseffekte zwischen Feuerfestwerkstoffen und wasserstoffenthaltenden Atmosphären

Die Wechselwirkung von Feuerfestmaterialien und wasserstoffenthaltenden Atmosphären wurde mehrfach untersucht. Unabhängig von Direktreduktionsprozessen kommen wasserstoffhaltige Atmosphären z.B. in Prozessabläufen der Petrochemie vor. Daher wurden einige relevante Effekte bereits beschrieben. Da es kein einheitlich genormtes Verfahren zur Materialprüfung der Korrosion durch Wasserstoff gibt, sind nicht alle Ergebnisse gleichermaßen aussagekräftig und vergleichbar. Im Folgenden wird daher ein Überblick unter Berücksichtigung von Feuerfestmaterial, Gaszusammensetzung, Temperatur, Strömung und Druck gegeben.

Grundsätzlich verläuft die Reduktion von feuerfesten Oxiden durch Wasserstoff nach der in Formel (18) gezeigten Reaktionsgleichung ab.



In Anlehnung an die Reduktion des Eisenerzes kann die Reduktion von Metalloxiden auch mit einer Reduktion der Sauerstoffatome am Oxid einhergehen, bevor sich gasförmige MeO_{y-1} -Spezies bilden [50]. Dieser Reaktionsverlauf kann am Beispiel von TiO_2 gezeigt werden bei dem die Reduktionsschritte schrittweise in Form der Bildung von festen Suboxiden verlaufen. Über mehrere Zwischenschritte wird aus TiO_2 durch Reduktion Ti_2O_3 gebildet. Im Detail wird auf diese Reaktion in Abschnitt 4.1 näher eingegangen.

Die Beständigkeit von Oxiden kann näherungsweise mit dem Ellingham Diagramm dargestellt werden. Wie in Abbildung 10 zu sehen, wird die Beständigkeit von feuerfesten Oxiden, deren Metallen und deren Gasspezies in Abhängigkeit der Temperaturen und den Partialdrücken von O_2 , H_2 , H_2O , CO und CO_2 dargestellt. Aus dieser Betrachtung zeigt sich einerseits, dass die verschiedenen Metalloxide unterschiedliche Stabilitätsbereiche besitzen. Je größer die Werte für ΔG^0 sind, desto niedriger ist die thermodynamische Stabilität der Oxide. Andererseits wird

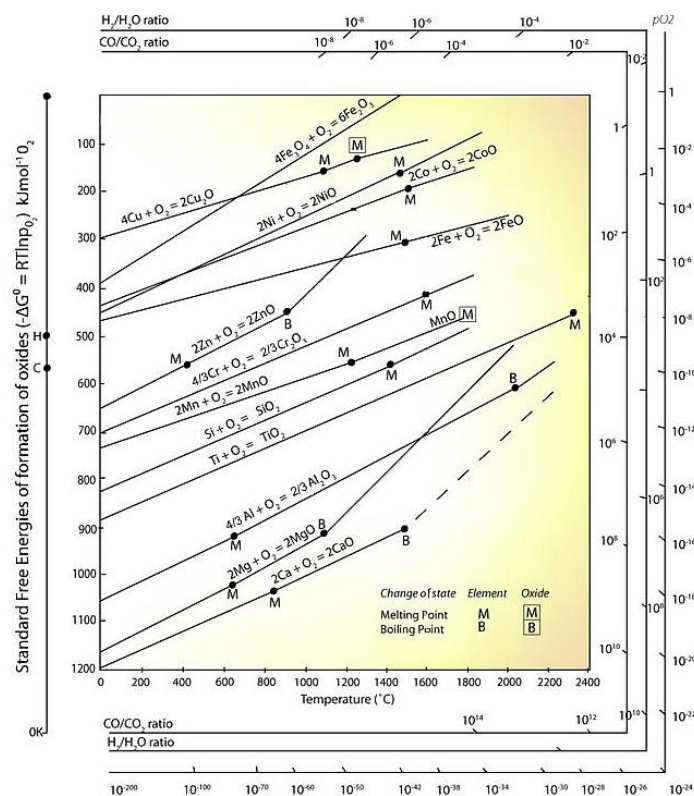
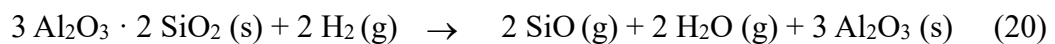
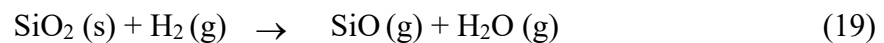


Abbildung 10: Ellingham Diagramm zur Darstellung der Stabilitätsbereiche von Oxiden und Metallen [51]

der Einfluss von Atmosphäre und Temperatur deutlich, da bei Erhöhung der Anteile von H_2 oder CO in der Atmosphäre, in der Folge eine Abnahme der Zersetzungstemperatur eintritt [51] [52].

Zur Beständigkeit von feuerfesten Oxiden in Wasserstoffatmosphären existieren grundlegende thermodynamische Simulationsrechnungen (FactSage®) [23]. Auch hier zeigten sich unterschiedliche Stabilitätsbereiche der eingesetzten Metalloxide in Abhängigkeit der maximalen Anwendungstemperatur bei reinem Wasserstoff (5.0) (siehe Abbildung 11). Daraus ergeben sich, analog zum Ellingham Diagramm, Einsatzkriterien für unterschiedliche Materialien in Bezug auf die geplanten Direktreduktionsprozesse. Die Beständigkeit diverser Metalloxide liegt bei $T < 1200$ °C. In Abschnitt 2.1.3 wurden die heute verwendeten feuerfesten Oxide vorgestellt. Gleicht man diese mit den Berechnungen ab, sind insbesondere die Stabilitätsbereiche von SiO_2 und Mullit als kritisch für die industrielle Anwendung einzustufen. Die Korrosionsreaktionen sind in den Formeln (19) und (20) dargestellt.



Diese berechneten Effekte wurden in der Literatur auch experimentell bestätigt. Im Folgenden werden die verschiedenen Erkenntnisse mit Fokus auf silikatische und alumosilikatische Systeme vorgestellt.

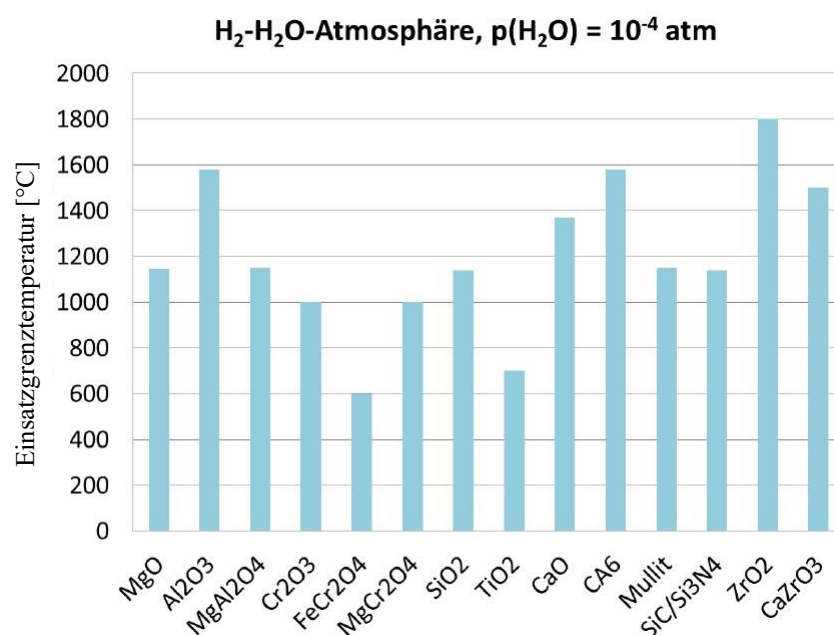


Abbildung 11: FactSage Berechnungen der Stabilitätsbereiche von feuerfesten Oxiden [23]

2.4.1 Werkstoffe auf Basis SiO_2

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an SiO_2 und SiO_2 -reichen Erzeugnissen zusammengefasst. Zu dieser Gruppe zählen: Silikasteine, Schamottesteine und Quarzglas. Die Thermodynamische Simulationsrechnung ergab, basierend auf einem empirischen Grenzwert, eine Stabilitätsgrenze von SiO_2 bei reinen H_2 (5.0) Atmosphären von $T < 1140 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

In den Untersuchungen von Crowley wurden Silikasteine mit einem SiO_2 -Gehalt von 95 Ma.-% untersucht, die mineralogisch aus Cristobalit und Tridymit bestanden. Bei einer Prüftemperatur von $1093 < T < 1426 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Haltezeit von $t = 6 \text{ h}$ und einer Strömungsgeschwindigkeit von $\omega = 0,038 \text{ m/s}$, ergab sich in 100 % H_2 -Atmosphäre ein Masseverlust der Proben ab $T = 1148 \text{ }^\circ\text{C}$. Für $T > 1260 \text{ }^\circ\text{C}$ stieg der Masseverlust rapide an. Die Masseveränderung ging mit einem Festigkeitsverlust einher. Mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt des Probenmaterials reduzierte sich auch der quantitative Masseverlust.

Die Probengeometrie war $b = 0,95 \text{ cm}$, $h = 0,95 \text{ cm}$ und $l = 1,90 \text{ cm}$. Es konnte die Abhängigkeit des Masseverlusts von der Prüftemperatur aufgezeigt werden. In Abbildung 12 ist der Einfluss der Temperatur von $1204 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2200 \text{ }^\circ\text{F}$) $< T < 1426 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2600 \text{ }^\circ\text{F}$) über dem SiO_2 -Gehalt der Probe dargestellt. Crowley empfiehlt daher SiO_2 -enthaltende Werkstoffe nicht bei $T > 1093 \text{ }^\circ\text{C}$ einzusetzen [53].

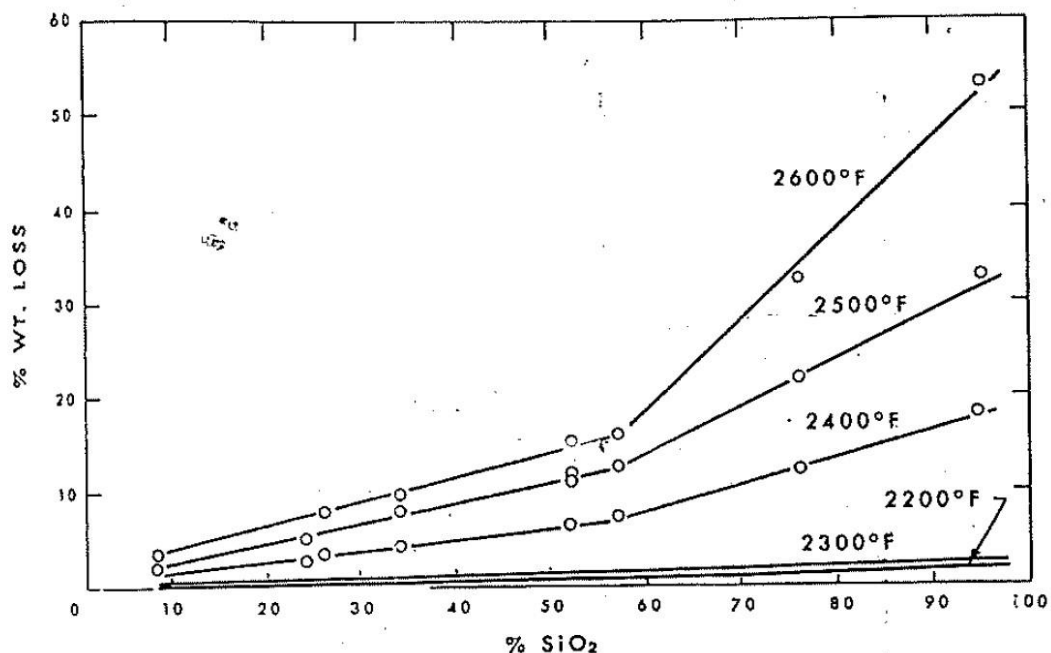


Abbildung 12: Einfluss der Temperatur und des SiO_2 -Gehalts auf den Masseverlust [53]

In einer Fortsetzung seiner Arbeit 1970 [54] erweiterte Crowley den untersuchten Temperaturbereich und erhöhte die Strömungsgeschwindigkeit und den Druck im Reaktor auf bis zu $p = 20$ bar. Er bestätigte die Ergebnisse von 1967 [53], konnte außerdem noch eine Erhöhung des Masseverlustes durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und die Reduzierung des Masseverlustes durch Erhöhung des Drucks feststellen. Daraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Massetransfer und Abtransport von SiO (g) bestimmt wird. Weiterhin sind Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur entscheidend. Die ersten Reaktionen zwischen H_2 und SiO_2 werden schon ab $T = 926$ °C festgestellt [54].

Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Untersuchung von Quarzglas in Wasserstoffatmosphären von Tso und Pask 1982 erzielt. Die Untersuchungen wurden an Scheiben mit einer Dicke von $h = 2$ mm und einem Durchmesser von $d = 9$ mm bei 1200 °C $< T < 1400$ °C durchgeführt und bestätigten die Zusammenhänge von Temperatur und Korrosionsfortschritt (hier als Masseverlust dargestellt). In Abbildung 13 ist der festgestellte Zusammenhang grafisch dargestellt [55] [56].

Zum Verständnis des Ablaufs der Reaktion und der Reaktionsgeschwindigkeit leistete Rank einen weiteren Beitrag. Zum einen konnte festgestellt werden, dass bei den Versuchen bis $T = 1500$ °C und $t = 192$ h die Korrosion bei Erhöhung der Temperatur überproportional anstieg. Der Einfluss der Auslagerungsdauer war geringer, aber nachweisbar. Zum anderen zeigte der Vergleich zwischen Sillimanit- und Feuerleichtstein, dass trotz der deutlich unterschiedlichen Porosität und Oberfläche, der Sillimanitstein einen höheren Masseverlust aufwies. Die Erklärung dafür liegt in der Konzentration von SiO (g) bzw. $\text{H}_2\text{O (g)}$ in den vorhandenen Poren, die den Korrosionsprozess im Inneren verlangsamen. Eine direkte Korrelation von Porosität zu Korrosionsneigung ist daher nicht gegeben [57].

Durch thermodynamische Simulationsrechnungen konnte Rank 2008 ebenfalls aufzeigen, dass die Erhöhung des Drucks im Reaktor nicht zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Der gegenteilige Effekt ist der Fall, dass nämlich bei Reduzierung des Druckes auf $p = 0,01$ bar der berechnete SiO (g) Partialdruck steigt [58].

Bezugnehmend auf den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit machte Hamling Versuche mit Isoliermaterialien mit silikatischer Bindung bei $T = 1450$ °C bis zu $t = 250$ h. Er untersuchte Würfel ($b;l;h = 2,54$ cm³) in Wasserstoffatmosphäre und ermittelte zu verschiedenen Zeitpunkten den Gewichtsverlust. In Abbildung 14 ist der Reaktionsverlauf dargestellt. Bei den silikatisch gebundenen Proben „SALI“ und „AL 25/1700“ zeigt sich ein rapider Masseverlust bei $t < 30$ h. Im Anschluss nahm der Masseverlust kaum weiter zu. Genauere Details zu den

eingesetzten Materialien sind nicht vorhanden. Dennoch wird deutlich, dass die Korrosionsreaktion nicht linear verläuft [59].

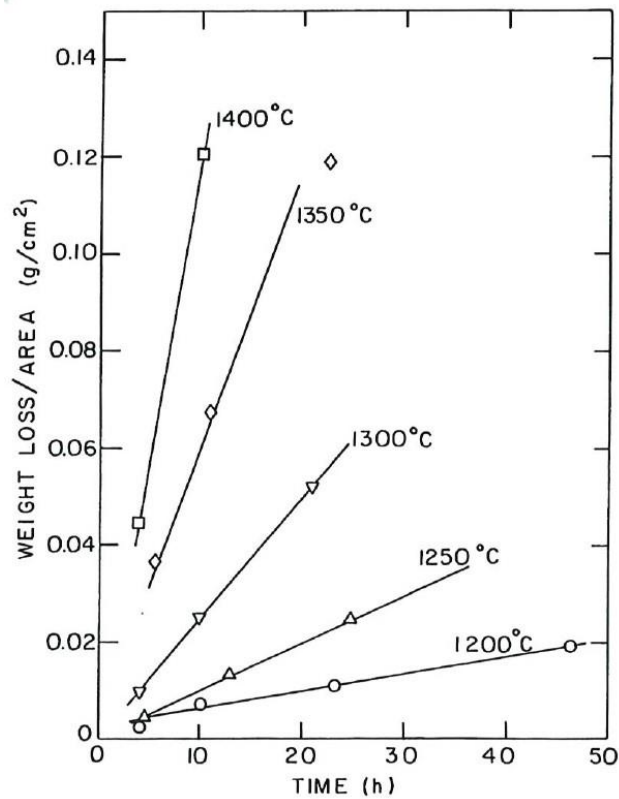


Abbildung 13: Masseverlust von Quarzglas von $1200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Spülrate von $118\text{ cm}^3/\text{s}$ [55]

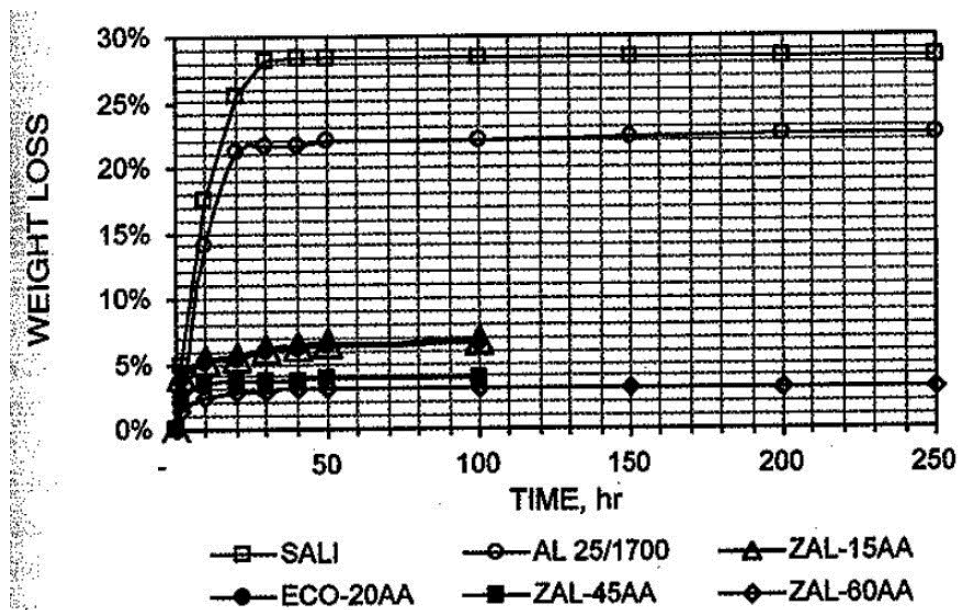


Abbildung 14: Masseverlust in Abhängigkeit der Zeit bei silikatisch gebundenem Isoliermaterial [59]

2.4.2 Werkstoffe auf Basis Mullit

Die thermodynamisch berechnete Stabilitätsgrenze von Mullit liegt, bei gleicher Berechnung wie bei SiO_2 , in reinen H_2 -Atmosphären bei $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit liegt der berechnete Wert nur geringfügig oberhalb der Stabilitätsgrenze des reinen SiO_2 . Wie in Formel (20) gezeigt, verläuft die Korrosionsreaktion des Mullit über eine Zersetzung des SiO_2 . Laut den Berechnungen zeigt sich im niedrigen Temperaturbereich $700 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu reinem SiO_2 ein niedrigerer SiO (g) Partialdruck. Es ist demnach eine höhere Beständigkeit zu erwarten [23].

In den im vorherigen Abschnitt zitierten Arbeiten von Crowley [53] [54] und Tso/Pask [55] [56] wurde neben SiO_2 auch Mullit untersucht. In den Untersuchungen von Tso und Pask wurde bei $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $0 \text{ h} < t < 8 \text{ h}$ ein deutlicher Unterschied zwischen Quarzglas, modifiziertem Quarzglas (L-Glas = 30 Ma.-% Al_2O_3 und S-Glas = 38,1 Ma.-% Al_2O_3) und Mullit festgestellt. In Abbildung 15 ist der Unterschied im Masseverlust über der Auslagerungsdauer dargestellt [56].

Herbell untersuchte die Beständigkeit von nahezu stöchiometrischem Mullit bei $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Auslagerungsdauer betrug bis zu $t = 500 \text{ h}$, die Strömungsgeschwindigkeit lag bei $\omega = 0,0017 \text{ m/s}$ und die Probengröße betrug $b = 6 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$ und $l = 25 \text{ mm}$. Er beschreibt die Reduktionsreaktion von Mullit nach der Formel (21).

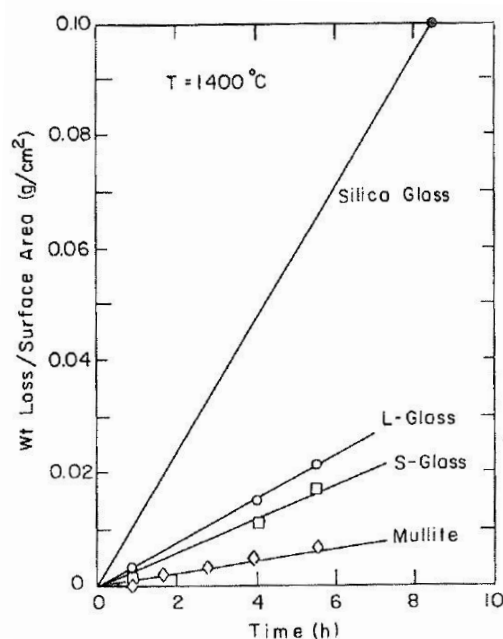
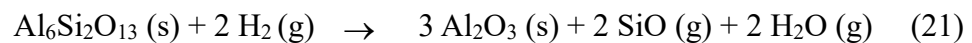


Abbildung 15: Darstellung des Masseverlust bei $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ von Mullit und Quarzglas mit Al_2O_3 -Anteil [56]

Bei deutlich höheren Temperaturen wurde die Zersetzung von Mullit nach dem gleichen Reaktionsschema von Schneider et al. beschrieben [60].

Die Probe enthielt zu Beginn etwa 16 Ma.-% SiO₂-reiche Glasphase. Diese zersetzte sich bei den gewählten Temperaturen zuerst und legte mikroskopisch die nadelförmige Struktur des Mullit frei. Erst im Anschluss wurde eine beginnende Zersetzungsreaktion des Mullit bei T = 1250 °C beobachtet. Bei T = 1050 °C wurde der Mullit nach t = 500 h nicht angegriffen. Bei T = 1250 °C konnte ebenfalls eine Reduzierung der Kaltbiegefestigkeit, einhergehend mit dem Masseverlust, beschrieben werden [61].

Den Einfluss von Fremdoxiden wie Na₂O, K₂O und Fe₂O₃ auf die Glasphasenanteile wurde von Souto 1999 beschrieben. Die Entfernung dieser Nebenphasen wurde ebenfalls über die partialdruckabhängige Darstellung im Ellingham Diagramm begründet. In dieser Arbeit wurden keine wasserstoffenthaltenden Atmosphären verwendet, dennoch zeigte die Studie, wie es durch niedrige O₂-Partialdrücke während der Auslagerung bei T = 1350 °C zu einer Erhöhung der Reinheit des Mullit kommt. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 16 dargestellt [62].

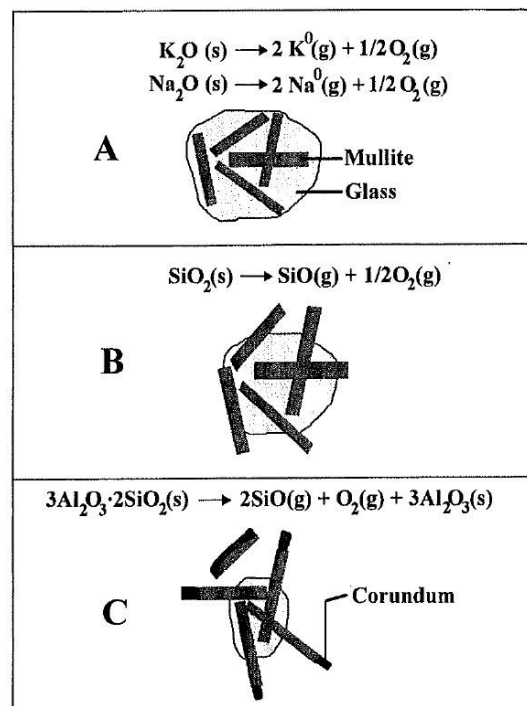


Abbildung 16: Reaktionen von Mullit und Glasphase bei T = 1350 °C [62]

2.4.3 Werkstoffe auf Basis Aluminiumoxid

Sowohl nach thermodynamischen Simulationsrechnungen als auch aufgrund experimenteller Ergebnisse ist Aluminiumoxid in wasserstoffenthaltenden Atmosphären signifikant beständiger

als SiO_2 -enthaltende Systeme. Laut Berechnung analog zu SiO_2 und Mullit liegt die Stabilitätsgrenze mit reinem Wasserstoff bei $T > 1800 \text{ °C}$ [23] [63].

In diversen Experimenten konnte diese hohe Beständigkeit gegenüber einer eintretenden Wasserstoffkorrosion nachgewiesen werden. So finden sich bei Crowley [53] [54], Hamling [59], Lenz [52] und Trostel [64] Ergebnisse, die die thermodynamischen Simulationsrechnungen [23] bestätigen. Wenn Effekte auftraten, wurden diese ursprünglich von den vorhandenen Verunreinigungen (vor allem Na_2O) hervorgerufen.

2.4.4 Einfluss von Wasserdampf

Die Entstehung von Wasserdampf in Reduktionsatmosphären ist zu erwarten. Die Quellen des Wassers können dabei sein:

1. Bestandteil von technisch verfügbaren Wasserstoffgasen
2. Reaktionsprodukt der Reduktion (vgl. Formel (18) bis (21))
3. Folge der Verbrennung von Wasserstoff oder Erdgas

Bei den betrachteten Temperaturen von $T > 700 \text{ °C}$ liegt Wasser bei Normaldruck dampfförmig als Wasserdampf vor. Überkritisches oder superkritisches Wasser würde nur entstehen, wenn der Druck im Reaktor $p > 220 \text{ bar}$ übersteigt und gleichzeitig die Temperatur von $T > 374 \text{ °C}$ überschritten wird [65].

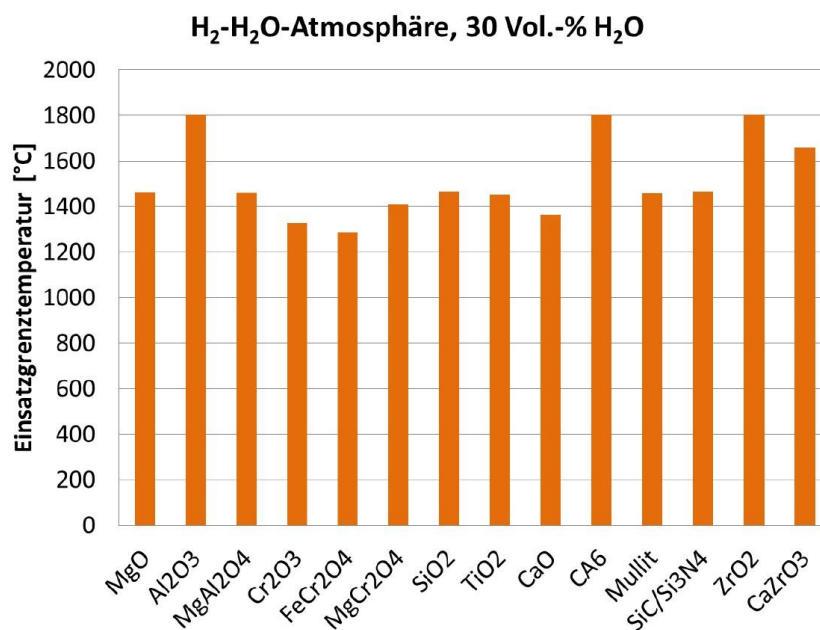


Abbildung 17: FactSage Berechnungen der Stabilitätsbereiche von feuerfesten Oxiden mit 30 Vol.-% H_2O [23]

Die thermodynamischen Simulationsrechnungen für die betrachteten Alumosilikate beschreiben eine Hemmung der Korrosionsreaktion durch das Vorliegen von Wasserdampf. Die kritischen $\text{SiO}(\text{g})$ -Partialdrücke verringern sich und die berechneten Anwendungsgrenztemperaturen steigen. Im Vergleich zu Abbildung 11 ist in Abbildung 17 die Beständigkeit der gleichen Oxide beim Vorliegen von 30 Vol.-% Wasser aufgezeigt. Die Oxide Al_2O_3 , Ca_6 und ZrO_2 weisen dabei eine thermochemische Beständigkeit von $T > 1800\text{ }^\circ\text{C}$ auf [23].

Bezugnehmend auf die Formeln (18) bis (21) ist Wasser ein Reaktionsprodukt infolge der Reduktion durch Wasserstoff. Die Erhöhung des H_2O -Partialdrucks auf der Produktseite führt zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wurde unter anderem von Bogdandy et al. in Bezug auf die Reduktion von Eisenerzen beschrieben. Neben der Phasengrenzreaktion ist der H_2O -Partialdruck in Relation zum H_2O -Sättigungsdruck der geschwindigkeitsbestimmende Faktor [66]. In Bezug auf die Wasserstoffkorrosion von Feuerfestmaterial konnte Crowley [53] ähnliche Effekte beschreiben. In Abbildung 18 ist der Einfluss von Wasser auf den Masseverlust der silikatischen Proben aufgezeigt. Es wird deutlich, wie den Zusatz von Wasserdampf die Reaktion gehemmt wird [53].

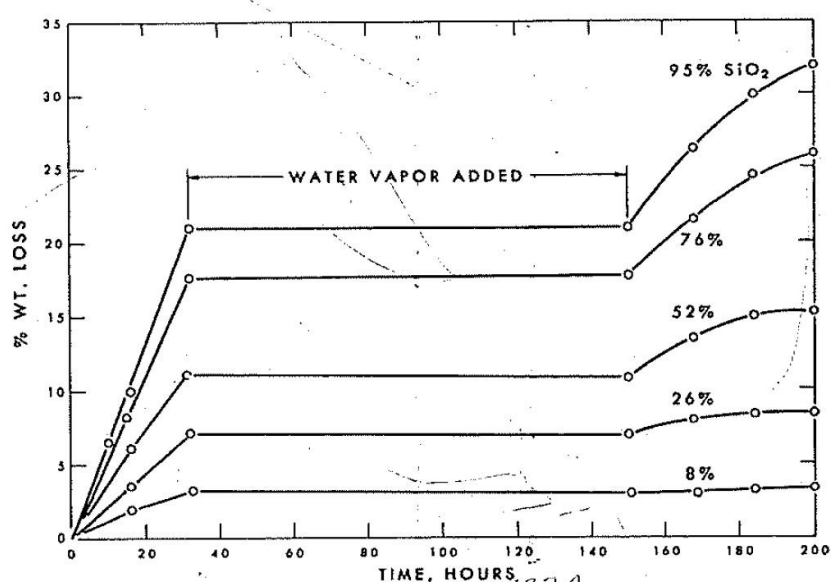
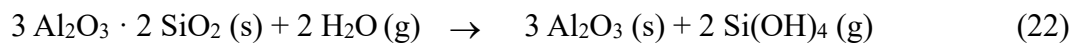


Abbildung 18: Einfluss von Wasserdampfdosierung auf den Masseverlust durch Wasserstoffkorrosion bei $T = 1371\text{ }^\circ\text{C}$ [53]

Diese Beobachtung kann unter anderem durch die Veröffentlichungen von Rank [58] und Palmer [67] bestätigt werden. Diese Annahmen gelten grundsätzlich für Reaktionen nach der Formel (18), bei denen Wasser als Produkt der Reduktion entsteht. Auch wenn die thermodynamischen Simulationsrechnungen keine Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ ergeben haben,

wird in der Literatur auch die direkte Zersetzung von Mullit durch Wasserdampf wie in Formel (22) beschrieben [60].



Im Vergleich zu Formel (21) (Zersetzung von Mullit durch H_2) gibt es hier keine Unterschiede bei den festen Reaktionsprodukten, als Reaktionsprodukt entsteht bei beiden Reaktionen $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$. Bei der nachträglichen Analyse von Proben ist es demnach schwer festzulegen, welche Reaktion als kritischer einzustufen ist. Bei den betrachteten Temperaturen zeigt sich deutlich der Trend, dass das Vorliegen von Wasserdampf hemmend wirkt und die Korrosion primär über einen hohen H_2 -Partialdruck beschleunigt wird.

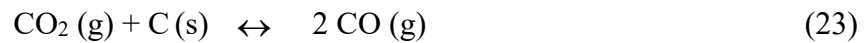
Bei anderen Werkstoffsystemen, wie zum Beispiel Nichtoxiden, kann die hydrothermale Zersetzung der dominierende Korrosionsmechanismus sein. So wird zum Beispiel die Eignung von SiC in wasserdampfenthaltenden Atmosphären vermehrt diskutiert [68]. Für die in dieser Arbeit vorliegenden Werkstoffsysteme (vgl. Absatz 2.1.3) sind diese Reaktionen jedoch nicht relevant.

2.4.5 Einfluss von Kohlenstoff

Insbesondere in der Transformationsphase der industriellen Prozesse kann es zum kombinierten Einsatz von Wasserstoff und Erdgas als Reduktionsmittel oder Brennstoff kommen. Als Konsequenz daraus ergeben sich Mischatmosphären aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise in Abschnitt 2.1.2 beschrieben [20]. Das stärkere Reduktionsmittel im Vergleich von CO und H_2 ist Wasserstoff. Bei Temperaturen von $T > 800 \text{ °C}$ wird dieser Effekt deutlich, durch die Betrachtung der Dissoziationskonstanten von H_2O und CO_2 nach Leibu [69]. Bei Temperaturen von $T < 750 \text{ °C}$ ist Wasserstoff zwar noch das stärkere Reduktionsmittel, jedoch nimmt die Diffusionshemmung durch die Bildung von dichten Schichten an der Oberfläche des Erzes in ihrem Einfluss zu. Durch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff im Erz kommt es zu einer Aufdehnung des Gefüges und gleichzeitiger Erhöhung der Porosität, weshalb die Reduktion mit CO im Ergebnis vergleichbar schnell abläuft [69].

Diese Reaktion wird in Bezug auf Feuerfestmaterial als CO-Bursting beschrieben. Dieses führt zu einer kompletten Zerstörung des Gefüges durch das Auskristallisieren von festem Kohlenstoff an aktiven Eisenverbindungen (Hämatit). Der Kristallisationsdruck beträgt dabei

bis zu $p = 63.000 \text{ bar}$ [70]. Ausschlaggebend für die Reaktion ist der Zerfall von Kohlenmonoxid durch die Boudouard-Reaktion, die in Formel (23) dargestellt wird [71].



Diese Reaktion wurde bereits in Kombination mit geringen Mengen Wasserstoff erforscht. So führte Krause der CO-Atmosphäre 5 Vol.-% Wasserstoff bei 500 °C bei, was zu einer Erhöhung der Massezunahme (entspricht der Bildung von festem Kohlenstoff) geführt hat [70]. Walker konnte diese Beobachtung bestätigen, indem er den Einfluss von Wasserstoff auf das CO-Bursting bei $T = 576 \text{ °C}$ [72] untersuchte. Somit wurde gezeigt, dass durch Zugabe von H_2 das CO-Bursting verstärkt wirkt.

In den für Direktreduktionsprozesse vorliegenden Atmosphären sind die Verhältnisse von H_2 zu $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ nicht direkt vergleichbar, ebenso nicht die betrachteten Temperaturbereiche. Von Ruprecht et al. wurde die Korrosionsneigung von Feuerfestmaterialien bei verschiedenen Temperaturen in ge cracktem Erdgas untersucht. In einem ersten Reaktor fand die Reaktion nach Formel (24) und (25) statt, in einem zweiten Reaktor wurde das Feuerfestmaterial im entstehenden Gas ausgelagert.



In dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass die Effekte an den Proben bei einer Auslagerungsdauer bis zu $t = 280 \text{ h}$ identisch mit denen des CO-Bursting sind. Jedoch konnte beobachtet werden, dass sich der Temperaturbereich der Reaktion hin zu $482 \text{ °C} < T < 815 \text{ °C}$ verschiebt [73]. Deutlich längere Auslagerungszeiten sind in den Versuchen von Johnson und Crowley aus 2005 beschrieben. Es wurden Proben für sechs Monate in einen Erdgas-Reformer eingebaut und im Anschluss untersucht. Die Gaszusammensetzung lag dabei bei 45 Vol.-% H_2 , 35 Vol.-% CO , 13 Vol.-% H_2O , 6 Vol.-% CO_2 und geringen Mengen $< 1 \text{ Vol.-%}$ von CH_4 und N_2 . Bei $T = 1315 \text{ C}$ an der Heißseite des feuerfesten Materials konnte eine Abnahme des SiO_2 -Anteils festgestellt werden, was auf die direkte Reduktion durch H_2 hindeutet [74].

Eine direkte Reduktion von Mullit durch reines CO-Gas wurde bei Temperaturen von $T = 1650 \text{ °C}$ und $T = 1800 \text{ °C}$ beschrieben. In Formel (26) ist die Gesamtreaktion abgebildet.

Über Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte der Angriff des Mullit und der mullitischen Bindephase aufgezeigt werden (vgl. Abbildung 19) [60].

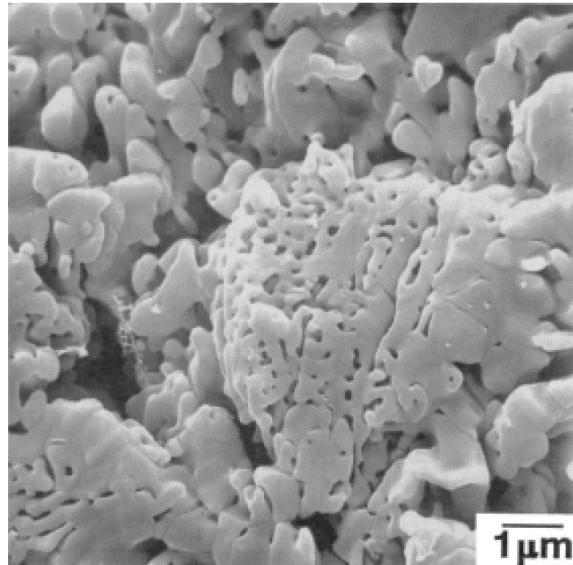
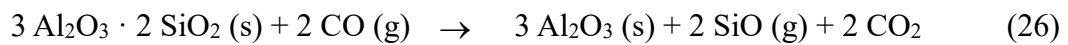


Abbildung 19: REM-Aufnahme einer Mullit-Keramik nach Auslagerung in CO-Atmosphäre bei $T = 1600 \text{ °C}$ und $t = 1 \text{ h}$ [60]

2.5 Vorhandene Testmöglichkeiten

Für die Materialprüfung der wasserstoffbedingten Gaskorrosion von feuerfesten grobkörnigen Materialien gibt es bisher kein normiertes Prüfverfahren. Die in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Untersuchungen wurden ausnahmslos nach unterschiedlichen Prüfmethoden durchgeführt. Dies macht die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander unmöglich, es besteht nur die Möglichkeit, Tendenzen zu erkennen bzw. Analogie abzuleiten. Grundsätzlich gibt es analog zu den zwei Möglichkeiten Wasserstoff einzusetzen, auch zwei Ansätze für den Einsatz von Wasserstoff zur Feuerfestprüfung.

Wenn Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt wird, können abhängig von der Prüfapparatur hohe Temperaturen ($T > 1200 \text{ °C}$) bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Außerdem ist der Aufbau eines Temperaturgradienten im Ofenraum möglich, da der Wärmeeintrag in der Regel über eine offene Flamme erfolgt und der Ofen nicht isotherm beheizt wird. Durch die in Formel (13) beschriebene Verbrennungsreaktion resultiert eine Wasserdampf-atmosphäre. Bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung kann zwar ein geringer Anteil H_2 (Größenordnung $\ll 5 \text{ Vol.-% H}_2$) in den Ofenraum gelangen, es handelt sich

jedoch dann nicht um eine wasserstoffreiche Atmosphäre. Für das Projektziel, den Effekt von Wasserstoff auf feuerfeste Systeme zu untersuchen, ist dieser Aufbau daher nicht geeignet.

Die zweite Möglichkeit besteht darin Auslagerungsversuche in einem elektrisch beheizten Ofen durchzuführen. Wasserstoff und weitere Gase werden durch eine Spülung in den Ofen geleitet, wobei eine gewünschte Atmosphäre und eine definierte Strömung eingestellt werden können. Daher ist dieser Ansatz auch der bevorzugte für die Prüfung feuerfester Werkstoffe in wasserstoffreichen Atmosphären. Eine gängige Möglichkeit ist die Auslagerung in Anlehnung an den Test der CO-Beständigkeit nach ASTM C 288-87 oder ISO 12676:2003. Bei den genormten Verfahren wird ein Muffelofen eingesetzt und die Proben im Anschluss visuell begutachtet. Aufgrund der subjektiven Bewertung und der Variation in Probendimension, Auslagerungsdauer, Vorbehandlung und Strömungsgeschwindigkeit stehen diese Normen allerdings allgemein in der Kritik [75].

Eigene durchgeführte Untersuchungen zeigten, wie stark die Position der Prüfkörper im Ofenraum und existierende Strömungseffekte die Ergebnisse wie zum Beispiel den Masseverlust und die visuelle Begutachtung beeinflussen. Eine Reproduzierbarkeit war nur durch Einhaltung der genauen Ofenpositionen gegeben. In Abbildung 20 sind vier identische Proben aus einem Vorversuch gezeigt, welche in einem Muffelofen für $t = 200$ h in 100 Vol.-% H_2 -Atmosphäre ausgelagert wurden. Deutlich ist hierbei die inhomogene Farbänderung der Proben zu erkennen, die sich durch ihre Position im Ofen ergeben hat. Diese korrelierte mit einer inhomogenen Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, was die Vergleichbarkeit der Proben generell erschwert. Ein weiterer Nachteil ist, dass der Einsatz von Wasserdampf anlagenbedingt nicht umsetzbar ist, da die verwendeten Heizelemente und Ofenbauteile durch einen hydrothermalen Angriff beschädigt werden könnten.



Abbildung 20: Inhomogenes Bild von vier identischen Materialien nach Auslagerung im Muffelofen bei $T = 1400$ °C für $t = 200$ h. Die helle Verfärbung variiert stark in Abhängigkeit der Ofenposition

Eine Alternative ist die Verwendung von Röhrenöfen. Die Strömungsverhältnisse sind durch die Ofengeometrie gleichmäßig, allerdings ist in vorhandenen Röhrenöfen die Probengröße in der Regel durch den Ofenquerschnitt stark begrenzt. Dies zeigt auch der Auszug aus der Literatur, bei denen viele Untersuchungen (vgl. Abschnitt 2.4) in Röhrenöfen stattfanden. Die Kantenlängen der Proben lagen dabei im Bereich von $b;l;h < 3 \text{ cm}^3$. Zur Untersuchung von industriellen feuerfesten Erzeugnissen mit einer Korngröße bis $d = 6 \text{ mm}$ sind die bisher gewählten Probendimensionen zu gering. Insbesondere dann, wenn die strukturellen Eigenschaftsveränderungen auch mittels physikalischer Eigenschaften untersucht werden sollen. Zudem befindet sich in feuerfesten Auskleidungen im industriellen Einsatz in der Regel ein Temperaturgradient von der Reaktionsseite (Heißseite) hin zum Stahlmantel (Kaltseite). Ein Temperaturgradient kann mit den vorhandenen Testmöglichkeiten nicht simuliert werden.

2.6 Zusammenfassung

Zur Übersicht des gesammelten Standes der Technik sollen die folgenden Erkenntnisse dienen:

- Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Korrosionsreaktion überproportional.
- Eine Erhöhung von SiO_2 -Gehalt und Strömungsgeschwindigkeit beschleunigt die Korrosionsreaktion.
- Die Reduzierung des Drucks auf $p < 1$ bar beschleunigt die Korrosionsreaktion.
- Das Vorliegen von Wasserdampf hemmt die Korrosionsreaktion durch H_2 .
- Die Korrosionsreaktion wurde bisher hauptsächlich über den Masseverlust quantifiziert.
- Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht linear, er wird durch den Stofftransport (Diffusion von $\text{SiO}(\text{g})$) beeinflusst.
- Die Porosität des Feuerfestmaterials ist durch die hohe Mobilität des H_2 nicht automatisch ein regulierender oder verstärkender Faktor.
- Die Berechnungen mit FactSage zeigen die Beständigkeit der reinen Oxide auf Basis von empirischen Grenzwerten an, die Beständigkeit von realen Kristallen und insbesondere von Glasphasen liegt teilweise unterhalb der berechneten Werte.
- Die bisher niedrigste Temperatur, bei der ein Masseverlust festgestellt wurde, lag bei $T = 926$ °C.
- Die bisher verwendeten Probengrößen waren für grobkörniges Feuerfestmaterial zu klein.
- Alle Proben wurden isotherm ausgelagert, es gab keine Temperaturgradienten im Probekörpervolumen.
- Durch Kombination mit CH_4 -Gas kann es zu einer Erhöhung der Schädigung durch das Auftreten von CO-Bursting kommen, obwohl H_2 das stärkere Reduktionsmittel ist.
- Es gibt kein normiertes Prüfverfahren, welches zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Entwicklung eines Versuchsaufbaus

Wie in Abschnitt 2.5 dargestellt, gibt es kein normiertes, reproduzierbar anwendbares und aussagekräftiges Testverfahren für die Untersuchung des korrosiven Angriffs von wasserstoffenthaltenden Atmosphären auf Feuerfestmaterialien. Als Teil dieser Arbeit soll daher ein Versuchsaufbau entwickelt werden, der die im Vorfeld herausgearbeiteten Schwerpunkte abdeckt:

- | | |
|--|---|
| 1. Temperaturbereich und Temperaturgradient: | $700\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ |
| 2. Atmosphäre: | $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4/\text{CO}$ |
| 3. Strömung: | homogen, möglichst hoch |
| 4. Probengeometrie: | $b, h, l > 3\text{ cm}$, große Oberfläche |
| 5. Druck: | $0,0\text{ bar} < p \leq 1,0\text{ bar}$ |

Die Qualifizierung einer geeigneten Experimentieranlage ergab, dass sich die Verwendung eines elektrisch beheizten Röhrenofens in Kombination mit einem speziellen Probenformat am besten eignet. Mit Ausnahme des Unterdrucks ($p < 1,0\text{ bar}$) konnten die definierten Parameter erreicht werden. Die Details werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1.1 Temperaturbereich und -gradient

Der gewählte Versuchsaufbau umfasst einen vertikalen Klapprohfen, mit einer insgesamt $l = 40\text{ cm}$ beheizten isothermen Zone mit der Herstellerbezeichnung Carbolite CST 12/400. Der Innendurchmesser beträgt $d = 11\text{ cm}$, die Heizleistung liegt bei 2000 W . In Abbildung 21 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Ofenposition dargestellt, wobei $y = 0\text{ cm}$ den obersten Punkt im Ofen darstellt. Die beheizte Zone liegt zwischen $5\text{ cm} < x < 45\text{ cm}$. In dieser Zone stellt sich eine isotherme Temperaturverteilung ein. In den Abschnitten $0\text{ cm} < y < 7\text{ cm}$ und $46\text{ cm} < y < 55\text{ cm}$ finden sich Bereiche mit Temperaturgradienten.

Für die folgenden Aufteilungen wurden daher die in Tabelle 5 dargestellten Temperaturen angenommen. Die Darstellung berücksichtigt bereits die Verwendung von Abstandshaltern zwischen den unterschiedlichen Temperaturbereichen, auf die im Abschnitt 3.1.2 eingegangen wird. Das dargestellte Temperaturprofil wurde vor dem Einsetzen des Reaktors und ohne

Gasströmung erstellt. Mittig am Ofen befindet sich ein Thermoelement, welches das Erreichen der Zieltemperatur registriert und für die Steuerung der Heizleistung zuständig ist.

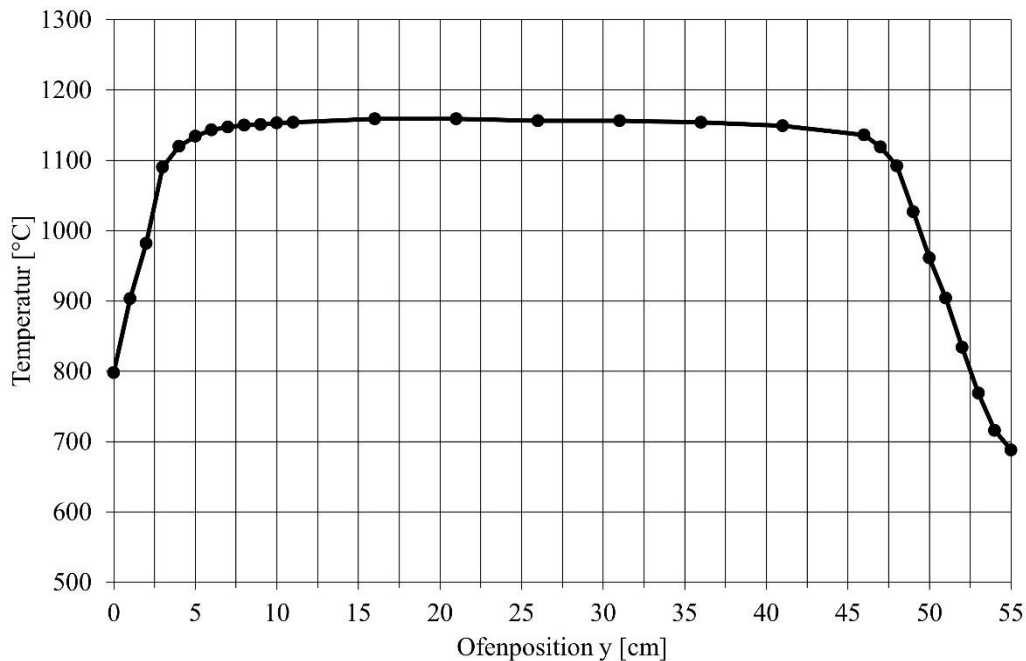


Abbildung 21: Temperaturprofil des verwendeten Röhrenofens in Abhängigkeit der Ofenposition y

Tabelle 5: Übersicht der Temperaturbereiche im Ofen

| y [cm] | l [cm] | T [°C] | ΔT [°C] | [K/cm] | Bezeichnung |
|---------|--------|------------|-----------------|--------|-------------|
| 1 - 6 | 5 | 798 - 1143 | 345 | 69,0 | Gradient 1 |
| 7 - 45 | 38 | 1150 | 0 | 0,0 | Isotherm |
| 46 - 54 | 8 | 1136 - 716 | 420 | 52,5 | Gradient 2 |

3.1.2 Geometrie von Reaktor und Probenmaterial

Der mit Gas durchspülte Bereich und die Heizelemente des Ofens wurden durch einen Reaktor aus einer hochtemperaturbeständigen Legierung auf Nickelbasis (Inconel® 625) voneinander getrennt. So wurden die Heizelemente vor den Einwirkungen der Atmosphäre geschützt. In Abbildung 22 ist der Ofen inklusive des Reaktors im aufgeklappten Zustand dargestellt. Ergänzend dazu findet sich in Abbildung 23 der schematische Aufbau des Versuchs. Der verwendete Reaktor hat einen Außendurchmesser von $D_a = 53,5$ mm, eine Länge von $l = 700$ mm und einen Innendurchmesser von $D_i = 47,5$ mm. Durch drei innenliegende Auflager konnten die Proben im Reaktor platziert und zentriert werden (vgl. Abbildung 24), ohne dass die Strömung beeinflusst wurde. Die Gasspülung erfolgte von oben nach unten.



Abbildung 22: Klapprohrfen (aufgeklappt) mit innenliegendem Reaktor

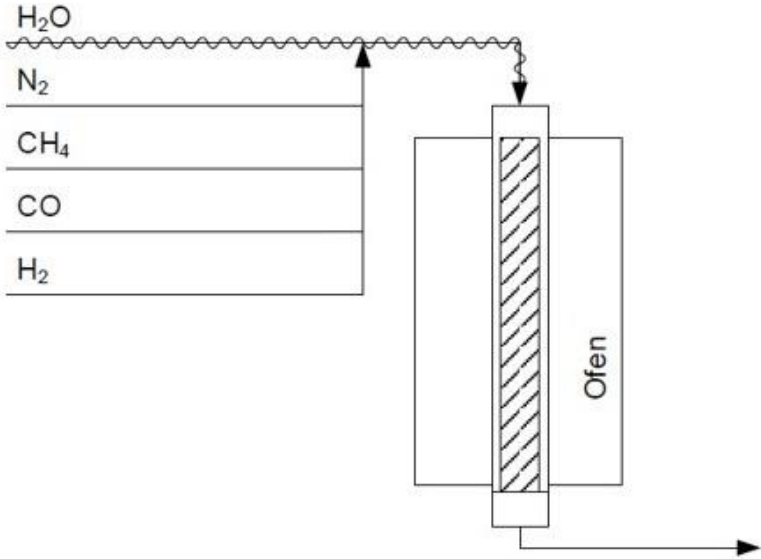


Abbildung 23: Schematischer Aufbau des Ofens



Abbildung 24: Innenansicht des Reaktors von oben, Blick auf die Auflager für die Positionierung der Proben

Um die Innenfläche des Reaktors optimal zu nutzen und um Strömungsanomalien an Kanten zu vermeiden, wurden als Proben Zylinder verwendet. Diese hatten einen Durchmesser von $d = 36$ mm. Zum einen, um die Ofenquerschnittsfläche optimal zu nutzen und zum anderen, um eine Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 993-5:2019-03 durchführen zu können. Um die Probenoberfläche zusätzlich zu vergrößern, mit dem primären Ziel, Korrosionseffekte verdeutlichen zu können, wurden die Zylinder mit einer zentralen $d = 8$ mm Bohrung versehen. Somit wurden die verwendeten Prüfkörper sowohl umströmt als auch durchströmt.

Insgesamt wurden pro Ofenreise drei unterschiedliche Materialien getestet, die in Abschnitt 3.2.1 im Detail vorgestellt werden. Zwischen den unterschiedlichen Probenmaterialien und den Temperaturbereichen wurden Abstandshalter aus 90 Ma.-% Aluminiumoxid eingesetzt. Diese sollten Kontaktreaktionen zwischen den Materialien vermeiden. Zur Sicherstellung der Stabilität des Probensturms vor Verrutschen oder Herausfallen der Probekörper wurde außerdem ein Al_2O_3 -Rohr mit einer Reinheit von 99,7 Ma.-% integriert, mit einem Außendurchmesser von $d_a = 5$ mm und einem Innendurchmesser von $d_i = 3$ mm.

Zu diesem Zwecke wurde einseitig eine $d = 6$ mm Bohrung in die Prüfkörper eingebracht, die als Durchführung für das Al_2O_3 -Rohr dient. Der Probenaufbau hat zu Beginn und zum Ende einen Abstandshalter, der eine nicht durchgängige Bohrung mit $d = 6$ mm besitzt, um das Al_2O_3 -Rohr zu fixieren. Dadurch wird vermieden, dass durch diesen Kanal ebenfalls Reaktionsgas einströmt. In Abbildung 25 ist eine schematische Zeichnung der Probengeometrie gezeigt. In den drei isothermen Bereichen mit $h = 120$ mm wurden je drei Proben eines

Materials mit einer Höhe von $h = 40$ mm kombiniert. Dieser Aufbau ist in Abbildung 26 gezeigt. Die Maße der verwendeten Proben finden sich in Tabelle 6.

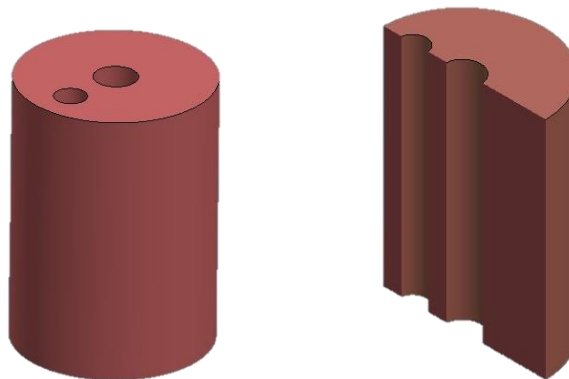


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Einzelprobe, Ansicht von vorne (links) und Querschnitt (rechts). $d = 36$ mm, $h = 50$ mm mit einem zentralen Strömungskanal ($d = 8$ mm) und einer Durchführung zur Fixierung ($d = 6$ mm)

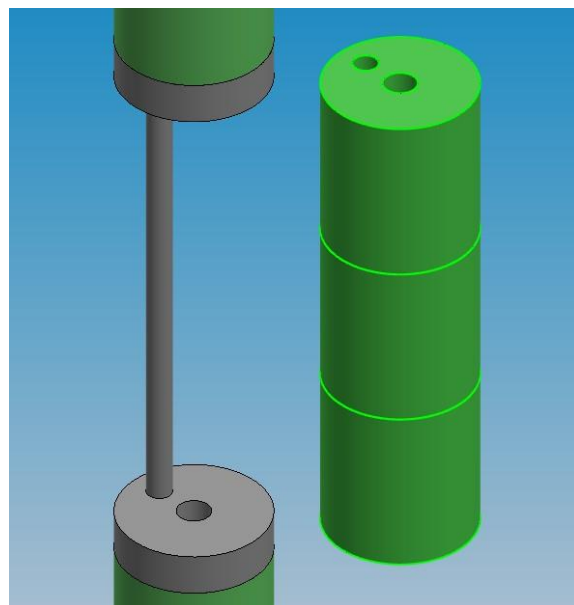


Abbildung 26: Schematische Darstellung von drei Proben im isothermen Bereich. Abstandshalter oben und unten sowie Führungsrohr in grau

Tabelle 6: Übersicht der Probenformate und der Anzahl je Probesturm

| Bereich | h [mm] | d [mm] | Anzahl |
|----------------|--------|--------|--------|
| Gradient 1 | 50 | 36 | 1 |
| Isotherm | 40 | 36 | 12 |
| Gradient 2 | 40 | 36 | 2 |
| Abstandshalter | 10 | 36 | 6 |

Basierend auf dem Temperaturprofil aus Abbildung 21, wurde die Zuordnung der Materialien in die Temperaturbereiche durchgeführt. Im isothermen Bereich waren alle drei Materialien mit je drei Proben vorhanden, im Gradienten 1 nur Material S32 und im Gradienten 2 nur Material S44. In der Abbildung 27 ist der zusammengesetzte Probesturm mit Zuordnung der Temperaturbereiche und Materialien schematisch und real dargestellt.

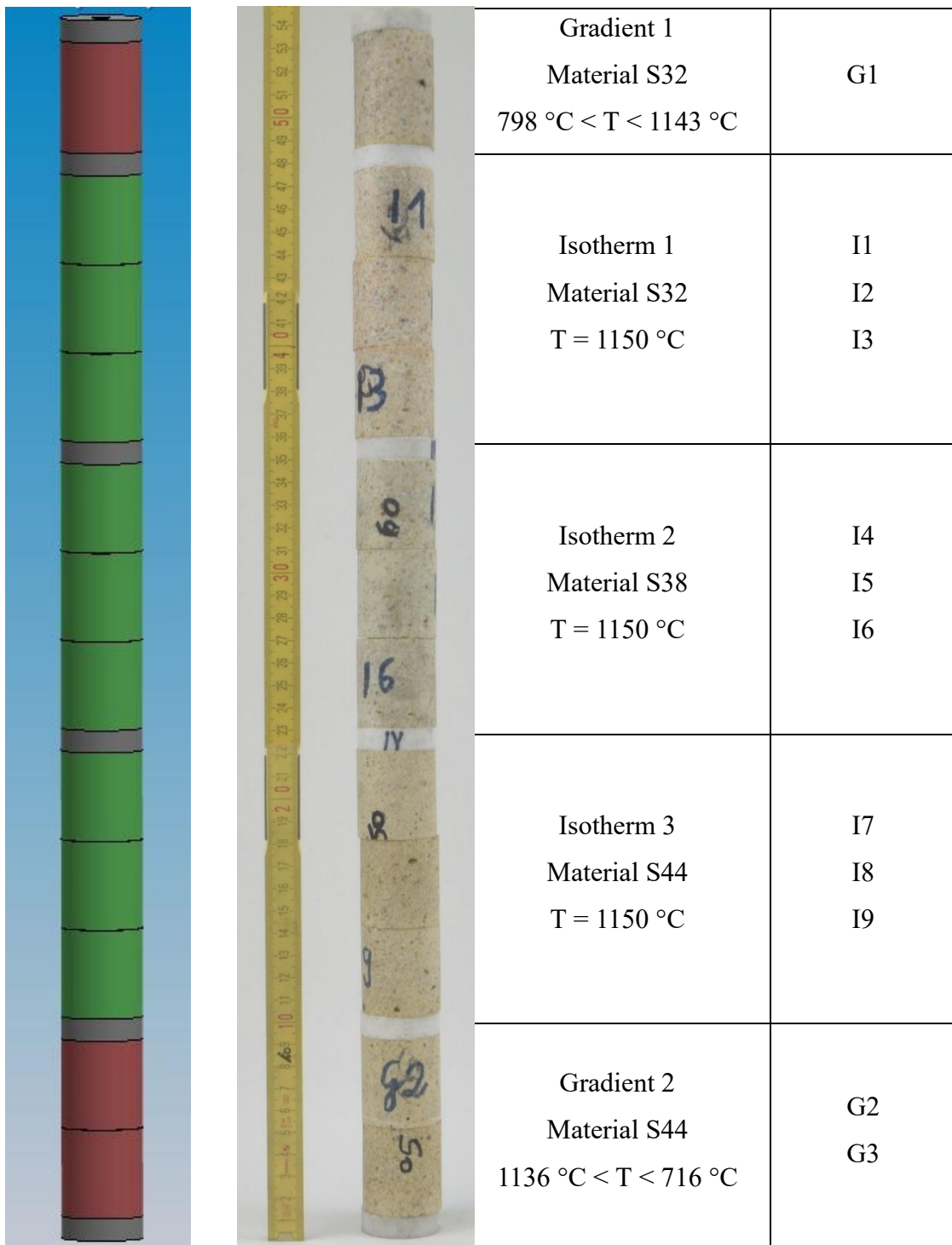


Abbildung 27: Turm schematisch (links), hergestellter Turm (Mitte) und Zuordnung von Materialien und Bereichen (rechts)

Der zusammengebaute Probesturm besaß eine endgültige Höhe von $h = 550$ mm bei einem Durchmesser von $d = 36$ mm und einem durchgehenden zentralen Strömungskanal mit einem Durchmesser von $d = 8$ mm. Mittels Transporthilfe konnte der Probesturm von oben in den ausgebauten Reaktor eingesetzt werden (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 29). Beides zusammen wurde im Anschluss in den Ofen eingebaut und mittels Flanschverbindung luftdicht mit der Gaszuführung und -abführung verbunden.



Abbildung 28: Einführung des Probesturms mit Transporthilfe in den ausgebauten Reaktor

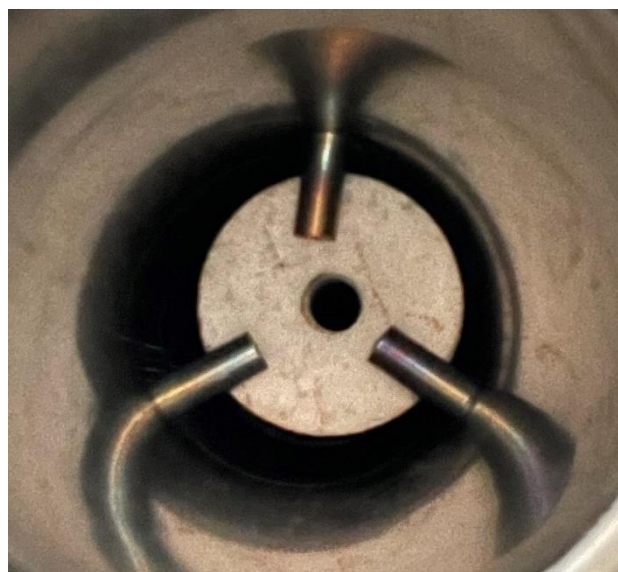


Abbildung 29: Blick in den Reaktor von unten, Probesturm sitzt auf den Auflagern, ohne dass der Kanal verschlossen wurde

3.1.3 Atmosphären, Versuchsdauer und Strömungsgeschwindigkeit

In Anlehnung an die in der Literatur durchgeführten Experimente und den zu erwartenden Atmosphären in industriellen Direktreduktionsprozessen, wurden die in Tabelle 7 gezeigten Atmosphären ausgewählt. Zur Durchführung wurde Wasserstoff der Reinheit 5.0 verwendet.

Tabelle 7: Ofenatmosphären bei den durchgeführten Ofenreisen

| Atmosphäre | H ₂ [Vol.-%] | H ₂ O [Vol.-%] | CH ₄ [Vol.-%] |
|------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| H100 | 100 | | |
| H70 | 70 | 30 | |
| H85 | 85 | 5 | 10 |

Bei H100 liegt der Fokus auf der Korrosion durch reinen Wasserstoff. Mit H70 soll der Einfluss von Wasserdampf auf die Korrosionsreaktion gezeigt werden. Die Atmosphäre H85 ist in Anlehnung an die Übergangsprozesse (Erdgas und vermehrt Wasserstoff) der Direktreduktion bestimmt und berücksichtigt das Vorliegen von Kohlenwasserstoffverbindungen durch die Mischung von Erdgas und Wasserstoff. Hinzu kamen 5 Vol.-% Wasserdampf, was in Anlehnung an eine typische Midrex-Gaszusammensetzung (vgl. Tabelle 3) realistisch ist.

Die industriell eingesetzten Verfahren und damit verbundenen Korrosionsprozesse haben geplante Laufzeiten von mehreren Jahren. Für die Beschreibung der Mechanismen in einem Laborprojekt musste im Labormaßstab eine kürzere Auslagerungsdauer der Materialien gewählt werden. Es wurde daher eine Versuchsdauer von $t = 200$ h festgelegt. Durch den nicht linearen Korrosionsverlauf können auch kürzere Auslagerungszeiten zu aussagekräftigen Korrosionseffekten führen. Ebenso begünstigt eine hohe Strömungsgeschwindigkeit die Ausprägung von Korrosionseffekten, auch nach kürzeren Zeiträumen.

Die Gaszuführung fand von oben in den Reaktor statt. Durch Heizdrähte wurde das Gas bzw. das Gasgemisch auf $T = 450$ °C vorgeheizt, bevor es in den Reaktor eintreten konnte. Die Dosierung erfolgte durch Durchflussregler. Der Wasserdampf wurde mit Hilfe eines Verdampfers erzeugt. In den Reaktor trat ein Gasvolumen von $V = 12$ m³ innerhalb der Auslagerungszeit von $t = 200$ h ein. In Tabelle 8 ist mithilfe der Formeln (27) und (28) die erfolgte Umrechnung in den Volumenstrom (Q) und die resultierende Strömungsgeschwindigkeit (ω) gezeigt.

Es ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit von $\omega = 0,0207$ m/s. Im Vergleich zu Crowley mit $\omega = 0,038$ m/s [53] oder Herbell mit $\omega = 0,0017$ m/s [61] liegt der Aufbau damit in einer

vergleichbaren Größenordnung. Erfahrungsgemäß liegt die Strömungsgeschwindigkeit beim Auslagerungsversuch im Muffelofen zwischen $0,001 \text{ m/s} < \omega < 0,004 \text{ m/s}$.

$$\text{Volumenstrom: } Q = \frac{V}{t} \quad (27)$$

$$\text{Strömungsgeschwindigkeit: } \omega = \frac{Q}{A} \quad (28)$$

Tabelle 8: Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit durch Volumenstrom und Flächenbetrachtung

| | | |
|----------------------|--|-----------------------|
| V | Gasmenge gesamt [m ³] | 12 |
| t | Zeit [s] | 720000 |
| Q | Volumenstrom [m ³ /s] | $1,666 \cdot 10^{-5}$ |
| A _{Reaktor} | Fläche Reaktor [m ²] | $1,772 \cdot 10^{-3}$ |
| A _{Probe} | Fläche Probe inkl. Kanal [m ²] | $0,967 \cdot 10^{-3}$ |
| A _{result.} | Resultierende Fläche [m ²] | $0,805 \cdot 10^{-3}$ |
| ω | Strömungsgeschwindigkeit [m/s] | 0,0207 |

Beim Auftreten von Strömungen kann mittels Ermittlung der dimensionslosen Reynolds-Zahl bestimmt werden, ob es sich um eine laminare oder turbulente Strömung handelt. Liegt der Wert der Reynolds-Zahl über der kritischen Reynoldszahl ($Re > 2320$ für ein kreisrundes Rohr), handelt es sich um eine turbulente Strömung. Unterhalb der kritischen Reynoldszahl liegt eine laminare Strömung vor. Die Reynolds-Zahl errechnet sich nach Formel (29) mit den Zahlenwerten aus Tabelle 9 [45].

$$Re = \frac{\omega \cdot L \cdot \rho}{\eta} \quad (29)$$

Tabelle 9: Bestimmung der Reynoldszahl auf Basis von Wasserstoff bei $T = 1000 \text{ °C}$ [76]

| | | |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------|
| ω | Strömungsgeschwindigkeit [m/s] | 0,0207 |
| L _K | Charakteristische Länge Kanal [m] | 0,00800 |
| L _S | Charakteristische Länge Spalt [m] | 0,00575 |
| ρ | Dichte [kg/m ³] | 0,08988 |
| η | Dynamische Viskosität [Pa·s] | $2,38 \cdot 10^{-5}$ |
| Re _K | Reynoldszahl Strömungskanal [-] | 0,6259 |
| Re _S | Reynoldszahl Reaktorspalt [-] | 0,4498 |

Basierend auf dieser Berechnung herrschte im Reaktorspalt zwischen Wand und den Proben und im Strömungskanal eine laminare Strömung.

3.1.4 Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse

Die Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) ist eine Methode zur Analyse von Fehlerrisiken. Da es sich bei diesem Versuchsaufbau um kein normiertes und bewährtes Verfahren handelt, soll die FMEA helfen, potenzielle Fehlerquellen zu erkennen und für mögliche Weiterentwicklungen verfügbar zu machen. Da es sich um einen Versuchsaufbau und damit einen Prüfprozess handelt, spricht man von einer Prozess-FMEA. Den verschiedenen Fehlern werden nach Auftrittswahrscheinlichkeit (A), Bedeutung (B) und Entdeckungswahrscheinlichkeit (E) Zahlen zugeordnet, die nach anschließender Multiplikation die Risikoprioritätszahl (RPZ) ergeben. Je höher die RPZ, desto höher ist das Risiko, dass ein Fehler auftritt und damit eine kritische Auswirkung hat. Die einzelnen Punkte werden dabei von 1 bis 10 bewertet, wobei 10 der höchsten Risikobewertung entspricht [77]. Im Folgenden sind die möglichen Fehler beschrieben und in Tabelle 10 die Fehlerrisiken bewertet.

1. Änderung des Temperaturprofils durch Strömung und Reaktor: Die Bestimmung des Temperaturprofils wurde ohne Strömung und ohne eingebauten Reaktor durchgeführt. Trotz der Haltezeit von $t = 200$ h, könnte es zu einer Verschiebung des Temperaturprofils kommen
2. Erhöhung des H_2O -Gehaltes in der Atmosphäre durch Reduktionsreaktionen im oberen Bereich
3. Eine inhomogene Probenoberfläche kann die Korrosion beeinflussen: Die verwendeten Proben bestehen aus Grobkorn bis $d = 3$ mm und Feinmaterial. Durch das Ausbohren aus größeren Steinen liegen Grobkorn und Matrix gleichermaßen an der Oberfläche, das genaue Verhältnis ist jedoch nicht festgesetzt
4. Strömungsanomalien durch Maßtoleranzen bei der Prüfkörperherstellung

Auf Basis dieser Auswertung ist nur Fehler 1. mit einem mittleren Fehlerrisiko ($50 \leq RPZ \leq 100$) bewertet. Zum sicheren Ausschließen dieses Fehlers, muss eine Echtzeittemperaturmessung im Probesturm mit eingebautem Reaktor und laufender Spülung über mehrere Stunden erfolgen. Durch einen technischen Defekt am Klapphohfen konnte diese Kontrolle im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Tabelle 10: FMEA-Analyse für den entwickelten Versuchsaufbau

| Fehler | Auftritts- wahrscheinlichkeit (A) | Bedeutung (B) | Entdeckungs- wahrscheinlichkeit (E) | RPZ | Fehlerrisiko |
|--------|---|------------------|---|-----|--------------|
| 1. | 4 | 5 | 4 | 80 | mittel |
| 2. | 1 | 4 | 8 | 32 | akzeptabel |
| 3. | 3 | 3 | 3 | 27 | akzeptabel |
| 4. | 4 | 2 | 3 | 24 | akzeptabel |

3.2 Materialien

3.2.1 Ausgangsmaterialien

In Anlehnung an die bestehenden Spezifikationen und bisher verwendeten Werkstoffsysteme, wurden drei praxisnahe feuerfeste geformte Produkte aus dem System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgewählt. Diese vorgebrannten Produkte basieren auf den Rohstoffen Schamotte und Andalusit. Die Steine wurden über uniaxiales Pressen hergestellt. Sie unterscheiden sich nach dem Anteil SiO_2 , der Bindung und den Verunreinigungen. Als Bezeichnung wurde analog zum SiO_2 -Gehalt S32, S38 und S44 gewählt. Alle Produkte sind keramisch gebunden mit Ton als Bindemittel, der Stein S32 enthielt zusätzlich Phosphat. Die Rezepturen der Modellversätze und deren Vorbrandtemperaturen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Rezepturen der untersuchten Modellversätze

| Rohstoff | Korngröße | | S32 | S38 | S44 |
|--|-----------|---------|------|------|------|
| Schamotte 47 % Al_2O_3 | 1 – 3 mm | [Ma.-%] | | - | 30,0 |
| Schamotte 47 % Al_2O_3 | 0 – 1 mm | [Ma.-%] | | - | 30,0 |
| Andalusit | 1 – 3 mm | [Ma.-%] | 35,0 | 35,0 | - |
| Andalusit | 0 – 1 mm | [Ma.-%] | 25,0 | 35,0 | 8,0 |
| Andalusit | Mehl | [Ma.-%] | 15,0 | 10,0 | 15,0 |
| Aluminiumoxid | Mehl | [Ma.-%] | 10,0 | 8,0 | 5,0 |
| Ton (35 %- Al_2O_3) | Mehl | [Ma.-%] | 8,0 | 12,0 | 12,0 |
| Phosphorsäure | Flüssig | [Ma.-%] | 2,0 | - | - |
| Vorbrandtemperatur | | [°C] | 1510 | 1520 | 1420 |

3.2.2 Probenherstellung für Auslagerungsversuche

Die Herstellung der Zylinder (vgl. Abbildung 25) erfolgte durch Bohren aus einem gepressten und gebrannten Stein. Dafür verwendet wurde ein diamantbesetzter Kernbohrer mit einem Innendurchmesser von $d_i = 36$ mm, in Kombination mit einem zentrischen Diamantbohrer mit einem Durchmesser von $d = 8$ mm. So konnte in einem wassergekühlten Bohrdurchgang sowohl der Zylinder als auch der parallele Kanal im Inneren gefertigt werden. Im Anschluss wurde mit einem zweiten Bohrer ($d = 6$ mm) der Stabilisierungskanal gebohrt, der mittig zwischen Außenkante des Zylinders und Innenbohrung verläuft. In Abbildung 30 ist die Probenherstellung aus dem Feuerfestmaterial dargestellt. Die Zylinder wurden mittels Flächenschleifmaschine planparallel geschliffen, ohne damit die ursprüngliche Steinoberfläche beizubehalten. Alle Seiten sind somit vergleichbar und besitzen grobes und feines Korn an der Oberfläche. In Abbildung 31 und Abbildung 32 ist der hergestellte Prüfkörper gezeigt.



Abbildung 30: Nassbohren der Prüfkörper, nach dem Bohren von Zylinder und Kanal wird der Fixierungskanal gesetzt

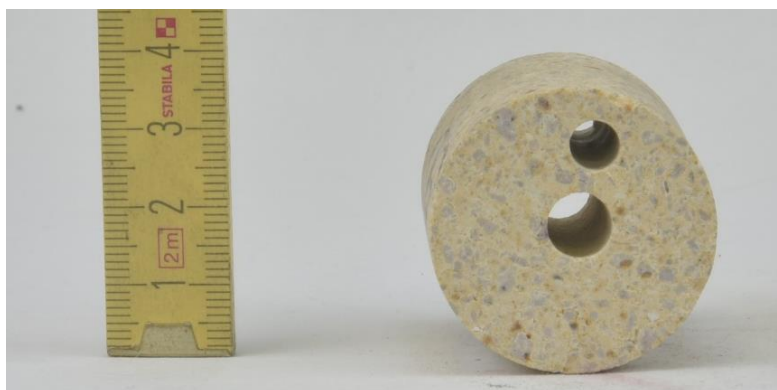


Abbildung 31: Draufsicht auf die hergestellte Probe



Abbildung 32: Seitenansicht der hergestellten Probe

Die Abstandshalter ($h = 10 \text{ mm}$) wurden auf die gleiche Art und Weise hergestellt, mit dem Unterschied, dass die $d = 6 \text{ mm}$ Bohrung bei den äußeren Haltern nur eine Länge von $l = 5 \text{ mm}$ besaß. In diese wurde das Keramikrohr eingesetzt, welches eine Länge von $l = 540 \text{ mm}$ hatte. Auf dieses Rohr wurden die 12 Proben und fünf weitere Abstandshalter aufgereiht, wobei der oberste Abstandshalter analog zum untersten Abstandshalter eine $l = 5 \text{ mm}$ tiefe, nicht durchgängige Bohrung zur Fixierung des Stabs besaß. Nach diesem Schema wurden drei Probentürme zusammengesetzt und im Anschluss in dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ofen ausgelagert.

3.3 Thermodynamische Simulationsrechnungen

Die thermodynamischen Simulationsberechnungen wurde mit der Software FactSage[®] 8.3 von Thermfact und GTT-Technologies durchgeführt. Mittels „Equilib“-Modul wurden die thermodynamischen Gleichgewichtszustände der kondensierten Phasen ermittelt. Als Datenbanken wurden FactPS und FToxid verwendet.

Der berechnete Temperaturbereich lag bei $450 \text{ °C} \leq T \leq 1200 \text{ °C}$ mit einem Temperaturintervall von $\Delta T = 25 \text{ K}$. Es wurde ein isobarer Zustand mit einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$ vorausgesetzt. Das Feuerfestmaterial wurde auf Basis der chemischen Zusammensetzung und bezogen auf eine Masse von $m = 100 \text{ g}$ kalkuliert. Das entspricht dem Gewicht der einzelnen Zylinderproben. Die chemische Zusammensetzung der Proben ist im Anhang in den Tabellen A 10, A 13 und A 16 aufgeführt. Zu $m = 100 \text{ g}$ Feststoff wurde die gesamte Gasmenge von $V = 12 \text{ m}^3$ betrachtet.

Es wurde das Materialverhalten jeweils für alle drei Atmosphären berechnet. In Tabelle 12 ist die verwendete Gaszusammensetzung in mol / m^3 dargestellt. Der verwendete Wasserstoff 5.0 hat einen Wassergehalt von $C = 5 \text{ ppm}$, der bei den Atmosphären berücksichtigt wurde.

Ergänzend wurde die temperaturabhängige Veränderung der Gaszusammensetzung von Atmosphäre H85 ohne Feuerfestmaterial berechnet.

Tabelle 12: Berechnungsgrundlage der Gaszusammensetzung pro m³

| [mol / m ³] | H ₂ | H ₂ O | CH ₄ | Summe |
|-------------------------|----------------|------------------------|-----------------|--------|
| H100 | 44,643 | 2,232·10 ⁻⁴ | 0,000 | 44,643 |
| H70 | 31,250 | 13,391 | 0,000 | 44,643 |
| H85 | 37,947 | 2,232 | 4,464 | 44,643 |

3.4 Analysemethoden

Nach den Auslagerungsversuchen wurde der Probesturm abgebaut und die einzelnen Zylinder, wie folgend beschrieben, untersucht. Die Probenbezeichnung setzt sich aus der Ofenposition (vgl. Abbildung 27), dem verwendeten Material und der verwendeten Atmosphäre zusammen. Den jeweiligen Proben konnten so Auslagerungstemperaturen zugeordnet werden. Eine Übersicht der Proben ist in Tabelle 13 dargestellt. Die Systematik gilt jeweils für alle drei Atmosphären, die Probenbezeichnung setzt sich wie folgt zusammen:

1. Wenn ein Mittelwert aus mehreren Messungen (z.B. Kaltdruckfestigkeit) gebildet oder mehrere Einzelwerte mit gleichen Bedingungen im isothermen Bereich angegeben werden:

Material + Atmosphäre, z.B. S32H100

2. Wenn Einzelproben betrachtet werden, z.B. im Gradienten oder beim Vergleich von Temperaturen:

Material + Ofenposition/Unterteilung + Atmosphäre, z.B. S32G1AH70

Die Proben wurden nach unterschiedlichen Schemata untersucht:

Schema A: Farbänderung, Masseverlust, Porosität, Rohdichte, Kaltdruckfestigkeit

Schema B: Farbänderung, Masseverlust, chemische und mineralogische Untersuchungen, mikroskopische Untersuchungen

Die Zerteilung der Proben wurde mittels einer Feinsäge (UNIPREC WOCO 50) durchgeführt. Die Probennahme für die mikroskopischen Untersuchungen erfolgte längs zum Kanal, die Probenteilung in A und B vertikal zum Kanal in der Probenmitte (vgl. Abbildung 33).

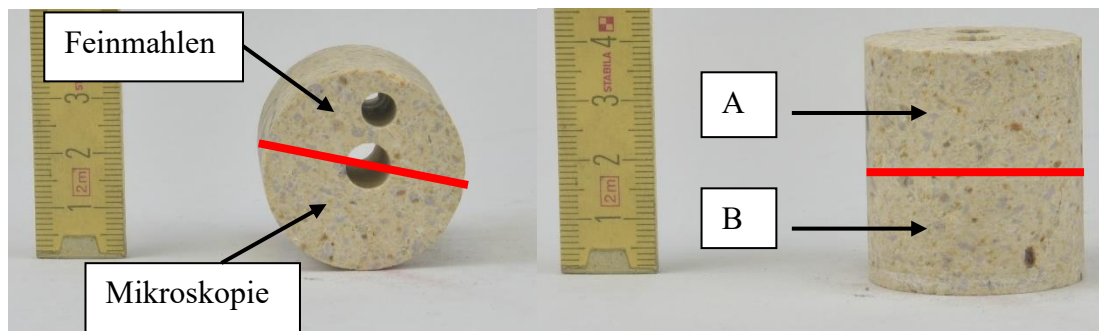


Abbildung 33: Zerteilung der Zylinder für die Untersuchung nach Prüfschema B

Zielsetzung der unterschiedlichen Analysen war es, den Einfluss der Atmosphären, der Temperatur und der Materialauswahl entsprechend zu charakterisieren und zu bewerten. Der Fokus lag dabei auf mikroskopischen und chemisch-mineralogischen Untersuchungen, mit der Zielsetzung den kritischen Korrosionsmechanismus zu bestimmen. Durch die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften sollten die strukturellen Auswirkungen der Korrosionsreaktionen charakterisiert werden.

Tabelle 13: Probenübersicht nach Material, Atmosphäre, Temperatur und Prüfschema

| Material | Ofenposition | Unterteilung | Atmosphäre | Temperatur [°C] | Schema |
|----------|--------------|--------------|------------|-----------------|--------|
| S32 | G1 | G1A | H100 | 903 - 1105 | B |
| | | G1B | | 1105 - 1143 | B |
| | I1 | H70 | 1150 | A | |
| | I2 | H85 | 1150 | B | |
| | I3 | | 1150 | A | |
| S38 | I4 | - | H100 | 1150 | A |
| | I5 | - | H70 | 1150 | B |
| | I6 | - | H85 | 1150 | A |
| S44 | I7 | - | H100 | 1150 | A |
| | I8 | - | | 1150 | B |
| | I9 | - | | 1150 | A |
| | G2 | G2A | H70 | 1136 - 1092 | B |
| | | G2B | H85 | 1092 - 961 | B |
| | G3 | G3A | | 961 - 834 | B |
| | | G3B | | 834 - 716 | B |

3.4.1 Makroskopisches Erscheinungsbild

Die Erfassung des makroskopischen Erscheinungsbildes der gesamten Zylinder wurde über die Aufnahme von Bildern mittels Digitalkamera durchgeführt. Hierzu wurden die Proben mit einem Maßstab versehen und in einem hell ausgeleuchteten Raum fotografiert. Dies ermöglichte die Bewertung der charakteristischen Farbänderungen am Probenmaterial.

3.4.2 Physikalische und strukturelle Analyse

3.4.2.1 Masseverlust

Zur Bestimmung des Masseverlustes in Bezug auf eine Einheitsfläche als Kennwert für die Korrosionsreaktion wurden die Proben vor und nach der Auslagerung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ g gewogen. Ergänzend wurden die Abmessungen der Proben mittels Messschieber bestimmt, um aus Masseverlust und Probenoberfläche den Masseverlust pro Flächeneinheit (ΔM_A) nach Formel (30) zu ermitteln. Da nur die Mantelflächen von Zylinder und Kanal in direktem Kontakt zum Reduktionsgas stehen, wurden nur diese für die Formel berücksichtigt.

$$\Delta M_A = \frac{\Delta M}{A} = \frac{M_0 - M_1}{(2 * \pi * r_Z * h) + (2 * \pi * r_K * h)} \quad (30)$$

| | |
|--------------|--|
| ΔM_A | Masseverlust pro Flächeneinheit [g/cm ²] |
| ΔM | Massedifferenz [g] |
| A | Mantelfläche Zylinder und Kanal [cm ²] |
| M_0 | Masse vor Auslagerung [g] |
| M_1 | Masse nach Auslagerung [g] |
| r_Z | Radius Zylinder [cm] |
| r_K | Radius Kanal [cm] |
| h | Höhe der Probe [cm] |

3.4.2.2 Porosität, Rohdichte und Kaltdruckfestigkeit

Nach der Auslagerung in den unterschiedlichen Atmosphären wurde an allen Proben eine Bestimmung der Porosität und Rohdichte nach DIN EN 993-1:2019-03 durchgeführt. Ziel war es, strukturelle Veränderungen infolge der Gaskorrosion über die Erfassung physikalischer Eigenschaften zu erläutern. Zusätzlich wurde von jedem Material die Porosität, die Rohdichte und die Kaltdruckfestigkeit von Referenzproben im Ausgangszustand sechsfach bestimmt.

Diese Proben hatte dieselben Dimensionen wie die ausgelagerten Proben. Die Standardabweichung wurde nach Formel (31) ermittelt.

$$\text{Standardabweichung der Grundgesamtheit: } \sigma_{\text{Stabw}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (31)$$

| | |
|-------------------------|---|
| σ_{Stabw} | Standardabweichung der Grundgesamtheit |
| N | Gesamtzahl |
| x_i | Beobachtungswert |
| μ | Arithmetisches Mittel der Grundgesamtheit |

Die Kaltdruckfestigkeit (KDF) wurde in Anlehnung an DIN EN 993-5:2019-3 gemessen. Abweichend zur Norm waren Kanäle in den Proben vorhanden und die Probenhöhe betrug $h = 40$ mm. In der Norm sind Zylinder mit den Dimensionen $D = 36$ mm und $h = 36$ mm ohne darin enthaltende Kanäle vorgegeben. Entsprechend wurde mit der in der Norm enthaltenden Empfehlung gearbeitet, nur Prüfergebnisse, die mit den gleichen Prüfkörpermaßen gemessen wurden, zu vergleichen. Die Festigkeitsveränderung sollte mögliche Schädigungen oder mechanische Schwächungen der feuerfesten Probekörper aufzeigen. Es wurden jeweils zwei Proben pro Material aus dem isothermen Ofenbereich untersucht. Analog zur Porosität wurde die Druckfestigkeit an unbelasteten Proben sechsfach bestimmt und die Standardabweichung nach Formel (31) berechnet.

3.4.3 Chemische und mineralogische Analyse

Die Teilstücke der Prüfkörper für Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Glühverlust, Gesamtkohlenstoffgehalt und Röntgenbeugungsanalyse (RBA) wurden in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbid-Mahlwerk für $t = 30$ s zerkleinert.

3.4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse, Glühverlust, Gesamtkohlenstoff

Die RFA wurde im Schmelzaufschlussverfahren nach DIN EN ISO 12677:2013-02 durchgeführt. Der Glühverlust und Gesamtkohlenstoffanteil wurde nach DIN EN ISO 21068-2:2008-12 an pulverförmigen Proben gemessen. Da die Korrosionsreaktion von H_2 mit SiO_2 unter Bildung von SiO (g) weitgehend bekannt ist (siehe Formel (18)), sollte mit dieser Messung eine mögliche Reduzierung des SiO_2 -Gehalts bestimmt werden.

3.4.3.2 Ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse

Die ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) wurde an der Querschnittsfläche der Proben zwischen Außenseite und Bohrung durchgeführt. Die Proben wurden dazu unter Vakuum in Epoxidharz eingebettet und die Querschnittsfläche geschliffen und poliert. Für die Messung wurde ein Bruker Nano GmbH M4 Tornado verwendet. Der Messpunkt hatte eine Größe von $d = 20 \mu\text{m}$. Die Auswertung erfolgte flächenbezogen mit farbigen Darstellungen der vorhandenen Elemente auf dem mikroskopischen Bild (z.B. Si, Al, Fe). Ergänzend zur RFA an der gemahlten Gesamtprobe können Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung so ortszugeordnet diskutiert werden (Korn, Matrix, Reaktionszone).

3.4.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels RBA an pulverförmigen Proben nach DIN EN 13925-1:2003 bestimmt. Als Messgerät wurde ein Panalytical X'PERT PRO MRD verwendet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte zur Übersicht semiquantitativ, ergänzend dazu wurden die Diagramme der Messungen diskutiert. Die Nachweisgrenze liegt typischerweise bei 1 Ma.-% Phasenanteil, abhängig von der Mineralphase, der Kristallinität und der Überlagerung mit anderen Reflexen. Ziel ist es, die Veränderungen der kristallinen Phasenzusammensetzung und der Glasphase vor und nach den Versuchsdurchführungen zu bestimmen.

3.4.3.4 Zonare Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Temperaturgradient wurde der Reaktionsfortschritt im Probenmaterial in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Dazu wurde ein Material (S44) ausgewählt, das die wesentlichen Rohstoffe der betrachteten Systeme enthält und in einem geeigneten Temperaturbereich ausgelagert wurde. Um die höchstmögliche Aussagekraft zur Auswirkung der H_2 -Korrosion zu erzielen, wurde diese Untersuchung nur an Proben aus der Atmosphäre H100 durchgeführt. In Tabelle 14 sind die verwendeten Proben und deren äquivalente Temperatur zugeordnet. An diesen Proben wurde die äußere Reaktionszone mit einer Stärke von $b = 2 \text{ mm}$ mittels Diamantdrahtsäge (Wiretec DWS.50E, Drahtstärke $d = 0,45 \text{ mm}$) abgetrennt und eine qualitative Phasenanalyse nach der Methode des inneren Standards und Rietveld durchgeführt. Als Standard wurde Aluminiumpulver mit einem Anteil von 50 Ma.-% verwendet.

Tabelle 14: Proben zur Messung der zonaren RBA in Abhängigkeit der Temperatur

| Material | Ofenposition | Atmosphäre | Temperatur [°C] |
|----------|--------------|------------|-----------------|
| S44 | I8 | H100 | 1150 |
| S44 | G2A | H100 | 1116 |
| S44 | G2B | H100 | 1027 |
| S44 | G3A | H100 | 900 |
| S44 | G3B | H100 | 770 |

3.4.4 Mikroskopie

Zur optischen Beschreibung der Korrosionseffekte an den verschiedenen Gefügebestandteilen wurde das Lichtmikroskop und das REM verwendet. Die Probenvorbereitung für beide Prüfungen fand analog zu der Probenvorbereitung der μ -RFA statt (vgl. Abschnitt 3.4.3.2). Als Lichtmikroskop wurde das VHX-S750EA von Keyence verwendet. Gemessen wurde in den Vergrößerungen $100x \leq M \leq 1000x$. Zusätzlich wurde mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie eine Punktmessung zur Elementbestimmung durchgeführt (Größe Laserpunkt $d = 10 \mu\text{m}$).

3.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Zur REM-Untersuchung wurden die ausgewählten eingebetteten Proben S44-Referenz, S44I8H100 und S44G3BH100 mit Kohlenstoff beschichtet. Es wurde der Kohlebeschichter Quorum Q 150T ES plus verwendet und die resultierende Schichtdicke lag im Bereich von $3 \text{ nm} \leq d \leq 10 \text{ nm}$. Die Untersuchungen wurden mithilfe eines EVO 15 Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss durchgeführt. Die bildgebenden Messungen wurden als Detektion von Rückstrahlelektronen (engl.: backscattered electrons – BSE) umgesetzt. Ergänzend dazu wurde die Elementzusammensetzung als Punkt- oder Flächenmessung durch die Kopplung des REM mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray analysis – EDX) bestimmt. Dazu wurde ein Ultimax 65 Detektor der Firma Oxford Instruments verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von $U = 15 \text{ kV}$ erstellt. Die Vergrößerung lag im Bereich von $100x \leq M \leq 2500x$.

4 Ergebnisse

4.1 Thermodynamische Simulationsrechnungen

Ergänzend zu den folgenden Abbildungen sind im Anhang unter A 1 bis A 9 die Diagramme der thermochemischen Modellrechnungen der unteren Zonen in voller Größe dargestellt. Bezugnehmend auf die Ausgangsmasse der simulierten Proben mit $m = 100$ g werden die Masseänderungen in den folgenden Absätzen in der Einheit Ma.-% beschrieben.

4.1.1 Material S44

Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationsrechnungen für das Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre werden in Abbildung 34 bis Abbildung 36 wiedergegeben. Im linken Bereich der Abbildungen ist der Ausschnitt des Masseanteils (m) bei $10,0 \text{ g} < m < 80,0 \text{ g}$ dargestellt.

Die mineralogisch dominierende Hauptphase ist Mullit mit einem Anteil von > 70 Ma.-%, dessen quantitativer Anteil allerdings bei allen Atmosphären mit zunehmender Temperatur von $T = 500 \text{ °C}$ auf $T = 1200 \text{ °C}$ abnimmt. Der Anteil SiO_2 beträgt bei allen Atmosphären $15,0 \text{ Ma.-%} < m < 20,0 \text{ Ma.-%}$. Bis $T = 960 \text{ °C}$ steigt der Anteil SiO_2 leicht an. Bei $T = 960 \text{ °C}$ kommt es zu einem sprunghaften Verlust des SiO_2 -Anteils um 10 Ma.-%, bei $960 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ sinkt der Anteil SiO_2 stetig auf $15,0$ Ma.-% ab. Beim sprunghaften Verlust bei $T = 960 \text{ °C}$ bildet sich eine Schmelzphase (SLAGA#1). Diese besteht hauptsächlich aus SiO_2 und dem Feldspat Orthoklas (KAlSi_3O_8). Beide Anteile sinken bei $T > 960 \text{ °C}$ analog zur Erhöhung der Schmelzphase. Der Anteil Schmelze steigt auf $8,0$ Ma.-% bei $T = 1200 \text{ °C}$ an. Bei den Atmosphären H100 und H85 liegt Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) stetig mit $3,2$ Ma.-% vor. Bei der Atmosphäre H70 sinkt der Anteil bei $T > 1100 \text{ °C}$ auf $2,7$ Ma.-%. In der Atmosphäre H100 ist Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) bei $T < 960 \text{ °C}$ stetig mit einem Anteil von $0,9$ Ma.-% vorhanden, bei $960 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ sinkt der Anteil auf $0,7$ Ma.-%. Bei den Atmosphären H70 und H85 existiert bei $T < 800 \text{ °C}$ parallel zum Anorthit die Phase $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, die sich dann bedingt durch die Zunahme des Anorthits zersetzt. Bei $T > 960 \text{ °C}$ verläuft der Anteil des Anorthits bei H85 analog zu H100, während sein Anteil bei H70 bis $T = 1100 \text{ °C}$ verbraucht wird. Bei der Atmosphäre H100 wird TiO_2 schrittweise durch Abnahme des Sauerstoffanteils zu Ti_2O_3 reduziert. Zur besseren Übersicht sind die Übergangphasen und das Verhältnis von Ti zu O in Tabelle 15 dargestellt. Das Eisen liegt parallel zum Ti_xO_y als Fe vor. Analog bildet

sich beim Vorliegen von Fe ein Eisenphosphat (Fe_3P). Bei den Atmosphären H70 und H85 entsteht die Mischphase $(\text{FeO})(\text{TiO}_2)$. Bei Anwesenheit dieser Phase liegt kein Fe, Fe_3P oder Ti_xO_y vor. Bei Anwesenheit von Wasserdampf (H70) reduziert sich der Anteil an Schmelzphase rapide bei $T = 1100\text{ °C}$. Analog zum Verbrauch von $(\text{FeO})(\text{TiO}_2)$, Anorthit und Cordierit erhöht sich parallel der Anteil TiO_2 .

Bei Atmosphäre H85 kommt es zur Ausscheidung von festem Kohlenstoff bei $T > 760\text{ °C}$. Da dieser dann als Reaktionspartner zur Verfügung steht, bilden sich in der Atmosphäre geringe Anteile TiC und Fe_3C . Diese Carbide existieren bei $T > 810\text{ °C}$ (Fe_3C) und $T > 1120\text{ °C}$ (TiC) mit einem Anteil bei $T = 1200\text{ °C}$ von 1,0 Ma.-% bezogen auf die Feststoffe.

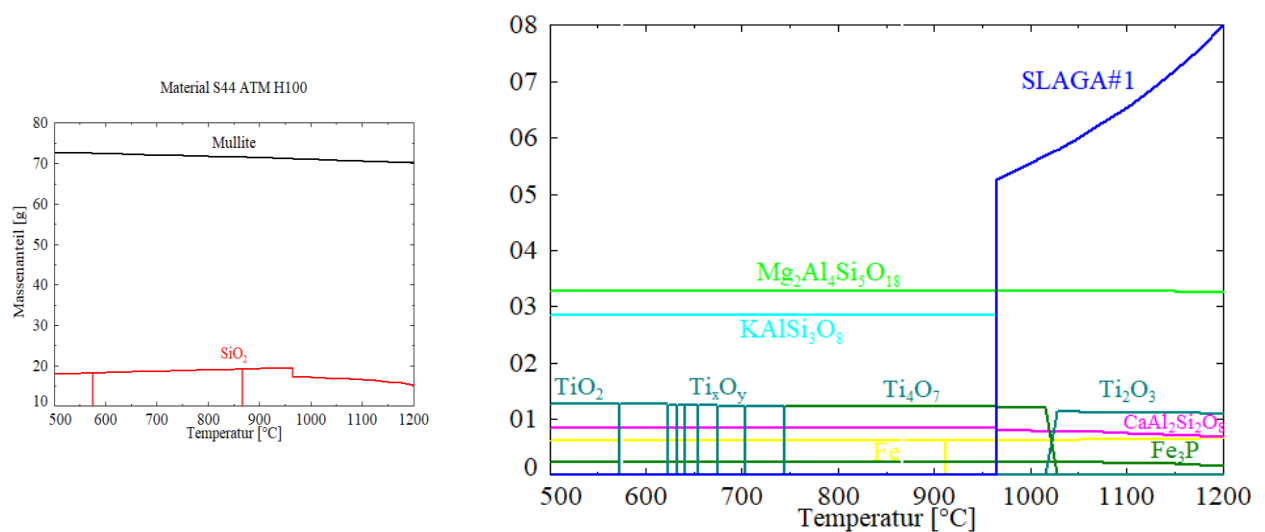


Abbildung 34: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H100, Bereich $0\text{ g} < m < 8\text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

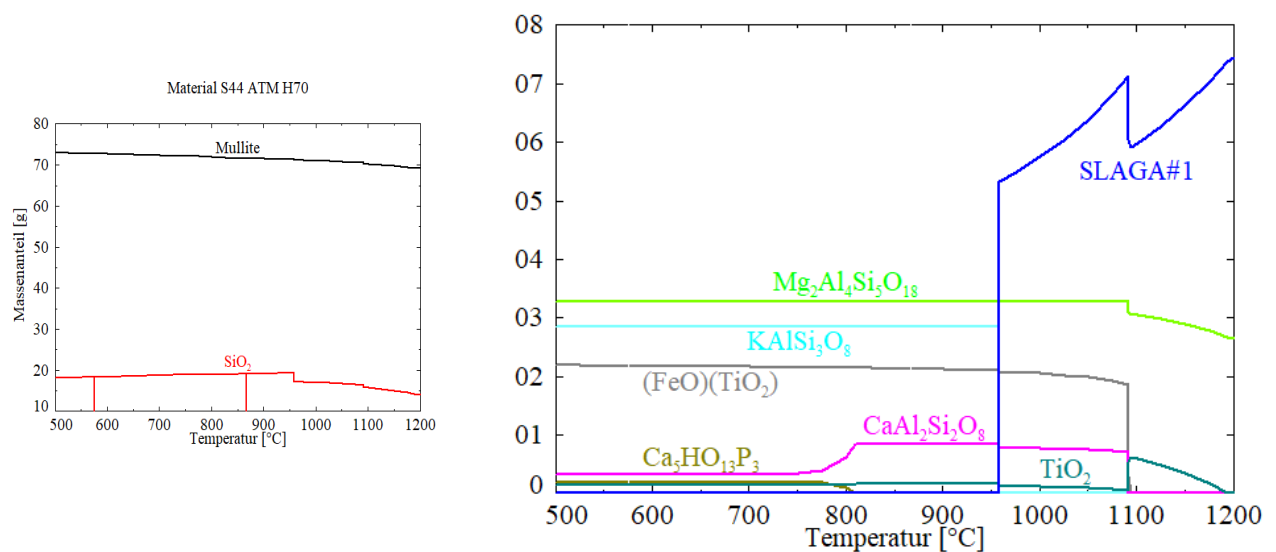


Abbildung 35: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H70, Bereich $0\text{ g} < m < 8\text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

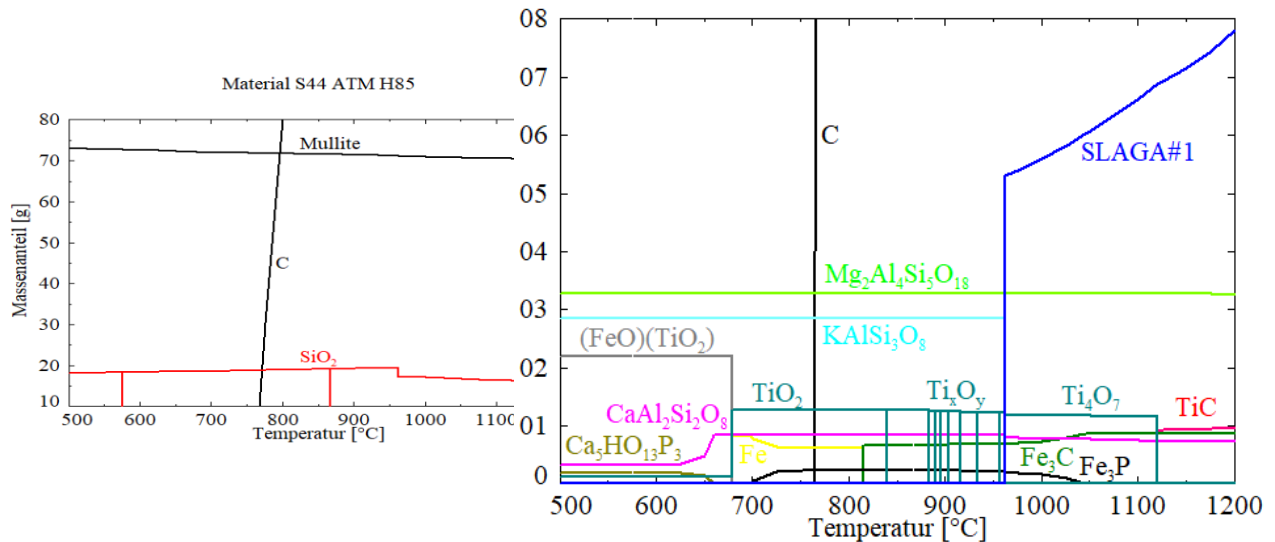


Abbildung 36: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 8 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

Tabelle 15: Übergangsoxide bei der Reduktion von Titanoxid

| Ti _x | O _y | Ti / O-Verhältnis | Ti _x | O _y | Ti / O-Verhältnis |
|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| 1 | 2 | 0,50 | 7 | 13 | 0,54 |
| 20 | 39 | 0,51 | 6 | 11 | 0,55 |
| 10 | 19 | 0,53 | 5 | 9 | 0,56 |
| 9 | 17 | 0,53 | 4 | 7 | 0,57 |
| 8 | 15 | 0,53 | 2 | 3 | 0,67 |

4.1.2 Material S38

Das Material S38 besteht hauptsächlich aus Mullit mit einem Anteil von 85 Ma.-% bei $T = 500 \text{ °C}$ in allen berechneten Atmosphären (vgl. Abbildung 37 bis Abbildung 39). Dieser nimmt bei $T < 1200 \text{ °C}$ stetig ab. Der Anteil von SiO₂ beträgt bei allen Atmosphären $10,0 \text{ Ma.-%} < m < 15,0 \text{ Ma.-%}$. Bis $T = 960 \text{ °C}$ steigt der Anteil SiO₂ leicht an. Bei $T = 960 \text{ °C}$ kommt es zu einem sprunghaften Verlust um 2,0 Ma.-%, bei $960 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ sinkt der Anteil SiO₂ stetig auf 10,0 Ma.-%. Analog zur Probe S44 findet eine Zunahme an Schmelzphase gleichzeitig mit der Reduzierung von SiO₂ und Orthoklas statt. In der Atmosphäre H100 bei $T = 960 \text{ °C}$ wurden 3,1 Ma.-% Schmelzphase berechnet, bei Erhöhung der Temperatur steigt der Anteil auf 4,8 Ma.-%. Bei der Atmosphäre H85 ist der Anteil von Schmelzphase geringer, er beträgt 4,6 Ma.-%. Die weiteren Phasen verhalten sich in Atmosphäre H100 analog zur Probe S44H100 (Abbildung 34), jedoch mit geringeren Anteilen die aus Abbildung 37 zu entnehmen

sind. In den Atmosphäre H85 und H70 bildet sich die Phase Almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), die sich bei $T = 660^\circ\text{C}$ zu $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ wandelt (H70) oder bei $T = 630^\circ\text{C}$ nicht mehr vorliegt, da Fe und TiO_2 stabil sind (H85). Bei der Atmosphäre H70 ist eine Abnahme der Schmelzphase, analog zur Reduzierung des Anteils von $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, Cordierit, Anorthit und $(\text{FeO})(\text{TiO}_2)$ bei $T = 1100^\circ\text{C}$ ersichtlich. Bei $1100^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ erhöht sich der Anteil Schmelzphase auf 4,3 Ma.-%. Bei der Atmosphäre H85 liegt bei $T > 760^\circ\text{C}$ fester Kohlenstoff vor.

Aus den Phasen Almandin, $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ und $(\text{FeO})(\text{TiO}_2)$ entsteht bei $640^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ Anorthit, Eisen und TiO_2 . Ab $T = 700^\circ\text{C}$ liegt Fe_3P als stabile Phase vor. Bei $T = 815^\circ\text{C}$ bildet sich Fe_3C und bei $T = 1120^\circ\text{C}$ TiC.

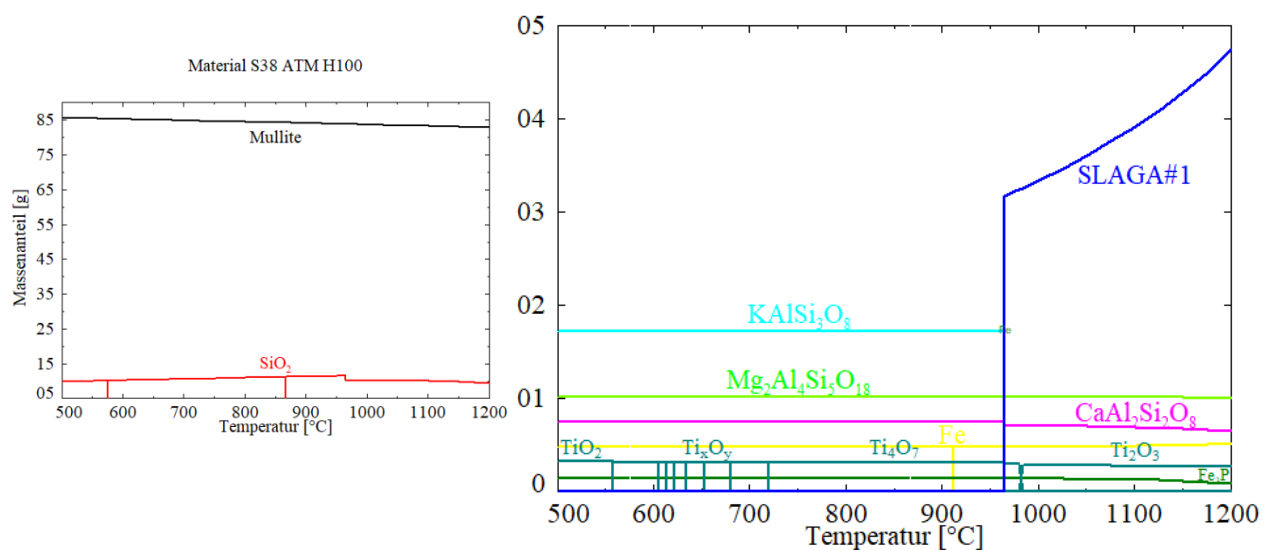


Abbildung 37: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H100, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

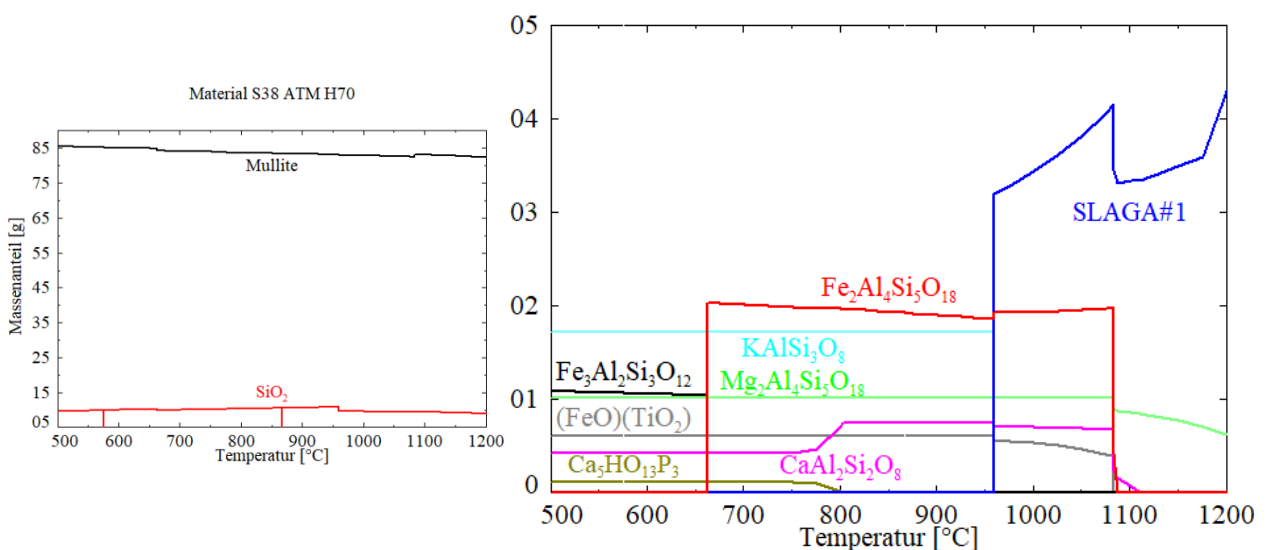


Abbildung 38: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H70, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

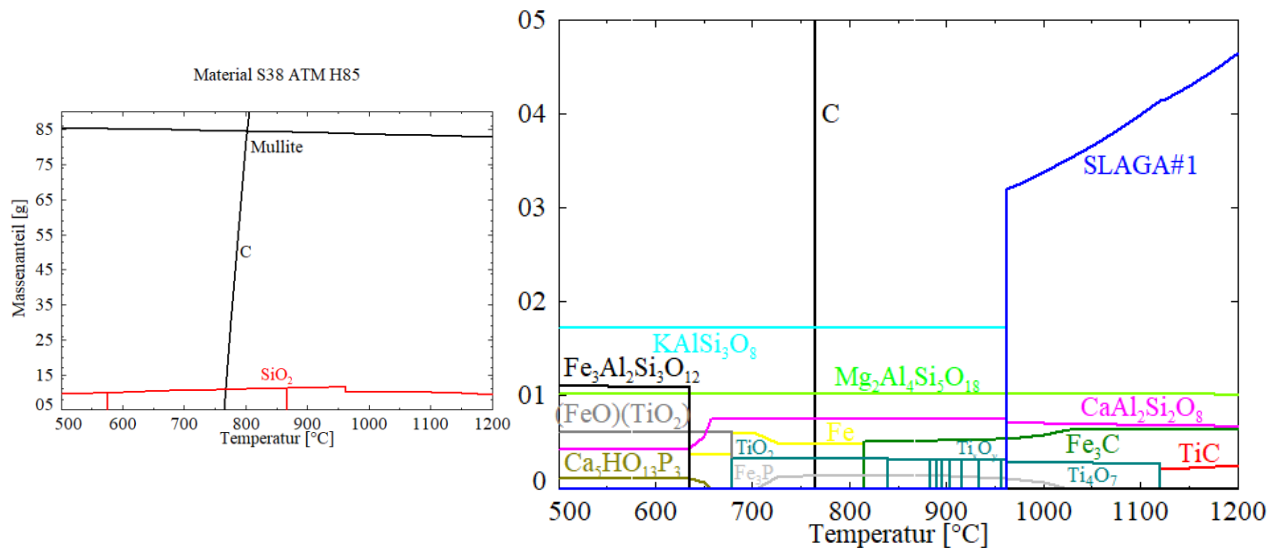


Abbildung 39: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

4.1.3 Material S32

Basierend auf der chemischen Zusammensetzung des Materials S32 sind bei allen Atmosphären unterschiedliche Hauptphasen im Vergleich zu S38 und S44 stabil. In den Abbildung 40 bis Abbildung 42 sind die berechneten Gleichgewichtszustände dargestellt. Bei der Atmosphäre H100 (Abbildung 40) liegt Mullit als Hauptphase vor und der Anteil beträgt $70 \text{ Ma.-%} < m < 80 \text{ Ma.-%}$. Bei $T = 560 \text{ °C}$ kommt es zu einer rapiden Zunahme von Mullit und Sapphirin ($\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$), während die Anteile der Phasen Cordierit und Korund (Al_2O_3) reduziert sind. Bei $560 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ sinkt der Anteil an Mullit stetig von auf $76,0 \text{ Ma.-%}$ und parallel erhöht sich der Anteil an Cordierit auf $13,0 \text{ Ma.-%}$. Der bei $T = 560 \text{ °C}$ stabile Sapphirin wird mit steigender Temperatur im Anteil reduziert, bis bei $T > 1100 \text{ °C}$ kein stabiler Anteil mehr berechnet wurde. Bei $1160 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ folgt ein kurzer Stabilitätsbereich, der bei $T > 1200 \text{ °C}$ wieder bei einem Anteil von $0,0 \text{ Ma.-%}$ endet. Des Weiteren liegen Fe_2P und FeP im Wechsel mit einem Anteil von $0,8 \text{ Ma.-%} < m < 1,0 \text{ Ma.-%}$ vor. Wie bei Probe S44H100 wurde TiO_2 bei $T = 500 \text{ °C}$ als eine stabile Phase berechnet. Die Bildung von Schmelzphase erfolgt ab $T > 1130 \text{ °C}$ aus der bis dahin stabilen Phase Orthoklas. Die Menge an Schmelzphase erhöht sich bis $T = 1150 \text{ °C}$ auf $3,9 \text{ Ma.-%}$. Zwischen $1150 \text{ °C} < T < 1200 \text{ °C}$ reduziert sich der Anteil der Schmelzphase auf $3,5 \text{ Ma.-%}$.

Bei Anwesenheit von Wasserdampf (H70) wird mehr Schmelzphase aus den vorliegenden Oxiden gebildet (vgl. Abbildung 41). Die Bildung von SLAGA#1 beginnt bereits bei $T = 830 \text{ °C}$ aus $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $(\text{FeO})_2(\text{TiO}_2)$ und $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Bei $T > 850 \text{ °C}$ reduziert sich der Schmelzphasenanteil auf $0,7 \text{ Ma.-%}$ bis $T = 1150 \text{ °C}$. Der Anteil an Cordierit reduziert

sich bei $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls zu Gunsten von Anorthit. Der Anteil von Anorthit steigt bei $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 3,6 Ma.-%, ehe der Anteil bis $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter auf 4,8 Ma.-% steigt. Bei $T > 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der Anteil Schmelzphase rapide auf 7,1 Ma.-% bei $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu. Analog reduzieren sich die Anteile der übrigen Oxide.

Bei der Atmosphäre H85 steht fester Kohlenstoff als Reaktionspartner zur Verfügung. Analog zu den Proben S44 und S38 bilden sich mit Kohlenstoff, wie in Abbildung 42 gezeigt, aus den Bestandteilen TiO_2 , $(\text{FeO})(\text{TiO}_2)$, Fe, Fe_2P und Fe_3P sowohl Eisencarbid und als auch Titancarbid. Bei niedrigen Temperaturen $T < 700 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die Phasen $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, Al_2O_3 , $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ stabil, die sich bei $T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$ in Anorthit und Sapphirin umwandeln. Der Sapphirin hat analog zu S32H100 einen Stabilitätsbereich zwischen $700 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Ab $T = 1140 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt Schmelzphase vor, deren Menge rapide auf 3,7 Ma.-% bei $T = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ansteigt. Zwischen $1170 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert sich der Massenanteil auf 3,1 Ma.-%, was dem ursprünglichen Anteil Orthoklas entspricht.

Ergänzend zu den Untersuchungen von Gasmisch und Feuerfestmaterial wurden ebenfalls die mineralogischen stabilen Phasen innerhalb der Gase nach Atmosphäre H85 berechnet. In Abbildung 43 ist die Berechnung dargestellt. Es zeigt sich, dass die Abscheidung von festem Kohlenstoff bei $T > 760 \text{ }^\circ\text{C}$ allein bedingt durch die Zusammensetzung der Gasmischung entsteht. Daneben erhöhen sich die Anteile von H_2 und CO , während sich die Anteile von CH_4 und H_2O mit zunehmender Temperatur verringern.

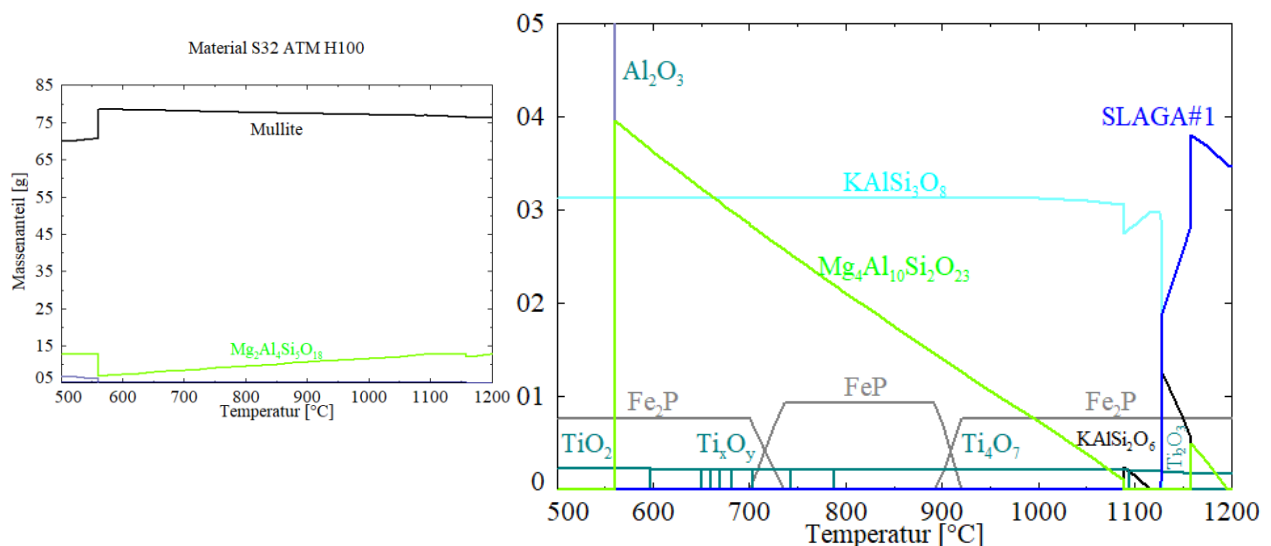


Abbildung 40: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H100, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

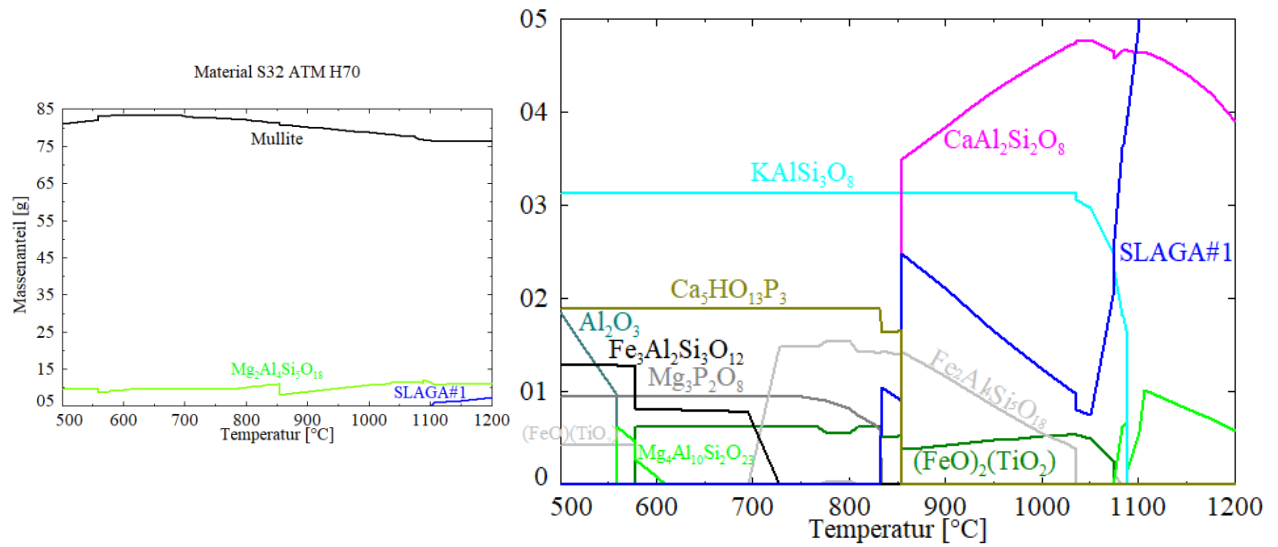


Abbildung 41: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H70, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

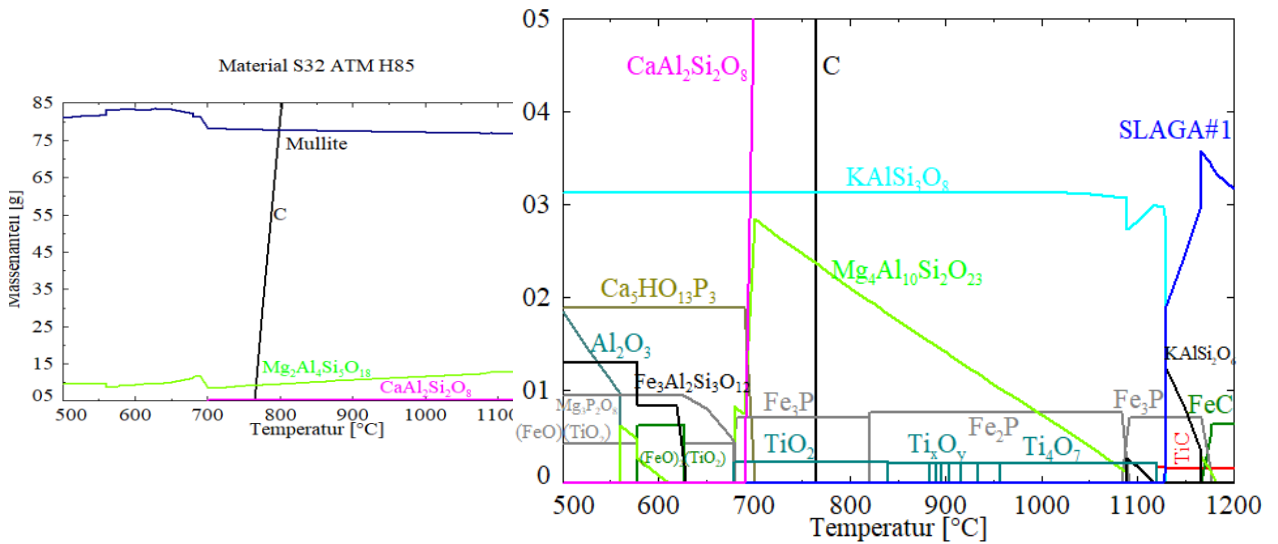


Abbildung 42: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H85, Bereich $0 \text{ g} < m < 5 \text{ g}$ rechts vergrößert dargestellt

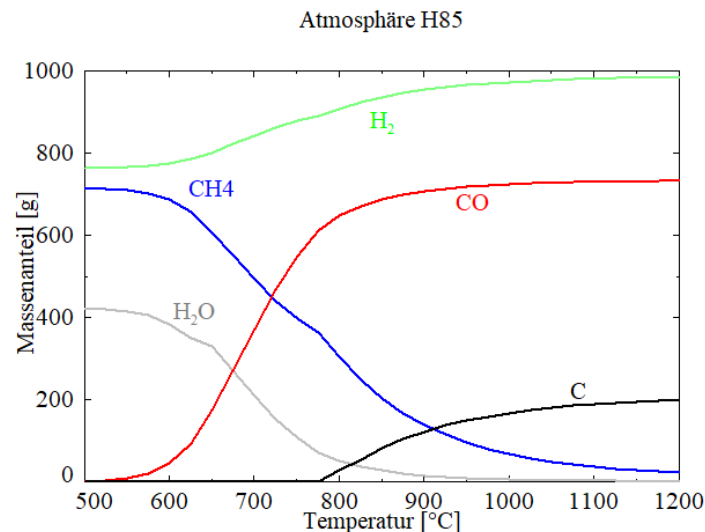


Abbildung 43: Berechnete Gaszusammensetzung H85 in Abhängigkeit der Temperatur

4.2 Charakterisierung der makroskopischen und physikalischen Korrosionseffekte

4.2.1 Makroskopisches Erscheinungsbild

Die Einzelaufnahmen der Experimentalproben werden in den folgenden Abbildungen wiedergegeben. In Abbildung 50 ist eine Übersicht der zusammengesetzten Probestürme nach den Auslagerungsuntersuchungen gezeigt. Zusätzlich zu den Farbänderungen der im Folgenden beschriebene Einzelproben, ist in dieser Abbildung der Verlauf der Kohlenstoffausscheidung aus der Atmosphäre H85 zu erkennen. Ab Probe S32H85I2 ist abwärts am Turm der Kohlenstoffanteil sichtbar.

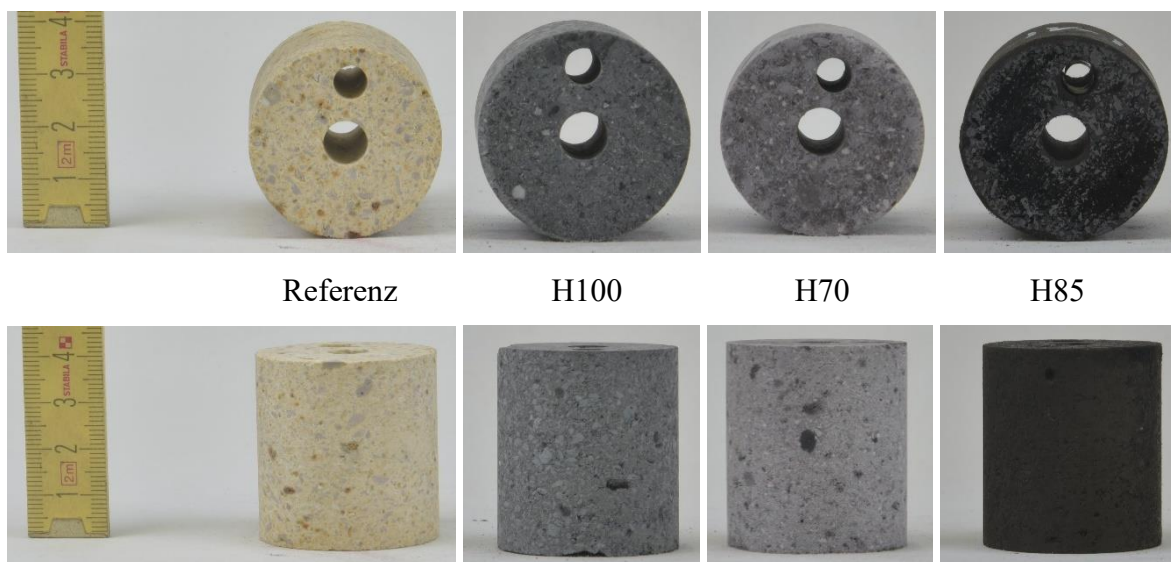


Abbildung 44: Farbunterschied bei $T = 1150 \text{ °C}$ von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre

In Abbildung 44 wird der Farbunterschied des Materials S44 bei $T = 1150 \text{ °C}$ in Abhängigkeit der Atmosphäre deutlich. Im Ausgangszustand ist das Material beige-braun, nach Auslagerung in H100 ist eine dunkle Graufärbung zu erkennen. Bei der Draufsicht werden eine dünne hellgraue Reaktionszone und das hellgraue Grobkorn sichtbar. Nach Auslagerung in H70 sind die Proben hellgrau gefärbt. Die Draufsicht dokumentiert, dass die Grobkörner hellgrau und das Feinkorn dunkelgrau sind. In der Außenansicht ist die Probe hellgrau. Durch Auslagerung in Atmosphäre H85 erscheint die Probe durch den anhaftenden Kohlenstoff schwarz. Die in Abbildung 45 und Abbildung 46 dargestellten Proben aus dem Temperaturgradienten S44G2 und S44G3 haben ein vergleichbares Erscheinungsbild mit der Einschränkung, dass bei S44G3H100 keine makroskopisch sichtbare hellgraue Reaktionszone vorhanden ist.

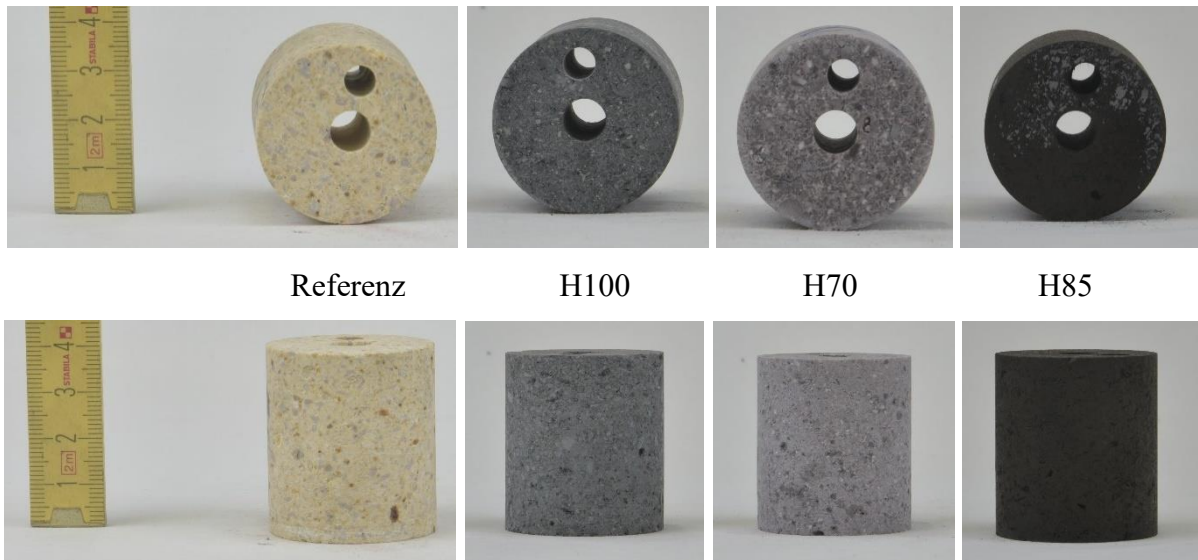


Abbildung 45: Farbunterschied im Bereich $961\text{ °C} < T < 1136\text{ °C}$ von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von unten nach oben

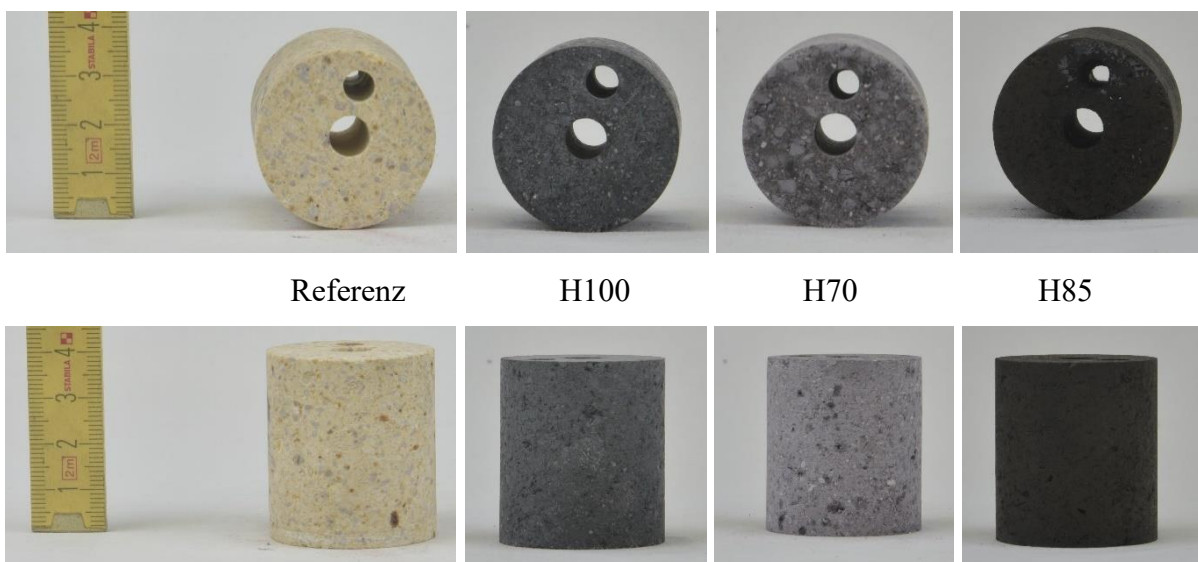


Abbildung 46: Farbunterschied im Bereich $716\text{ °C} < T < 961\text{ °C}$ von Material S44 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von unten nach oben

In Abbildung 47 ist der makroskopische Farbunterschied von Material S44 bei $T = 1150\text{ °C}$ dokumentiert. Die Referenzprobe erscheint beige-braun. Durch Auslagerung in Atmosphäre H100 wird die Probe dunkelgrau mit hellgrauem Grobkorn. Das ist sowohl in der Draufsicht als auch in der Außenansicht ersichtlich. Nach der Auslagerung in H70 erscheint die Probe in der Außensicht hellgrau. In der Draufsicht kann dennoch hellgraues Grobkorn von dunkelgrauer Matrix unterschieden werden. Die CH_4 -enthaltende Atmosphäre H85 färbte die Probe durch den neu gebildeten Kohlenstoff schwarz. Sowohl in der Draufsicht als auch in der Seitenansicht ist eine schwarze Kohlenstoffschicht zu erkennen.

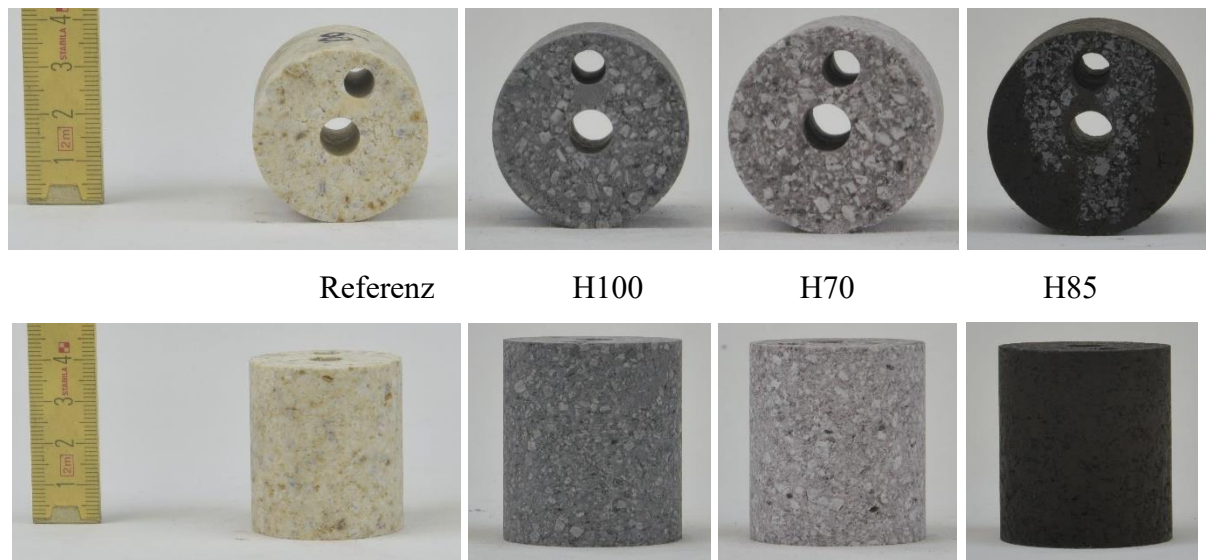


Abbildung 47: Farbunterschied bei $T = 1150\text{ °C}$ von Material S38 in Abhängigkeit der Atmosphäre

In Abbildung 48 ist die Farbänderung von Material S32 bei $T = 1150\text{ °C}$ dargestellt. Das Referenzmaterial erscheint beige-braun. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 zeigt das Material in der Draufsicht und der Außenansicht eine dunkelgraue Matrix mit hellgrauen Grobkörnern. Durch Zugabe von Wasserdampf in Atmosphäre H70 ist die Verfärbung der Probe hellgrau, wobei das Grobkorn geringfügig heller ist. Die Probe aus Atmosphäre H85 lag im Bildungsbereich des Kohlenstoffs (vgl. Abbildung 50). In der Draufsicht erscheint ein hellgraues Grobkorn umgeben von einer grauen Matrix. In der Außenansicht zeigt sich die Ausbildung einer Kohlenstoffanhaftung, beginnend ab ca. $h = 2\text{ cm}$ von oben. Der obere Teil erscheint wie in der Draufsicht, während der untere Teil eine Schwarzfärbung aufweist.

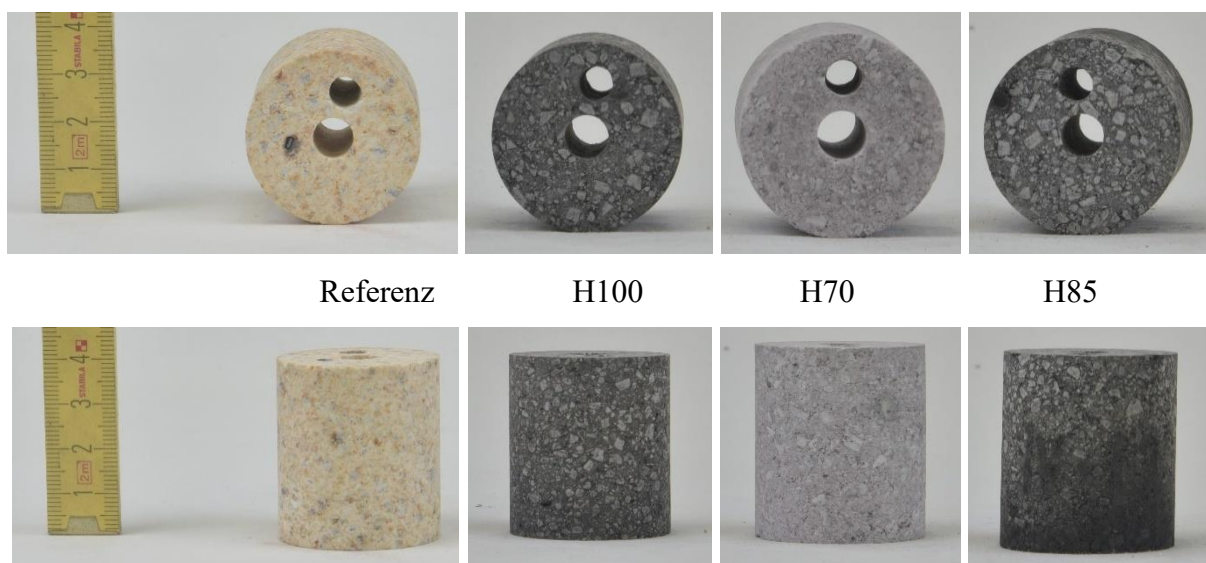


Abbildung 48: Farbunterschied bei $T = 1150\text{ °C}$ von Material S32 in Abhängigkeit der Atmosphäre. Beginnende Kohlenstoffausscheidung bei Atmosphäre H85

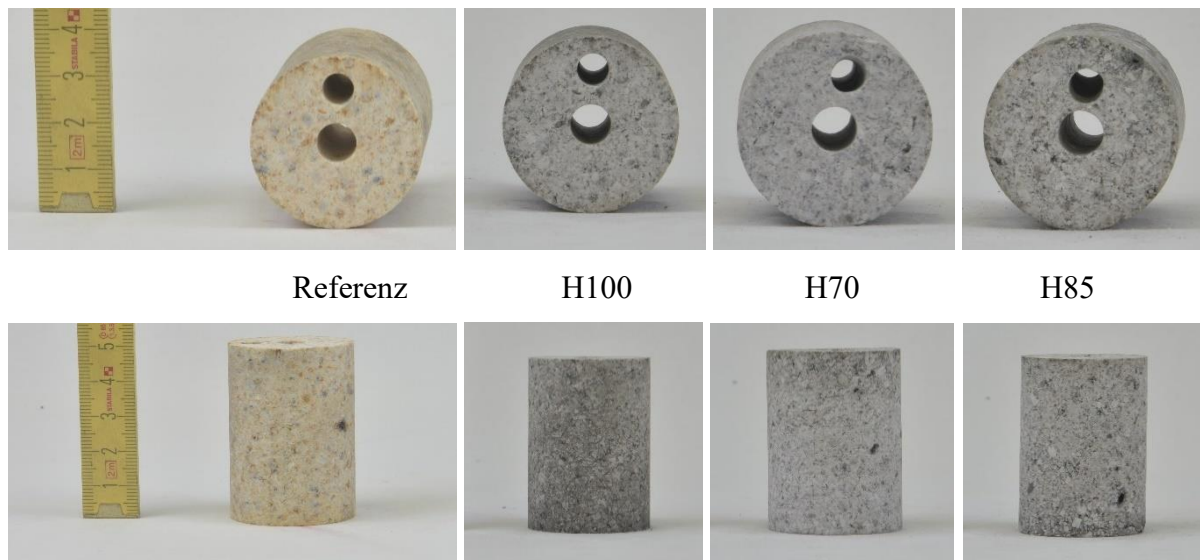


Abbildung 49: Farbunterschied im Bereich $903\text{ °C} < T < 1105\text{ °C}$ von Material S32 in Abhängigkeit der Atmosphäre, Temperaturanstieg von oben nach unten. Keine C-Ausscheidung bei H85

In Abbildung 49 ist das Probekörperverhalten im Temperaturbereich $903\text{ °C} < T < 1105\text{ °C}$ (G1) mit Material S32 gezeigt. Das obere Ende der Probe befand sich an der kälteren Seite. Die Färbung des Materials im Ausgangszustand ist analog zur bereits diskutierten Probe S32. In der Draufsicht der Probe aus Atmosphäre H100 erscheinen Grobkorn und Matrix gleichermaßen hellgrau, ebenso gibt die Draufsicht der Proben H70 und H85 einen gleichmäßigen Verlauf ohne klar erkennbares Grobkorn wieder. In der Außenansicht bei H100 ist im unteren Bereich das Feinmaterial um die Grobkörner dunkler verfärbt. Bei H85 ist dieser Trend ebenfalls leicht ersichtlich, da in diesem Bereich kein Kohlenstoff auf den Proben vorhanden ist. Nach Auslagerung in Atmosphäre H70 ist die Außenansicht hellgrau, ohne deutliche Unterscheidung von Grobkorn und Matrix.

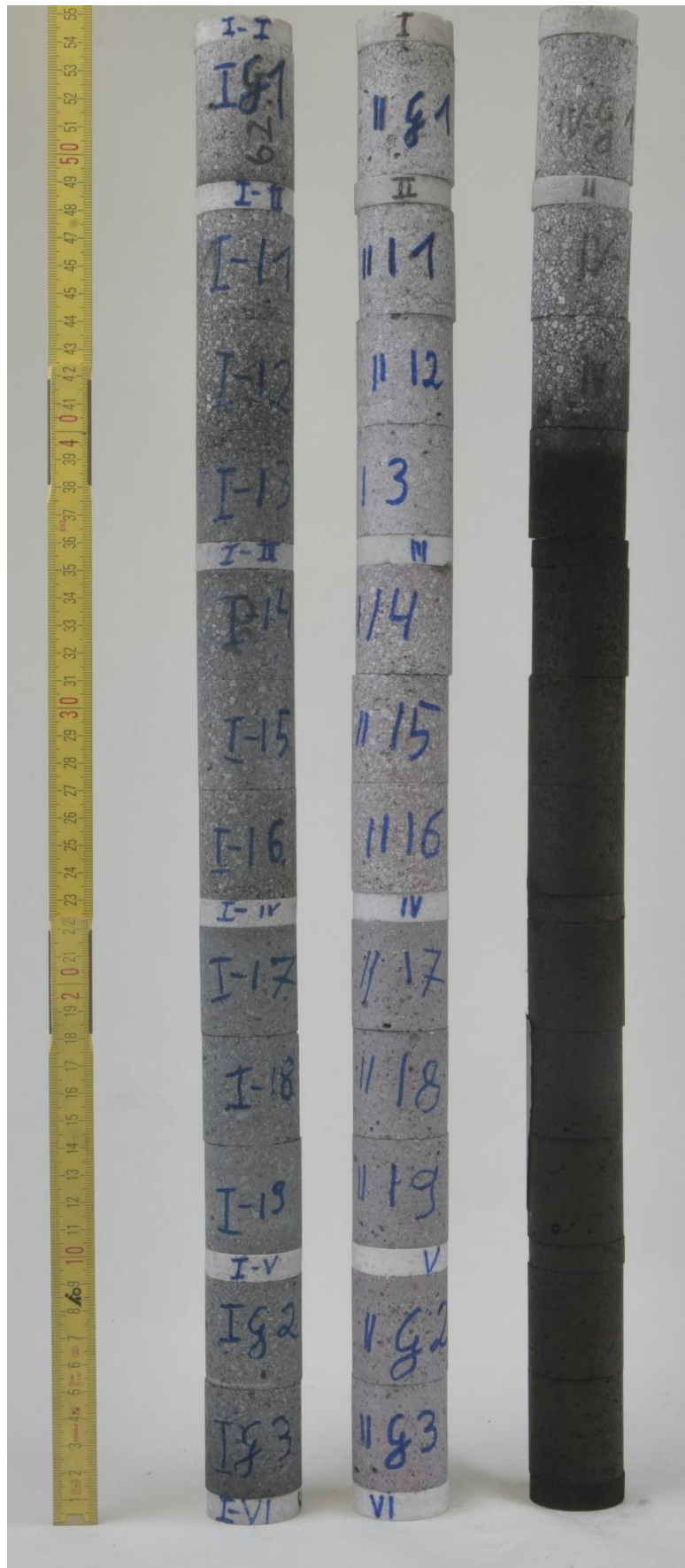


Abbildung 50: Übersicht der drei Probestürme nach den Auslagerungsversuchen in H100 (links), H70 (Mitte) und H85 (rechts). Proben 1 bis 4 aus S32, Proben 5 bis 7 aus S38 und Proben 8 bis 12 aus S44 (von oben nach unten)

4.2.2 Masseverlust

Abbildung 51 dokumentiert den Masseverlust der Proben im isothermen Bereich bei $T = 1150\text{ °C}$ in Abhängigkeit von Material und Atmosphäre. Die Materialien sind auf der x-Achse nach dem SiO_2 -Gehalt des Ausgangsmaterials aufgetragen. Auf der y-Achse wird der Masseverlust durch die Auslagerungsversuche in g/cm^2 dargestellt. Für die Atmosphäre H85 konnte der Masseverlust nicht sinnvoll berechnet werden, da es zu einer signifikanten Gewichtszunahme durch den gebildeten Kohlenstoff gekommen ist. In der Abbildung sind jeweils die drei ermittelten Einzelwerte aufgeführt.

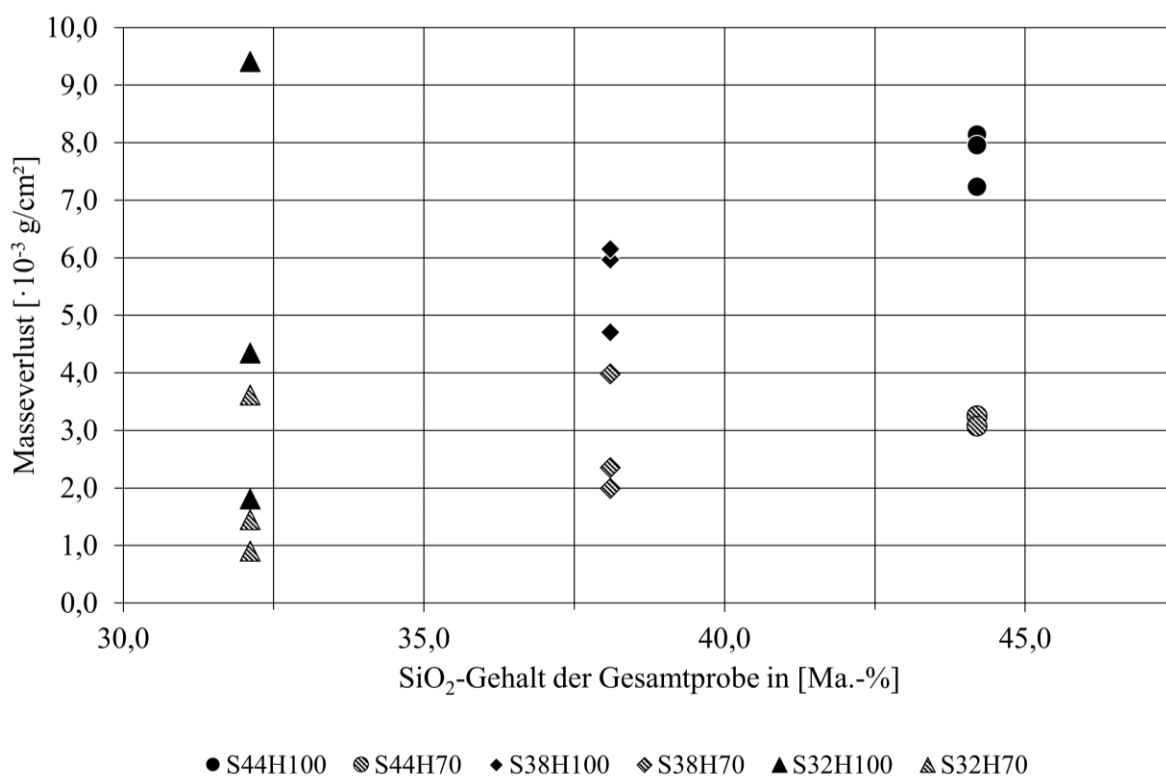


Abbildung 51: Masseverlust der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150\text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2

Das Material S32 hatte nach Auslagerung in Atmosphäre H100 einen Masseverlust von $\Delta M_A = 1,81 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 4,34 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und $\Delta M_A = 9,40 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$. In Atmosphäre H70 ist der Masseverlust bei zwei von drei Proben niedriger, er liegt bei $\Delta M_A = 0,90 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 1,45 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und $\Delta M_A = 3,62 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$. Den höchsten Wert erreichte jeweils die Probe S32I3. Das Material S38 hatte eine geringe Abweichung bei erhöhten Einzelwerten. Nach Atmosphäre H100 beträgt der Masseverlust $\Delta M_A = 4,70 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 5,97 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und $\Delta M_A = 6,15 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$. Im Vergleich dazu war der Masseverlust nach Atmosphäre H70 niedriger, er beträgt an den drei Proben $\Delta M_A = 3,98 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 1,99 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und

$\Delta M_A = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$. Bei Material S44 ist die Abweichung der Einzelproben im Vergleich am geringsten. Nach Atmosphäre H100 wurde ein Masseverlust von $\Delta M_A = 8,14 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 7,96 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ und $\Delta M_A = 7,23 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ gemessen. Durch die Zugabe von Wasserdampf in Atmosphäre H70 ergibt sich ein geringerer Masseverlust, wobei die Einzelwerte $\Delta M_A = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$, $\Delta M_A = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ und $\Delta M_A = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ betragen.

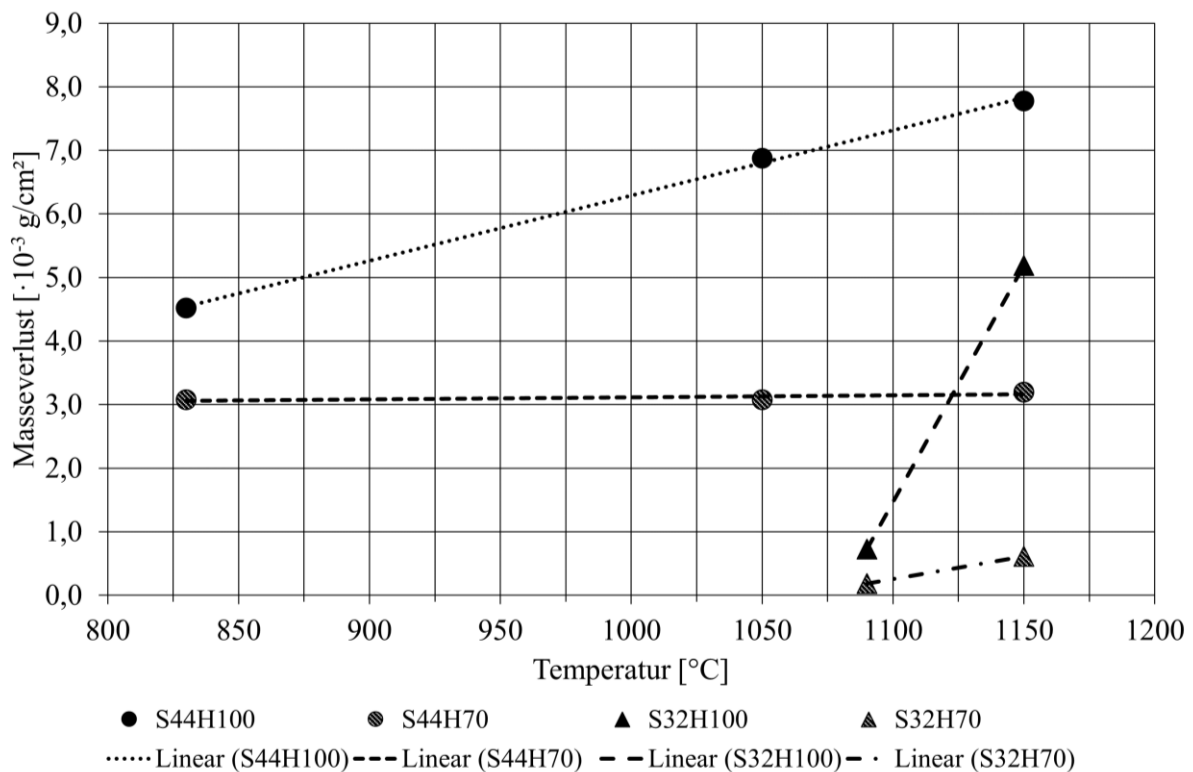


Abbildung 52: Masseverlust der Proben im Temperaturgradienten, Darstellung über der zugeordneten Temperatur

In Abbildung 52 ist der Masseverlust der Proben S44 und S32 in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur in $\cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ gezeigt. Für die Proben S44G2, S44G3 und S32G1 wurde jeweils die mittlere Temperatur in der Probe als Referenzwert für die Darstellung im Diagramm angenommen. Ergänzend wurden die Proben aus dem isothermen Bereich als Mittelwerte ebenfalls berücksichtigt. Aus Atmosphäre H85 konnten aufgrund der Massezunahme durch Kohlenstoffbildung keine vergleichbaren Daten generiert werden. Bei dem Material S44H100 nimmt der Masseverlust mit steigender Temperatur zu. Von $\Delta M_A = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ bei $T = 830 \text{ °C}$ steigt der Masseverlust auf $\Delta M_A = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ bei $T = 1050 \text{ °C}$ und weiter auf $\Delta M_A = 7,78 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ bei $T = 1150 \text{ °C}$. In Atmosphäre H70 liegt der Masseverlust von S44 nach $T = 830 \text{ °C}$ und $T = 1050 \text{ °C}$ bei $\Delta M_A = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$. Bei $T = 1150 \text{ °C}$ steigt er minimal auf $\Delta M_A = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ an.

Bei Material S32 beträgt der Masseverlust bei $T = 1090\text{ °C}$ und Atmosphäre H100 $\Delta M_A = 0,72 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und bei $T = 1150\text{ °C}$ $\Delta M_A = 5,18 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$. In der Atmosphäre H70 ist der Masseverlust bei $T = 1090\text{ °C}$ $\Delta M_A = 0,58 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ und bei $T = 1150\text{ °C}$ $\Delta M_A = 1,99 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^2$. Die Verläufe des Masseverlustes der unterschiedlichen Materialien sind durch eine lineare Trendlinie hervorgehoben.

4.2.3 Porosität, Rohdichte und Kaltdruckfestigkeit

In Abbildung 53 werden die Untersuchungsergebnisse der offenen Porosität wiedergegeben. Die Auftragung erfolgt über dem SiO_2 -Gehalt der Ausgangsproben auf der x-Achse. Der Mittelwert der Referenzprobe inklusive Standardabweichung ist um 0,2 Ma.-% auf der x-Achse verschoben, um die Darstellung zu verbessern. Die Einzelmesswerte der Probekörper sind zudem in Tabelle 16 abgetragen.

Tabelle 16: Übersicht der Porosität der Probekörper nach der Auslagerung

| ϕ [Vol.-%] | Referenz | H100 | | H70 | | H85 | |
|-----------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| S44 | $13,12 \pm 0,33$ | 13,28 | 13,82 | 13,14 | 13,17 | 0,53 | 1,59 |
| S38 | $11,21 \pm 0,43$ | 12,23 | 12,95 | 12,95 | 13,90 | 3,22 | 1,06 |
| S32 | $13,65 \pm 0,14$ | 13,86 | 14,21 | 13,32 | 13,21 | 13,67 | 8,06 |

Das Material S32 hat im Ausgangszustand eine offene Porosität von $\phi = 13,65 \pm 0,14\text{ Vol.-%}$. Durch Auslagerung in Atmosphäre H100 erhöht sich die offene Porosität geringfügig auf $\phi = 13,86\text{ Vol.-%}$ und $\phi = 14,21\text{ Vol.-%}$. Nach Einwirkung der Atmosphäre H70 ist die gemessene offene Porosität niedriger und die Messwerte betragen $\phi = 13,32\text{ Vol.-%}$ und $\phi = 13,21\text{ Vol.-%}$. Bei Atmosphäre H85 hat die Probe S32I1 eine Porosität von $\phi = 13,67\text{ Vol.-%}$, die Probe S32I3 im Bereich der Kohlenstoffbildung hat eine Porosität von $\phi = 8,06\text{ Vol.-%}$.

Das Material S38 besitzt im Ausgangszustand eine offene Porosität von $\phi = 11,21 \pm 0,43\text{ Vol.-%}$. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 steigt die Porosität auf $\phi = 12,23\text{ Vol.-%}$ und $\phi = 12,95\text{ Vol.-%}$ an. Die offene Porosität nach Auslagerung in H70 beträgt $\phi = 12,95\text{ Vol.-%}$ und $\phi = 13,90\text{ Vol.-%}$. Die mit Kohlenstoff bedeckten Proben aus Atmosphäre H85 haben eine deutlich verringerte offene Porosität von $\phi = 3,22\text{ Vol.-%}$ und $\phi = 1,06\text{ Vol.-%}$.

Das Material S44 weist eine offene Porosität von $\phi = 13,12 \pm 0,33$ Vol.-% auf. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 steigt die offene Porosität auf $\phi = 13,28$ Vol.-% und $\phi = 13,82$ Vol.-%. Die wasserdampfenthaltende Atmosphäre H70 führte zu einer nahezu unveränderten Porosität von $\phi = 13,14$ Vol.-% und $\phi = 13,17$ Vol.-%. Durch Vorliegen von Kohlenstoff aus der Atmosphäre H85 sinkt die offene Porosität deutlich auf $\phi = 0,53$ Vol.-% und $\phi = 1,59$ Vol.-%.

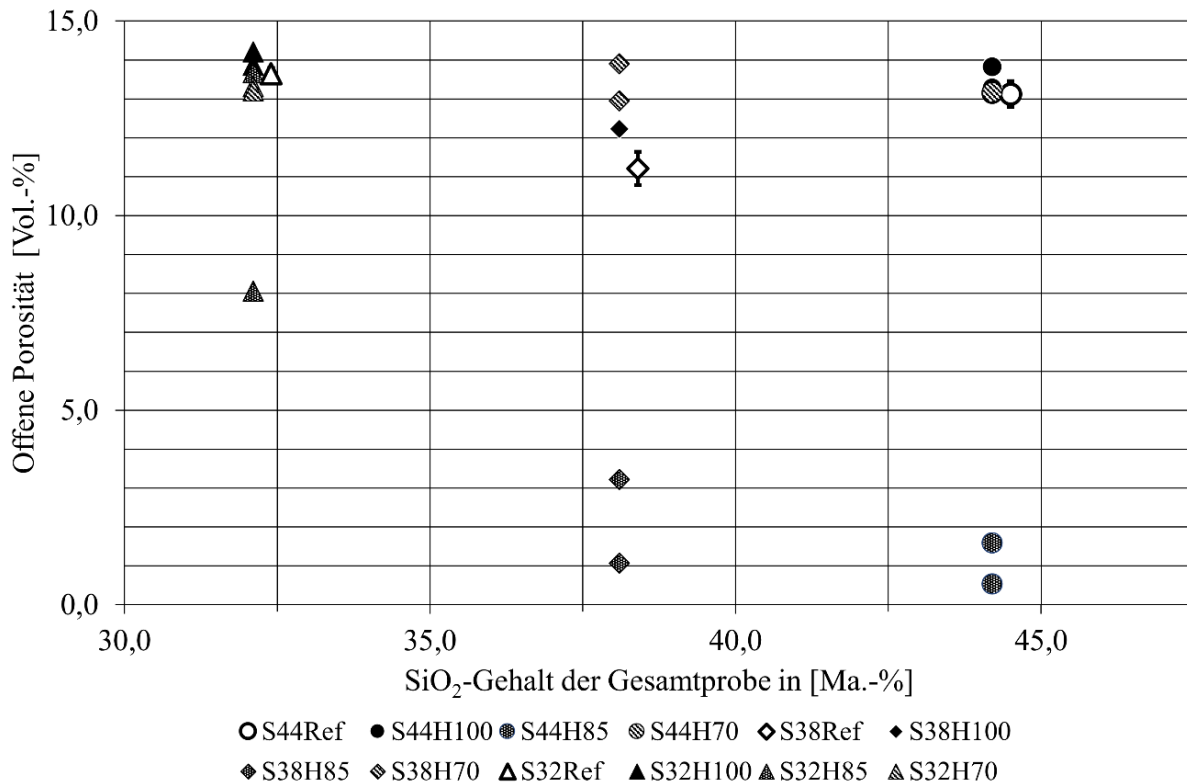


Abbildung 53: Offene Porosität der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150$ °C), Darstellung über den Anteil SiO_2

In Abbildung 54 werden die Untersuchungsergebnisse der Rohdichte wiedergegeben. Die Auftragung erfolgt über dem SiO_2 -Gehalt der Ausgangsproben auf der x-Achse. Der Mittelwert der Referenzprobe inklusive Standardabweichung ist um $0,2$ Ma.-% verschoben, um die Darstellung zu verbessern. Die Einzelmesswerte der Probekörper sind in Tabelle 17 abgetragen.

Tabelle 17: Übersicht der Rohdichte der Probekörper nach der Auslagerung

| ρ [g/cm ³] | Referenz | H100 | | H70 | | H85 | |
|-----------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| S44 | $2,47 \pm 0,01$ | 2,48 | 2,48 | 2,47 | 2,48 | 2,55 | 2,54 |
| S38 | $2,60 \pm 0,01$ | 2,59 | 2,60 | 2,58 | 2,56 | 2,68 | 2,66 |
| S32 | $2,66 \pm 0,00$ | 2,65 | 2,67 | 2,66 | 2,67 | 2,66 | 2,69 |

Das Material S32 hat im Ausgangszustand eine Rohdichte von $\rho = 2,66 \pm 0,00 \text{ g/cm}^3$. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 beträgt die Dichte $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,67 \text{ g/cm}^3$. Die Auswirkungen der Atmosphäre H70 auf die Dichte sind minimal, die Messwerte sind $\rho = 2,66 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,67 \text{ g/cm}^3$. Die Probe S32I3 in der Atmosphäre H85 besitzt eine Rohdichte von $\rho = 2,66 \text{ g/cm}^3$, die Probe S32I5 (in der Zone der Kohlenstoffbildung) eine Rohdichte von $\rho = 2,69 \text{ g/cm}^3$.

Das Material S38 hat im Ausgangszustand eine Rohdichte von $\rho = 2,60 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 beträgt die Rohdichte $\rho = 2,59 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,60 \text{ g/cm}^3$. Bei H70 wurde eine geringfügig niedrigere Dichte gemessen, wobei hier die Rohdichte $\rho = 2,58 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,56 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Die Proben aus Atmosphäre H85 haben eine höhere Rohdichte von $\rho = 2,68 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,66 \text{ g/cm}^3$.

Das Material S44 besitzt im Ausgangszustand eine Rohdichte von $\rho = 2,47 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 beträgt die Rohdichte bei beiden Proben $\rho = 2,48 \text{ g/cm}^3$. Die Proben aus Atmosphäre H70 haben eine Rohdichte von $\rho = 2,47 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,48 \text{ g/cm}^3$. Durch das Ausscheiden von Kohlenstoff an den Proben erhöht sich die Rohdichte aus Atmosphäre H85 auf $\rho = 2,55 \text{ g/cm}^3$ und $\rho = 2,54 \text{ g/cm}^3$.

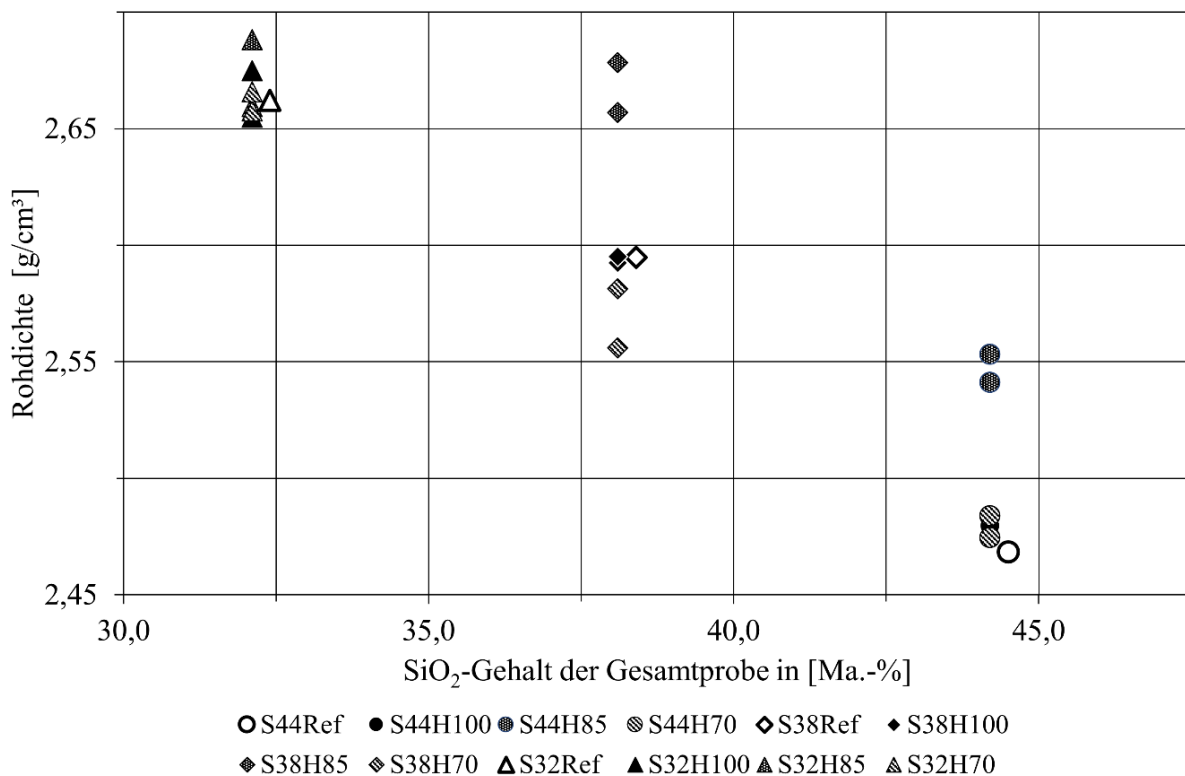


Abbildung 54: Rohdichte der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150 \text{ °C}$), Darstellung über den Anteil SiO_2

In Abbildung 55 sind die Untersuchungsergebnisse der Kaltdruckfestigkeit (KDF) dokumentiert. Die Auftragung erfolgt über dem SiO_2 -Gehalt der Ausgangsproben auf der x-Achse. Der Mittelwert der Referenzprobe inklusive Standardabweichung ist um 0,2 Ma.-% verschoben, um die Darstellung zu verbessern. Die Einzelmesswerte der Probekörper sind in Tabelle 18 abgetragen.

Tabelle 18: Übersicht der Kaltdruckfestigkeit der Probekörper nach der Auslagerung

| σ [MPa] | Referenz | H100 | | H70 | | H85 | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| S44 | $70,126 \pm 10,802$ | 67,734 | 78,327 | 65,796 | 75,727 | 81,454 | 73,614 |
| S38 | $56,858 \pm 8,094$ | 57,143 | 55,340 | 65,163 | 49,914 | 83,372 | 68,632 |
| S32 | $74,079 \pm 10,767$ | 61,756 | 69,033 | 83,934 | 79,269 | 77,932 | 53,950 |

Das Material S32 hat im Ausgangszustand eine KDF von $\sigma = 74,079 \pm 10,767$ MPa. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 liegt die KDF bei $\sigma = 61,756$ MPa und $\sigma = 69,033$ MPa. Die Proben aus Atmosphäre H70 weisen eine KDF von $\sigma = 83,934$ MPa und $\sigma = 79,269$ MPa auf. Nach Auslagerung in Atmosphäre H85 besitzen die Proben eine KDF von $\sigma = 77,932$ MPa und $\sigma = 53,950$ MPa.

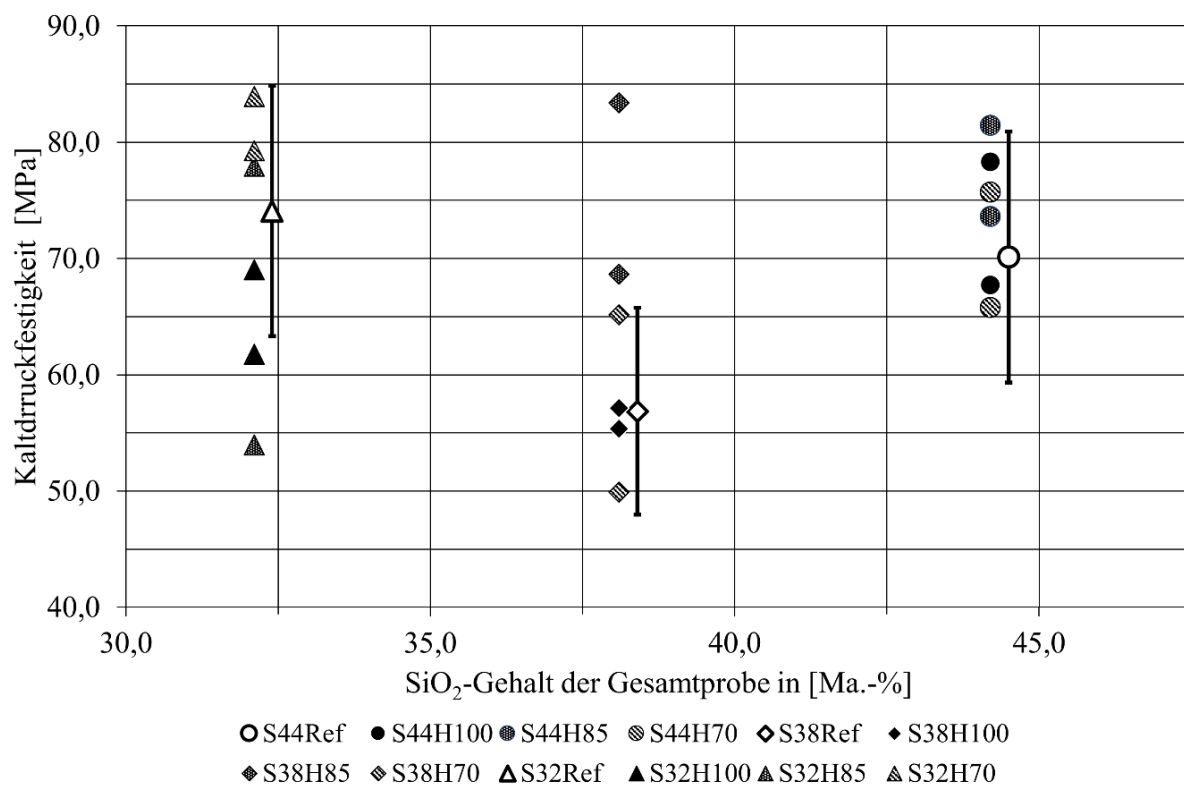


Abbildung 55: Kaltdruckfestigkeit der Proben im isothermen Bereich ($T = 1150$ °C), Darstellung über den Anteil SiO_2

Das Material S38 hat im Ausgangszustand eine KDF von $\sigma = 56,858 \pm 8,094$ MPa. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 beträgt die KDF $\sigma = 57,143$ MPa und $\sigma = 55,340$ MPa. Die Proben aus Atmosphäre H70 besitzen eine KDF von $\sigma = 65,163$ MPa und $\sigma = 49,914$ MPa und nach Auslagerung in Atmosphäre H85 eine gestiegene KDF von $\sigma = 83,372$ MPa und $\sigma = 68,632$ MPa.

Im Ausgangszustand weist das Material S44 eine KDF von $\sigma = 70,126 \pm 10,802$ MPa auf. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 beträgt die KDF $\sigma = 67,734$ MPa und $\sigma = 78,327$ MPa. Die Proben aus Atmosphäre H70 haben eine KDF von $\sigma = 65,796$ MPa und $\sigma = 75,727$ MPa und nach Auslagerung in Atmosphäre H85 eine gestiegene KDF von $\sigma = 81,454$ MPa und $\sigma = 73,614$ MPa.

4.3 Charakterisierung der chemischen und mineralogischen Korrosionseffekte

Die Untersuchungen in den folgenden Abschnitten wurden an halbierten Zylinderproben durchgeführt und spiegeln somit die Veränderung der Gesamtprobe über ihren Querschnitt wider. Eine ausgewählte Betrachtung des Randbereichs ist in Abschnitt 4.4.4 gegeben.

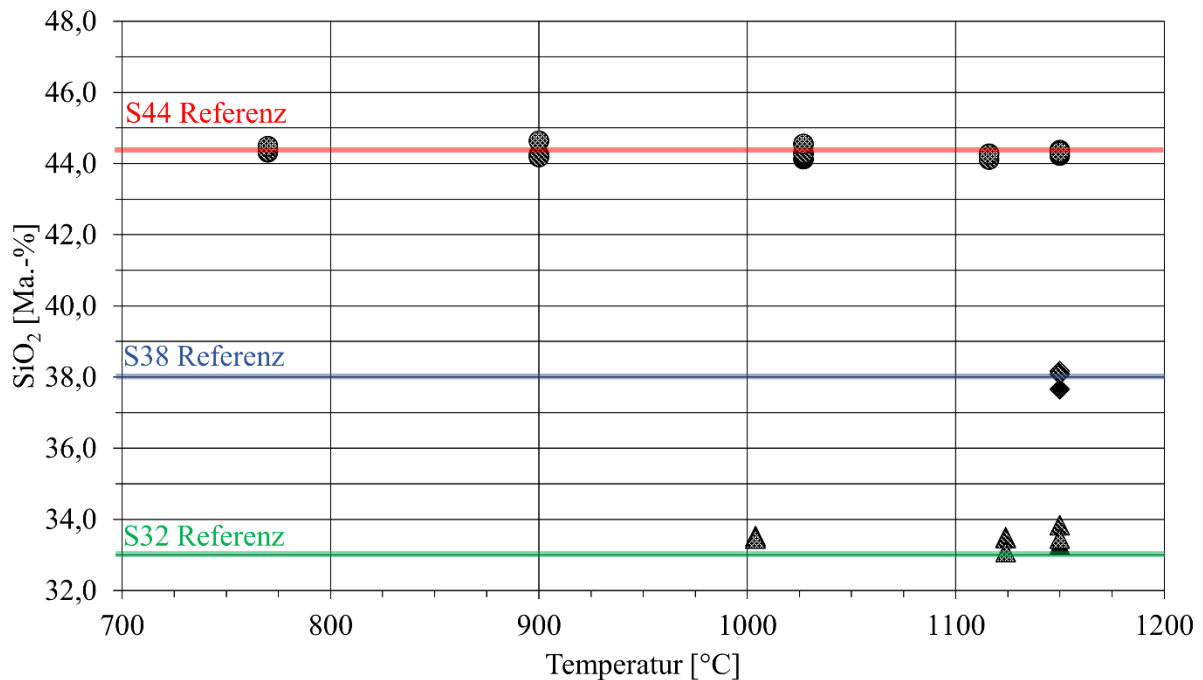
4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse und Glühverlust

Die chemischen Zusammensetzungen aller untersuchten Proben sind im Anhang in den Tabellen A 10 bis A 16 aufgeführt. Zur Verdeutlichung der charakteristischen Ergebnisse sind in Abbildung 56 bis Abbildung 59 die Ergebnisse der SiO_2 -, Fe_2O_3 - und P_2O_5 -Anteile und dem Glühverlust dargestellt.

In Abbildung 56 wird der SiO_2 -Anteil der untersuchten Proben in Ma.-% über der Auslagerungstemperatur wiedergegeben. Als durchgehende Linien sind die Referenzwerte der drei Materialien eingetragen. Bei Probe S44 liegt der Ausgangswert für SiO_2 bei 44,15 Ma.-%. Die Untersuchungen nach Auslagerung in den unterschiedlichen Atmosphären in Abhängigkeit der Temperatur ergab keine signifikante Veränderung des SiO_2 -Gehaltes. Bei Material S38 liegt der Ausgangswert für SiO_2 bei 38,07 Ma.-% und ist damit geringer als bei Material S44. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 sinkt der Wert minimal auf 37,66 Ma.-% bei $T = 1150$ °C. Die Probe aus der Atmosphäre H70 hat einen SiO_2 -Gehalt von 38,16 Ma.-% bei $T = 1150$ °C und die Probe aus Atmosphäre H85 38,08 Ma.-% bei $T = 1150$ °C. Das Material S32 besitzt einen Ausgangswert von 33,00 Ma.-%. SiO_2 . Der Anteil bleibt nach Auslagerungen in den drei

Atmosphären bei allen Temperaturen nahezu unverändert und steigt minimal auf 33,08 Ma.-% bis 33,53 Ma.-% an.

Bei allen Proben ist kein signifikanter Einfluss der Temperatur zu erkennen.



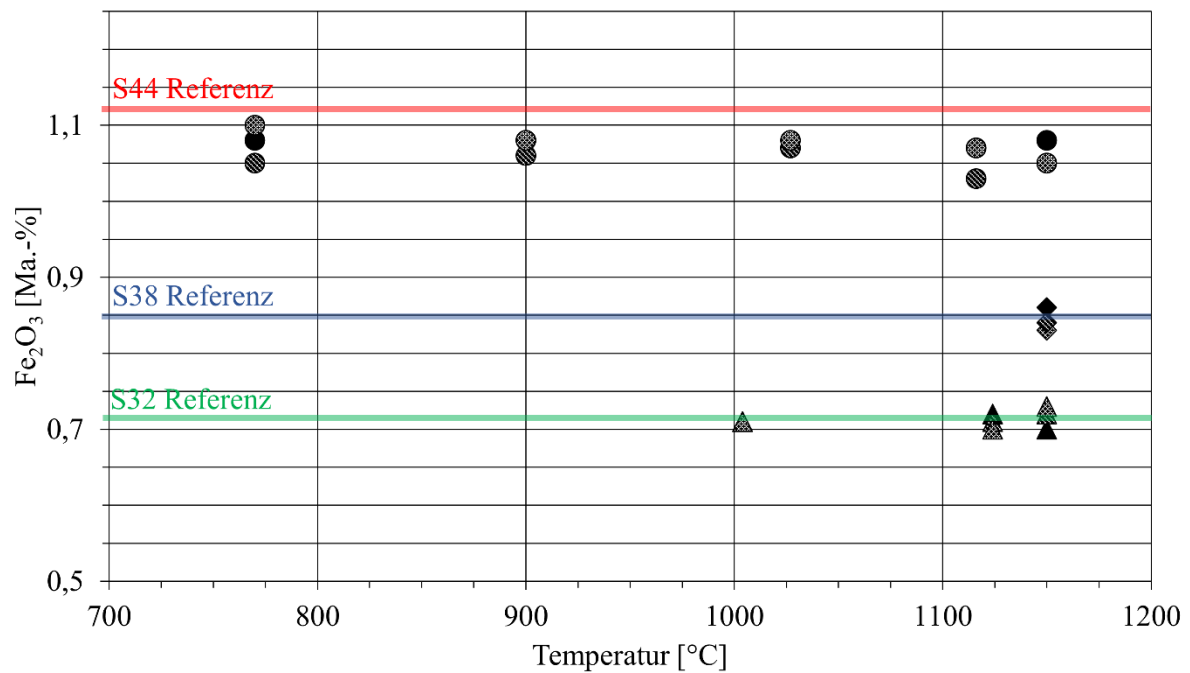
● S44H100 ● S44H70 ● S44H85 ◆ S38H70 ◆ S38H100 ◆ S38H85 ▲ S32H100 ▲ S32H70 ▲ S32H85

Abbildung 56: SiO₂-Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 57 ist der Fe₂O₃-Gehalt der Proben über der Auslagerungstemperatur abgetragen. Die Referenzwerte des Ausgangsmaterials sind als durchgehende Linien aufgeführt. Das Material S44 besitzt einen Ausgangswert des Fe₂O₃-Gehaltes von 1,12 Ma.-%. Nach Auslagerung in der Atmosphäre H100 sinkt der Anteil Fe₂O₃ auf 1,07 Ma.-% bis 1,10 Ma.-%. Ein Einfluss der Temperatur ist nicht ersichtlich, da die Messwerte in einem sehr engen Wertebereich variieren. Das Material S38 hat einen Ausgangswert von 0,85 Ma.-% Fe₂O₃. Die Werte zeigen keine deutliche Veränderung in Abhängigkeit der Atmosphäre und betragen nach Auslagerung 0,86 Ma.-% Fe₂O₃ (H100), 0,83 Ma.-% Fe₂O₃ (H70) und 0,84 Ma.-% Fe₂O₃ (H85). Das Material S32 hat einen Ausgangswert von 0,71 Ma.-% Fe₂O₃ und damit den niedrigsten Anteil im Vergleich zu S38 und S44. Alle Messwerte, unabhängig der Temperatur, liegen im Bereich zwischen 0,70 Ma.-% Fe₂O₃ und 0,73 Ma.-% Fe₂O₃.

In Abbildung 58 ist der P₂O₅-Gehalt der Proben über der Auslagerungstemperatur abgetragen. Die Referenzwerte des Ausgangsmaterials sind als durchgehende Linien dargestellt. Die Ausgangswerte für die Materialien S44 und S38 betragen 0,08 Ma.-% P₂O₅ (S44) und 0,05 Ma.-%

P₂O₅ (S38). Die Messwerte dieser Materialien verlaufen im Bereich geringer Spuren und sind nicht aussagekräftig.



● S44H100 ● S44H70 ● S44H85 ◆ S38H100 ◆ S38H70 ◆ S38H85 ▲ S32H100 ▲ S32H70 ▲ S32H85

Abbildung 57: Fe₂O₃-Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur

Beim Material S32 beträgt der Ausgangswert des P₂O₅-Gehaltes 0,98 Ma.-%. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 sinken die Anteile auf 0,72 Ma.-% P₂O₅ (T = 1150 °C), 0,72 Ma.-% P₂O₅ (T = 1124 °C) und 0,77 Ma.-% P₂O₅ (T = 1004 °C). Mit steigender Temperatur erhöht sich der Verlust an P₂O₅. Nach Auslagerung in Atmosphäre H70 sinken die Anteile auf 0,78 Ma.-% P₂O₅ (T = 1150 °C) und 0,78 Ma.-% P₂O₅ (T = 1124 °C). Der Anteil steigt auf 1,08 Ma.-% P₂O₅ bei T = 1004 °C. Nach Auslagerung in Atmosphäre H85 sinken die Anteile auf 0,86 Ma.-% P₂O₅ (T = 1150 °C), 0,91 Ma.-% P₂O₅ (T = 1124 °C) und 0,89 Ma.-% P₂O₅ (T = 1004 °C).

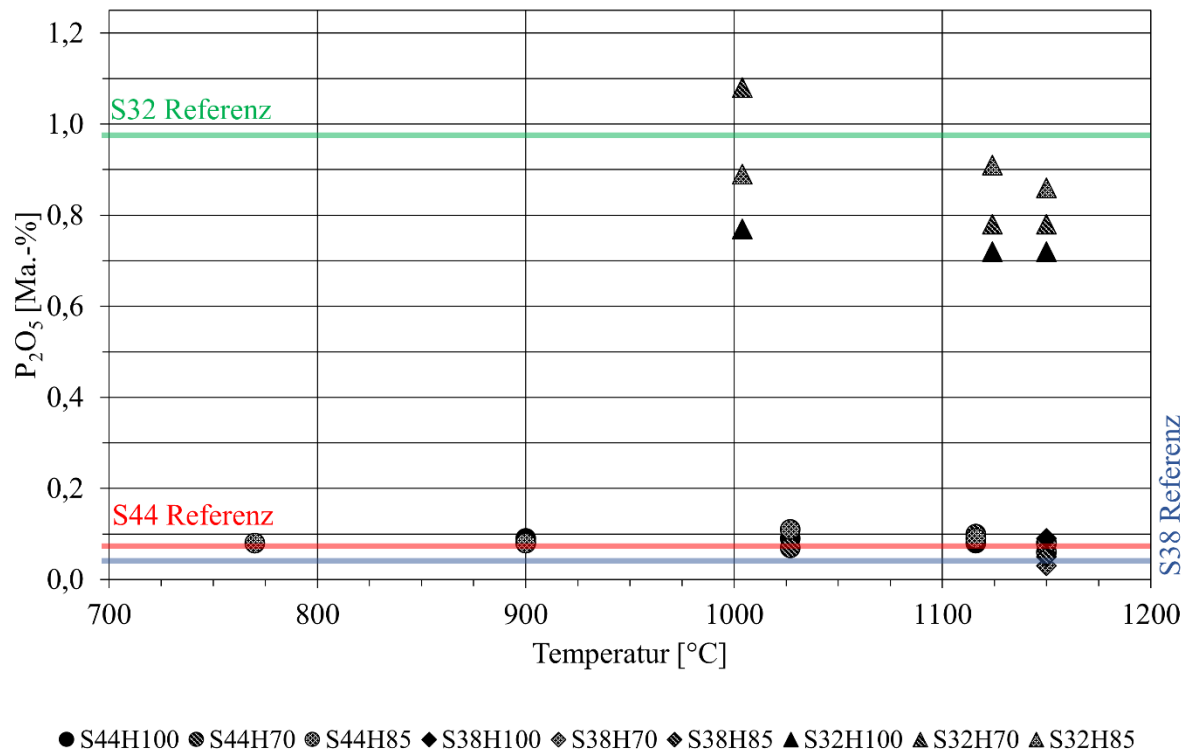


Abbildung 58: P_2O_5 -Anteil der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 59 ist der Glühverlust der Proben über der Auslagerungstemperatur dargestellt. Die Referenzwerte des Ausgangsmaterials sind als durchgehende Linien eingetragen. Das Material S44 hat im Ausgangszustand einen Glühverlust von 0,13 Ma.-%. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 wird eine Gewichtszunahme gemessen, die im Folgenden durch einen negativen Zahlenwert des Glühverlusts ausgedrückt wird. Die Messwerte sind -0,09 Ma.-% ($T = 770^\circ\text{C}$), -0,10 Ma.-% ($T = 900^\circ\text{C}$), -0,10 Ma.-% ($T = 1027^\circ\text{C}$), -0,13 Ma.-% ($T = 1116^\circ\text{C}$) und -0,08 Ma.-% ($T = 1150^\circ\text{C}$). Nach Auslagerung in Atmosphäre H70 sind die Werte im Vergleich zu H100 geringfügig erhöht, der Glühverlust liegt durchgehend zwischen 0,01 Ma.-% und 0,03 Ma.-%. Die Auslagerung in Atmosphäre H85 bewirkte die Entstehung neu gebildeten Kohlenstoffs. Dadurch steigt der Glühverlust signifikant an, die Einzelwerte betragen dann 3,98 Ma.-% ($T = 770^\circ\text{C}$), 4,11 Ma.-% ($T = 900^\circ\text{C}$), 4,00 Ma.-% ($T = 1027^\circ\text{C}$), 4,10 Ma.-% ($T = 1116^\circ\text{C}$) und 4,56 Ma.-% ($T = 1150^\circ\text{C}$).

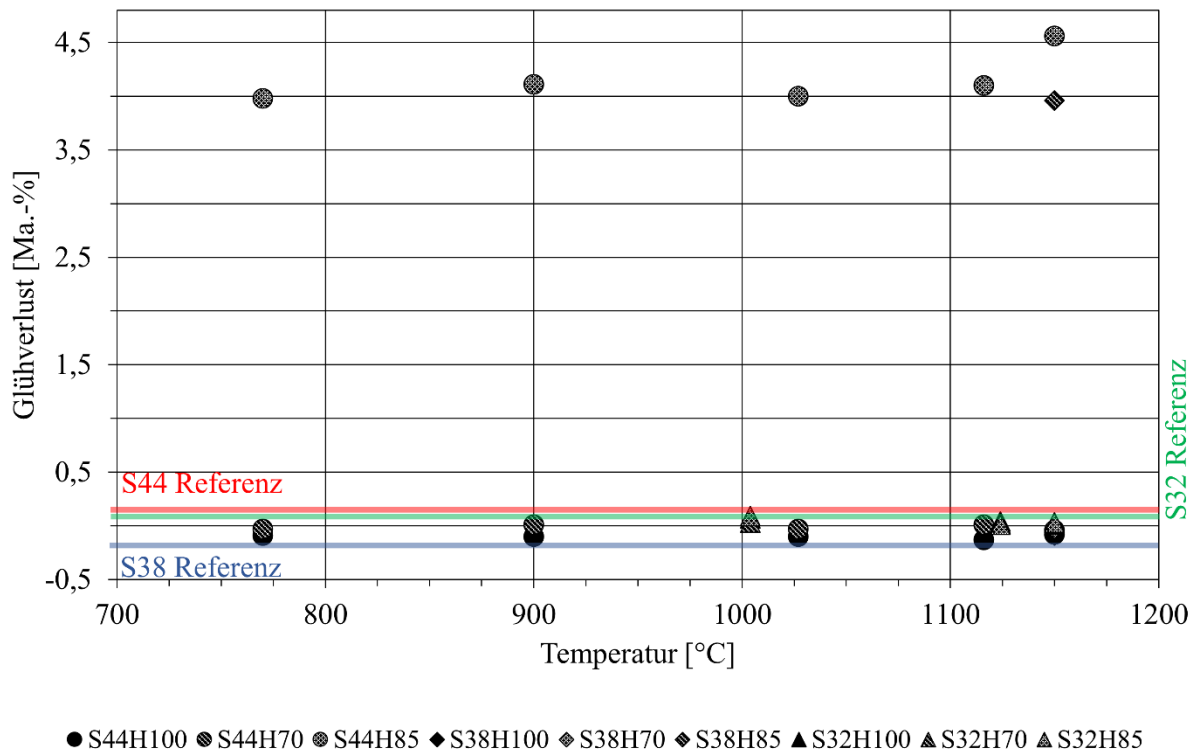


Abbildung 59: Glühverlust der ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Temperatur

Die Probe S38 in der Atmosphäre H85 weist ebenfalls einen erhöhten Glühverlust von 3,96 Ma.-% auf. Die Referenzprobe hat einen Glühverlust von 0,03 Ma.-%. Bei den Atmosphären H100 und H70 kommt es zu einer Gewichtszunahme bei $T = 1150\text{ °C}$. Der Glühverlust beträgt -0,09 Ma.-% bei H100 und -0,03 Ma.-% bei H70.

Im Ausgangszustand kommt es beim Material S32 zu einem Glühverlust von 0,10 Ma.-%. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 sinkt der Glühverlust auf 0,01 Ma.-% ($T = 1150\text{ °C}$), 0,04 Ma.-% ($T = 1124\text{ °C}$) und 0,07 Ma.-% ($T = 1004\text{ °C}$). Die Proben aus Atmosphäre H70 haben einen Glühverlust von 0,03 Ma.-% ($T = 1150\text{ °C}$), 0,02 Ma.-% ($T = 1124\text{ °C}$) und 0,03 Ma.-% ($T = 1004\text{ °C}$). In Atmosphäre H85 waren die Proben des Materials S32 nicht mit Kohlenstoff bedeckt. Der Glühverlust beträgt 0,03 Ma.-% ($T = 1150\text{ °C}$), 0,01 Ma.-% ($T = 1124\text{ °C}$) und 0,09 Ma.-% ($T = 1004\text{ °C}$).

4.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die detaillierten Ergebnistabellen der semiquantitativen mineralogischen Phasenbestimmung sind im Anhang in den Tabellen A 17 bis A 20 gezeigt. Im Folgenden werden die relevanten Ergebnisse dargestellt.

Das Material S44 enthält im Ausgangszustand als Hauptphase einen silikatreichen Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$). Außerdem sind deutliche Gehalte (ca. 10 Ma.-%) Cristobalit (SiO_2) und amorphe Glasphase vorhanden. In Spuren (ca. 1 – 3 Ma.-%) werden Andalusit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) und Korund (Al_2O_3) gemessen. Nach Auslagerung in den drei Atmosphären und den fünf unterschiedlichen Temperaturen, zeigen alle Proben ein vergleichbares Verhalten und werden daher im Folgenden zusammen beschrieben. Die gemessenen Anteile Mullit, Andalusit und Korund sind unverändert. Der Anteil an amorpher Glasphase ist reduziert und liegt im Spurenbereich von 1 – 3 Ma.-%. Die Menge Cristobalit ist merklich angestiegen auf Gehalte von >10 – 20 Ma.-%. In Abbildung 60 ist die Zunahme am Cristobalit bei der Peaklage $2\Theta = 44,7^\circ$ und in Abbildung 61 die Zunahme am Cristobalit-Peak bei $2\Theta = 21,7^\circ$ zwischen Referenz und Material S44I8H100 exemplarisch gezeigt.

Das Material S38 enthält im Ausgangszustand als Hauptphase einen silikatreichen Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$). Außerdem sind markante Gehalte (ca. >10-20 Ma.-%) an amorpher Glasphase vorhanden. Cristobalit (SiO_2) wurde ebenfalls in der Probe nachgewiesen (ca. 5 Ma.-%). Nach Auslagerung in den drei Atmosphären zeigen alle Proben ein vergleichbares Verhalten und werden daher im Folgenden zusammen beschrieben. Der Anteil an Mullit blieb unverändert. Der Anteil an amorpher Glasphase ist deutlich auf ca. 5 Ma.-% reduziert. Die Menge Cristobalit ist gestiegen auf Gehalte von >10 – 20 Ma.-%. Die Zunahme ist analog zu Abbildung 60 und Abbildung 61.

Das Material S32 enthält im Ausgangszustand als Hauptphase einen silikatreichen Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$). Außerdem sind signifikante Gehalte (>10 – 20 Ma.-%) Andalusit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) vorhanden. Cristobalit (SiO_2) ist in höheren Gehalten (ca. 10 Ma.-%) vorliegend. Zudem nachweisbar ist Korund (Al_2O_3) und amorphe Glasphase (ca. 5 Ma.-%), sowie in Spuren (ca. 1 – 3 Ma.-%) die Phase Quarz (SiO_2).

Nach Auslagerung in den drei Atmosphären sind die Anteile Mullit, Korund, amorphe Glasphase und Quarz unverändert. Der Anteil an Andalusit hat sich bei Atmosphäre H100 bei $T = 1150^\circ\text{C}$ deutlich auf Gehalte von ca. 10 Ma.-% verringert, bei den übrigen Proben ist keine Veränderung des Andalusit-Gehaltes messbar. Die Abnahme der Intensitäten der Andalusit-Peaks ist in Abbildung 62 gezeigt.

Der Anteil an Cristobalit (SiO_2) ist bei allen drei Atmosphären nach Auslagerung bei $T = 1150^\circ\text{C}$ auf Gehalte von >10 – 20 Ma.-% gestiegen. Bei den niedrigeren Temperaturen ändert sich der Anteil nicht.

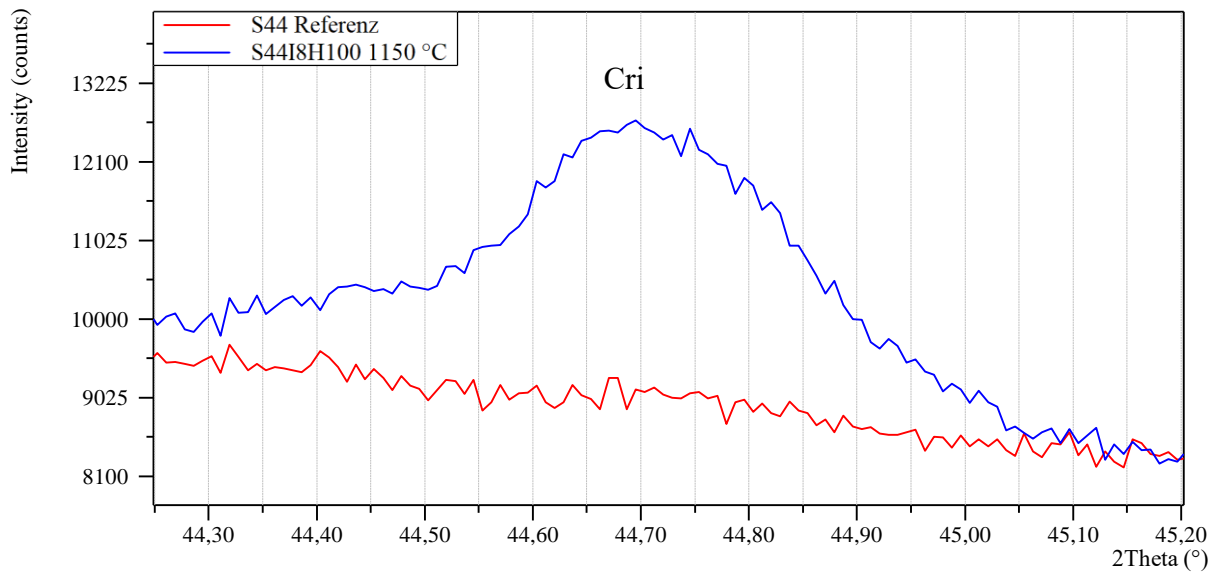


Abbildung 60: Phasenauswertung Vergleich der S44 Referenz und S44I8H100 (exemplarisch) – Zunahme des Cristobalit-Peaks bei $2\theta = 44,7^\circ$ (Cri)

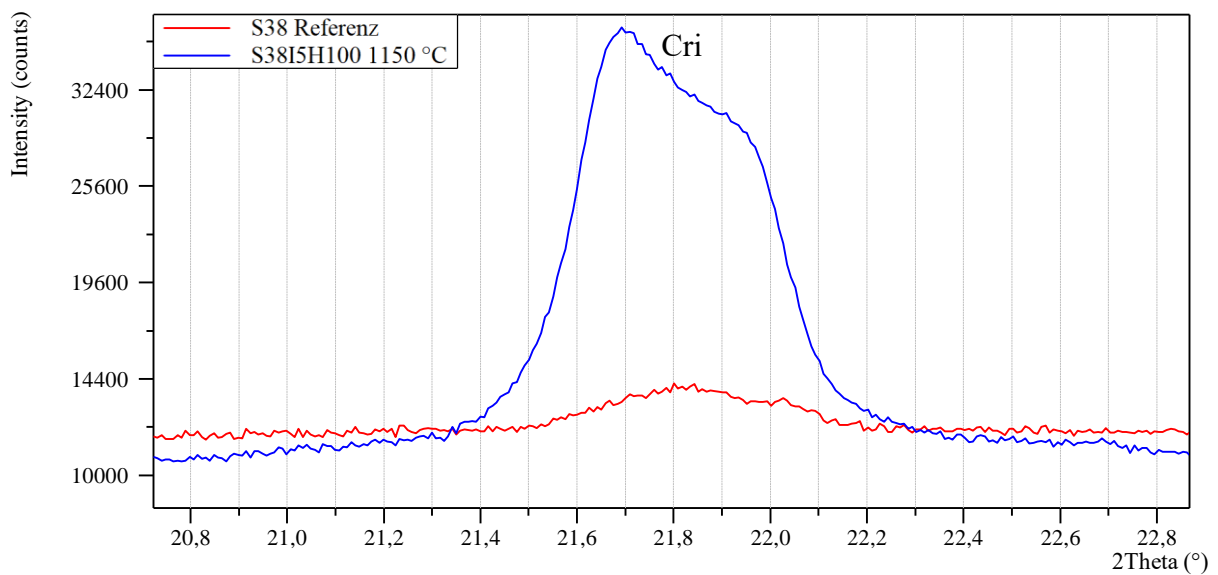


Abbildung 61: Phasenauswertung Vergleich der S38 Referenz und S38I5H100 (exemplarisch) – Zunahme des Cristobalit-Peaks bei $2\theta = 27,7^\circ$ (Cri)

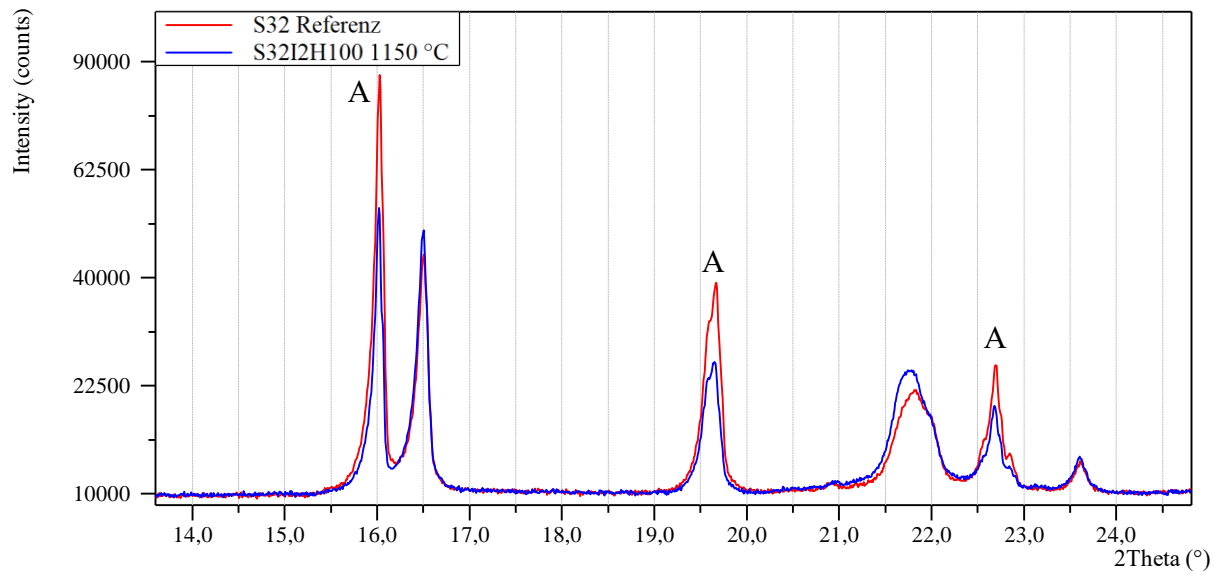


Abbildung 62: Phasenauswertung Vergleich der S32 Referenz und S32I2H100– Abnahme des Andalusit Gehaltes (A)

4.4 Charakterisierung des Korrosionsmechanismus durch Kopplung von bildgebenden und chemisch/strukturellen Analysen

4.4.1 Lichtmikroskopie

In den folgenden Abbildungen werden die Aufnahmen der Lichtmikroskopie gezeigt. Das Verhalten der Materialien wird jeweils bei $T = 1150\text{ °C}$ in den drei Atmosphären H100, H85 und H70 verglichen. Ergänzend wird (falls vorhanden) der Verlauf im Temperaturgradient bei Atmosphäre H100 dokumentiert.

In Abbildung 63 und Abbildung 64 ist das Material S44 abgebildet. Links dargestellt ist das Gefüge aus Körnung und Matrix im Ausgangszustand. Deutlich ist die Versinterung der Matrix ersichtlich. Nach Auslagerung in Atmosphäre H100 zeigt sich am Rand der Probe eine etwa $b = 0,1\text{ mm}$ starke Reaktionszone. In dieser Zone sind Grobkorn und Matrix durch die Gasatmosphäre angegriffen. Die aus der Gaskorrosion resultierende Reaktionszone ist in der Matrix weiter vorangeschritten. Die Körner zeigen nach der Auslagerung im Vergleich zum Ausgangszustand mehr Poren und breitere Fugen. Bei Atmosphäre H70 ist die dunkle Färbung der Reaktionszone unter dem Mikroskop nicht in derselben Intensität im Vergleich zu Atmosphäre H100 vorhanden. Nach Auslagerung in Atmosphäre H85 zeigt sich ebenfalls keine zu den vorherigen Atmosphären vergleichbare Reaktionszone als Folge der Gaskorrosion. Es ist die Bildung einer dünnen, bronzefarbenen Schicht auf der Oberfläche der Heißseite zu

erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um den aus Atmosphäre H85 neu gebildeten Kohlenstoff. Außerdem ist eine dünne helle Schicht auf dem Kohlenstoff entstanden.

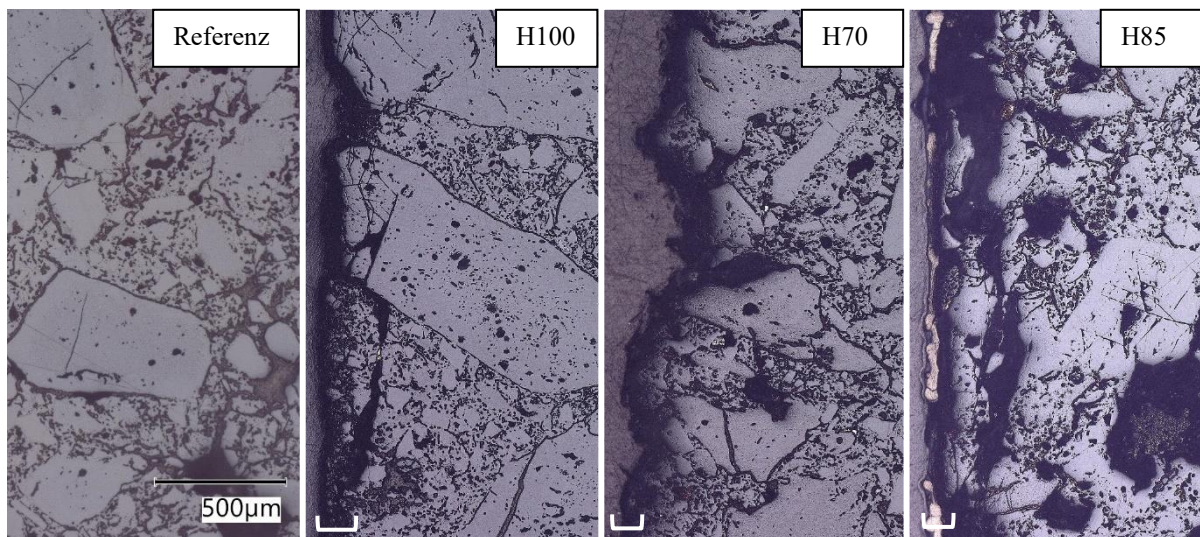


Abbildung 63: Lichtmikroskopie M = 100, Probe S44 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild

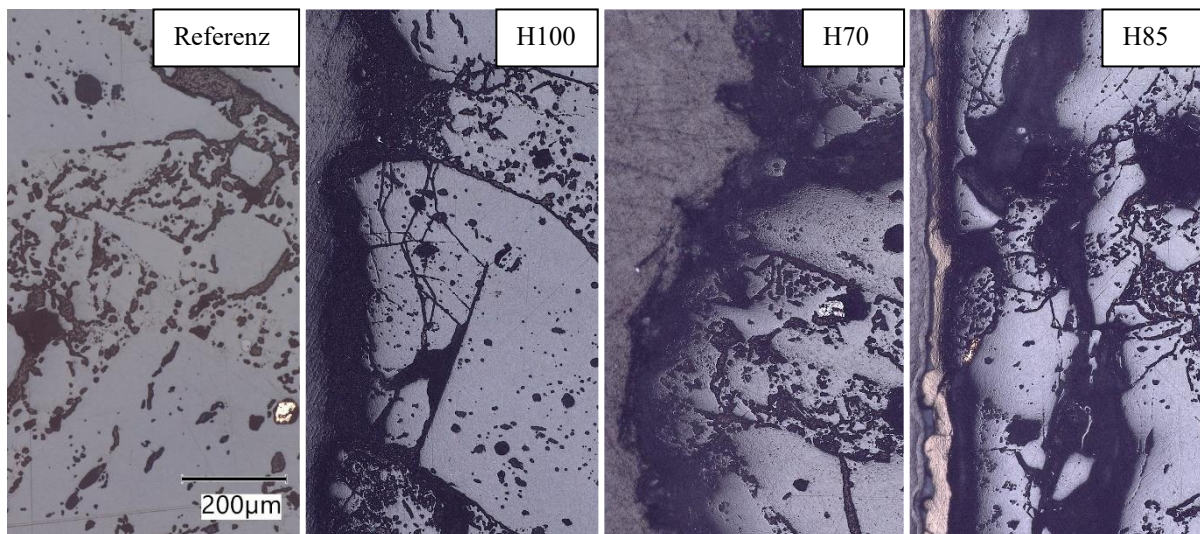


Abbildung 64: Lichtmikroskopie M = 200, Probe S44 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C

In Abbildung 65 ist auf der linken Seite im Detail der Korrosionsangriff durch die Atmosphäre H100 gezeigt. Die Umrisse der Körner sind im linken Bereich nicht mehr zu erkennen, es liegt eine zerklüftete Matrix vor. Vereinzelt sind helle Körner zu erkennen. In der Mitte des Bildes sind zwei angegriffene Körner zu sehen, deren Umrisse noch erkennbar sind. Auffällig ist, dass die hellen Bereiche der Körner im Reaktionsbereich vorhanden sind, die dunklere Phase jedoch nicht mehr vorhanden ist. Auf der rechten Seite des Bildes ist im Detail der teils kreisrunde Kohlenstoff auf Probe S44G2AH85 zu sehen. Dieser dringt in die Poren der Körner ein. Außen ist die helle Schicht auf dem Kohlenstoff erkennbar.

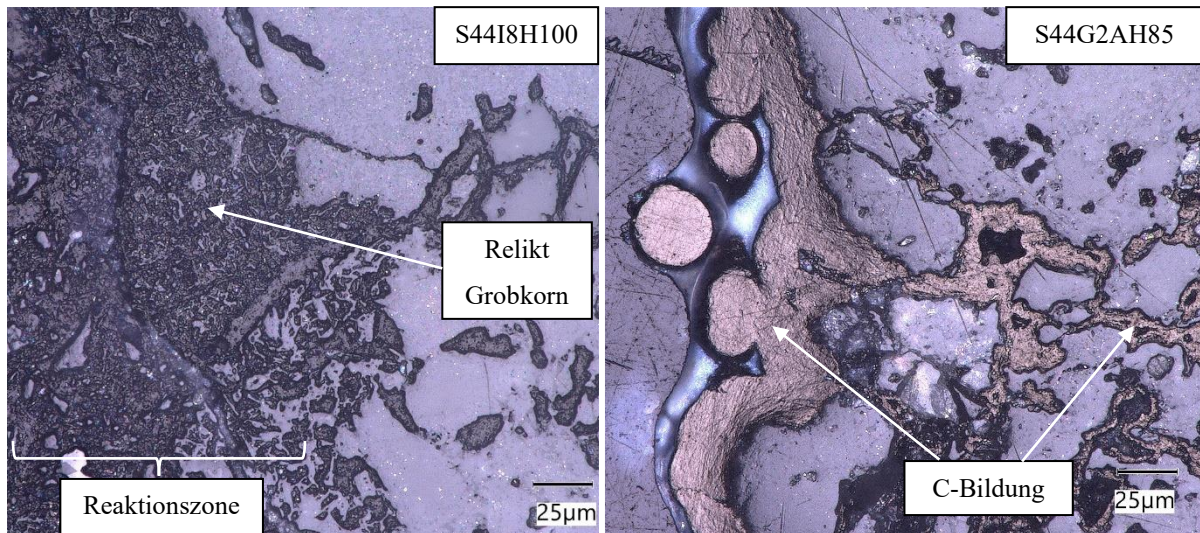


Abbildung 65: Lichtmikroskopie M = 1000, Detail Korrosion (links) und Bildung Kohlenstoff und helle Schicht (rechts)

In Abbildung 66 werden die Gefüge der Materialien gezeigt, die in Atmosphäre H100 bei $T = 1150\text{ °C}$, $T \approx 1116\text{ °C}$ und $T \approx 770\text{ °C}$ ausgelagert waren. Bei den bei niedrigeren Temperaturen behandelten Proben ist eine zerklüftete Zone im Randbereich zu erkennen. Die Ausmaße der Reaktionszone als Folge der Gaskorrosion, ebenso wie deren Bestandteile, sind nicht eindeutig zu erkennen. Mikroskopisch erscheint die Zone diffus und weist einen großen Höhenunterschied auf, was ein fokussieren des Bildes erschwert hat.

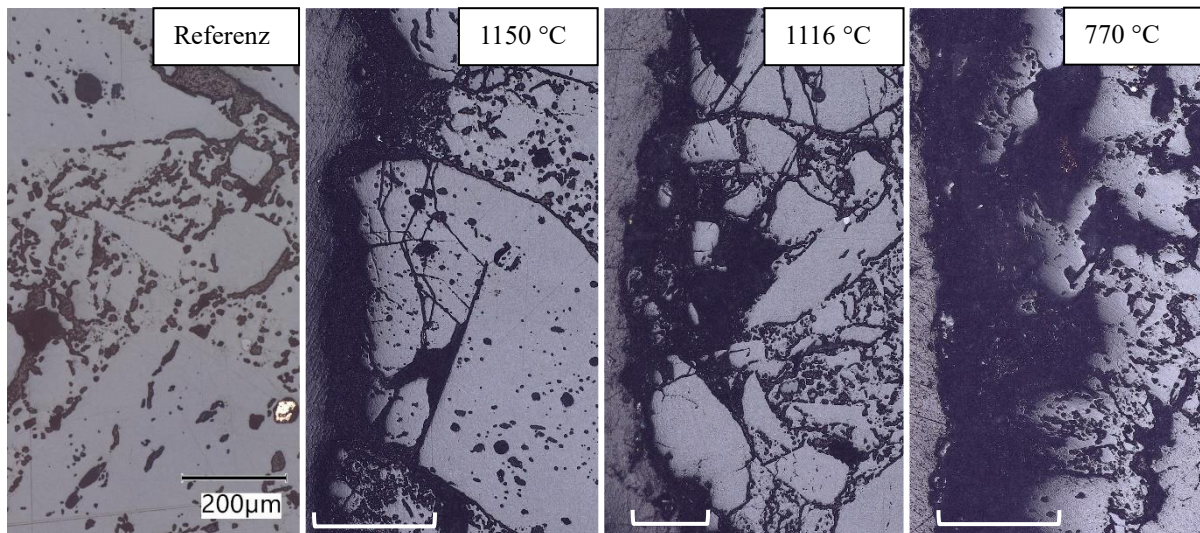


Abbildung 66: Lichtmikroskopie M = 200, Vergleich S44H100 in Abhängigkeit der Temperatur, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild

In Abbildung 67 und Abbildung 68 werden die Aufnahmen der Probe S32 wiedergegeben. Es ist eine breite und zerklüftete Reaktionszone bei Atmosphäre H100 vorhanden. Eine dünnere Zone ist bei Atmosphäre H70 zu sehen. Der Randbereich und die Poren der Probe aus Atmosphäre H85 weist eine bronzefarbene Ablagerung auf. Analog zu Material S44 haben die

Körner, insbesondere bei Atmosphäre H100 und H70 vergrößerte Poren und Risse in Relation zum Ausgangszustand.

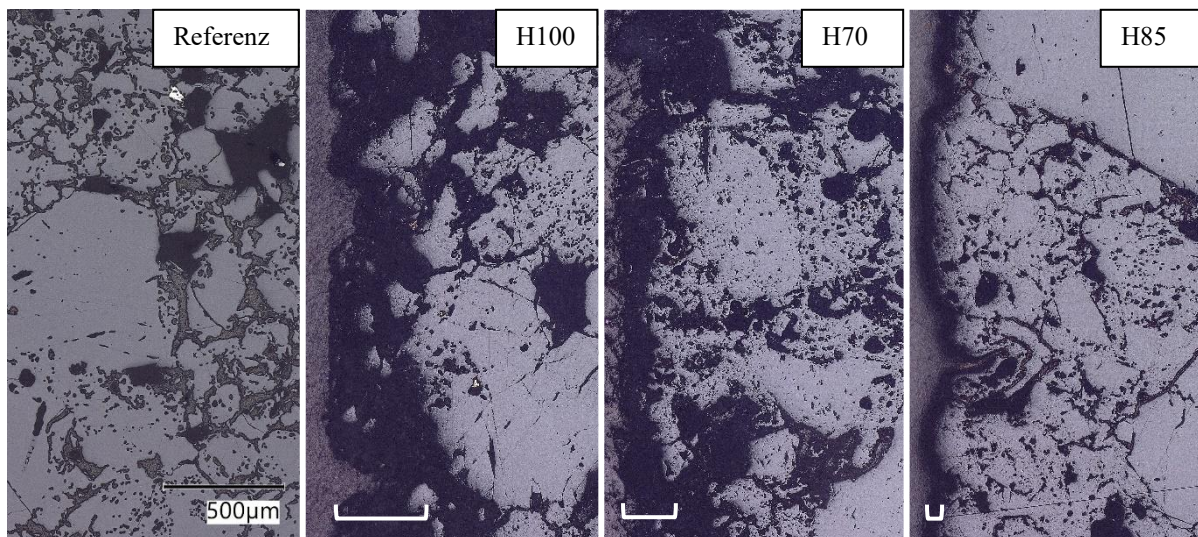


Abbildung 67: Lichtmikroskopie M = 100, Probe S38 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild

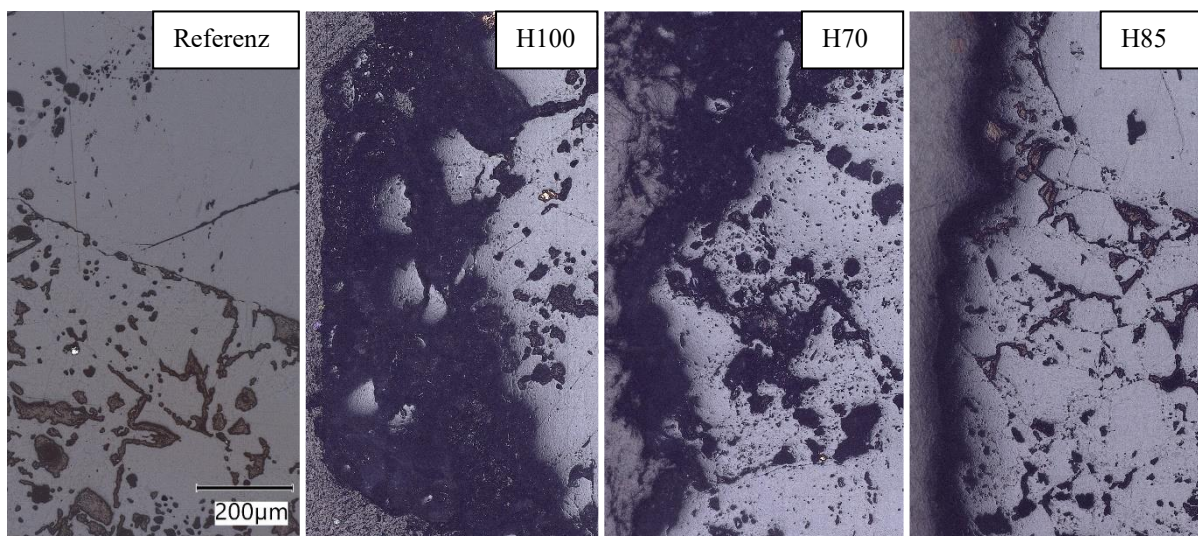


Abbildung 68: Lichtmikroskopie M = 200, Probe S38 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C

In Abbildung 69 sind die Details von Probe S38I5H100 (links) und S38I5H85 (rechts) mit einer Vergrößerung von M = 1000 gezeigt. Links deutlich erkennbar ist der korrosive Angriff auf den Korn-Matrix-Verbund, analog zu Probe S44I8H100. Im rechten Bildbereich ist ein Ausschnitt gewählt, der 1 = 1,5 mm vom Randbereich entfernt im Inneren der Probe liegt. Die Poren des Materials sind auch innerhalb des Probekörperquerschnitts mit Kohlenstoff gefüllt.

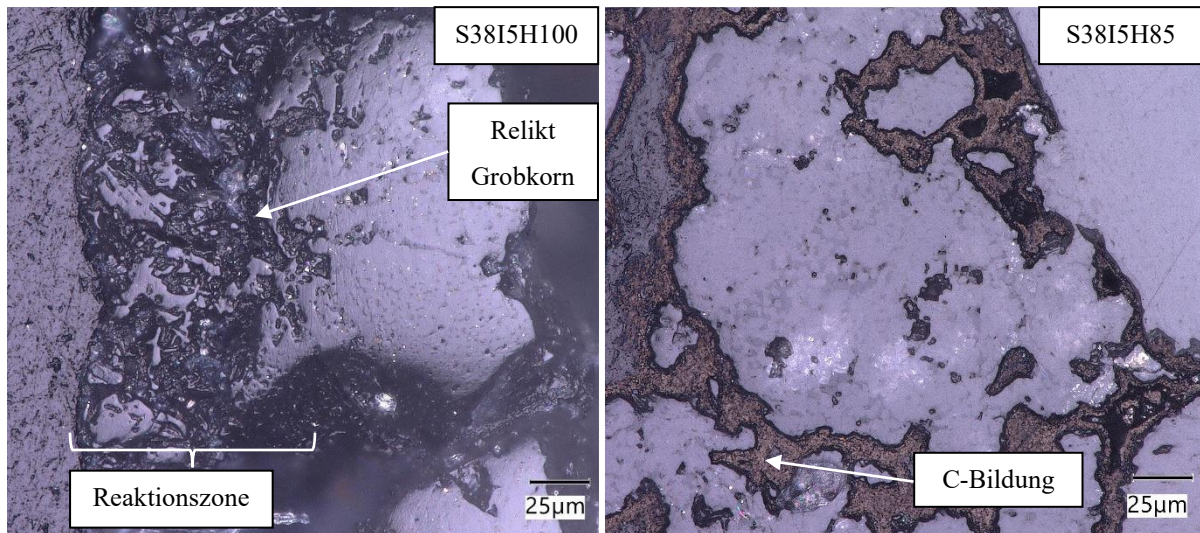


Abbildung 69: Lichtmikroskopie $M = 1000$, Detail Korrosion (links) und Bildung Kohlenstoff $l = 1,5$ mm innerhalb der Probe (rechts).

Abbildung 70 und Abbildung 71 geben die Aufnahmen von Material S32 wieder. In Abbildung 70 ist unten rechts ein mullitisiertes Andalusit-Korn im Ausgangszustand zu erkennen. Oberhalb des metallischen Einschlusses (helle Reflektion) ist in hellgrau der Korund zu sehen. Auch bei diesem Material ist eine dunkle Reaktionszone an der Probenaußenseite zu erkennen. Im Detail sind analog zu den vorherigen Proben die Beschädigung von Korn und Matrix zu erkennen. Bei Atmosphäre H85 ist der Randbereich nur minimal ausgeprägt. Es ist kein Kohlenstoff vorhanden.

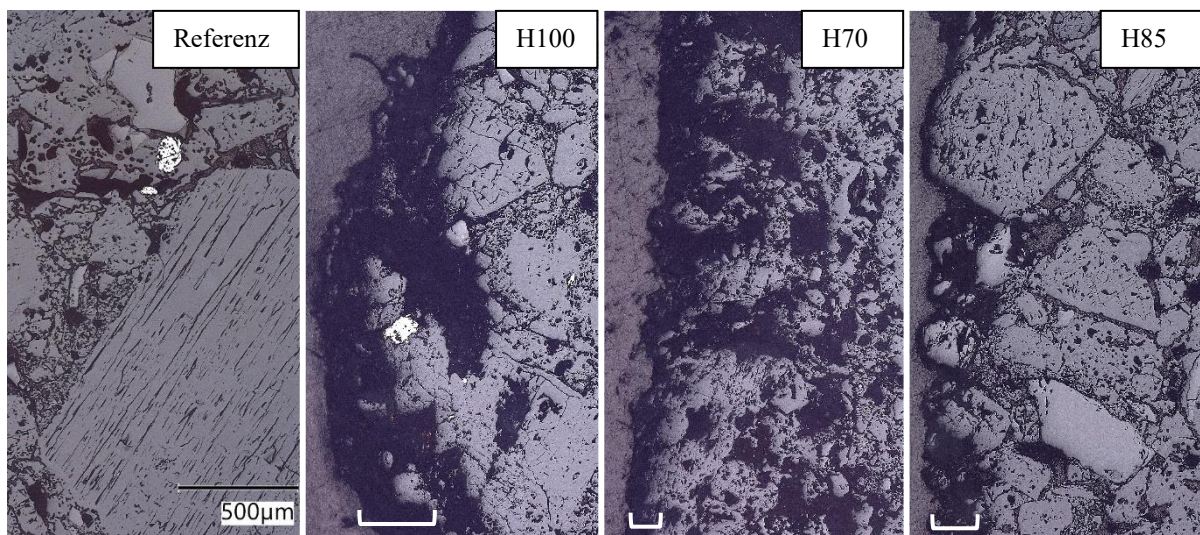


Abbildung 70: Lichtmikroskopie $M = 100$, Probe S32 in Abhängigkeit der Atmosphären bei $T = 1150$ °C, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild

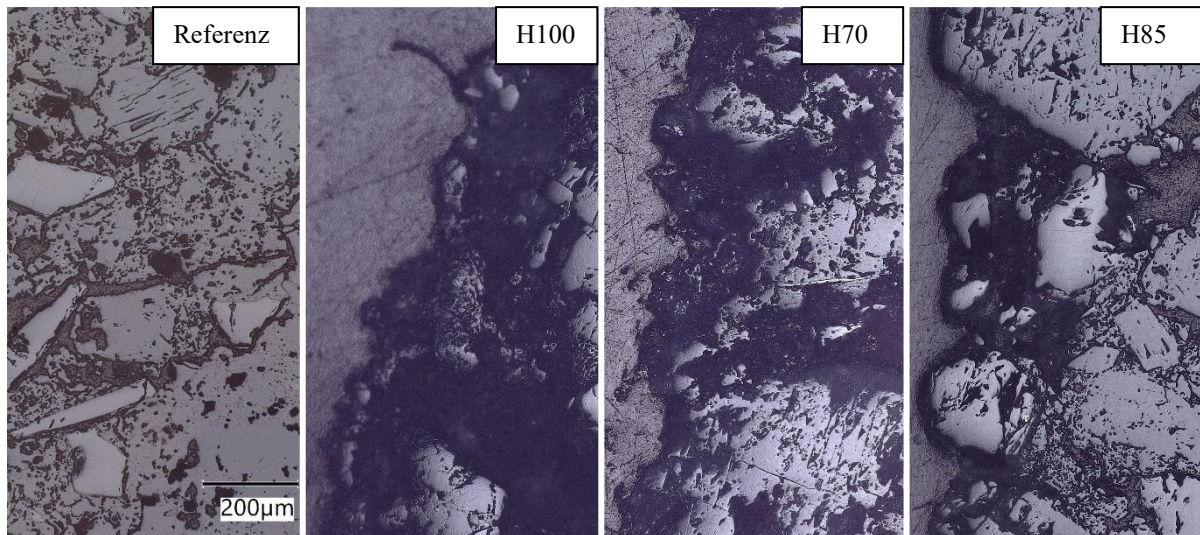


Abbildung 71: Lichtmikroskopie M = 200, Probe S32 in Abhängigkeit der Atmosphären bei T = 1150 °C

In Abbildung 72 sind Ausschnitte von Probekörpern dargestellt, die in Atmosphäre H100 bei drei unterschiedlichen Temperaturen ($T = 1150\text{ °C}$, $T \approx 1124\text{ °C}$ und $T \approx 1004\text{ °C}$) ausgelagert wurden. Bei niedrigerer Temperatur ist die Reaktionszone sehr zerklüftet und erscheint breiter als bei $T = 1150\text{ °C}$. Vereinzelt sind in der Reaktionszone helle Körner sichtbar, die nicht wie der umliegende Bereich durch die Korrosionsreaktion beeinflusst wurden. Die Darstellung kann analog zu Probe S44H100 bewertet werden.

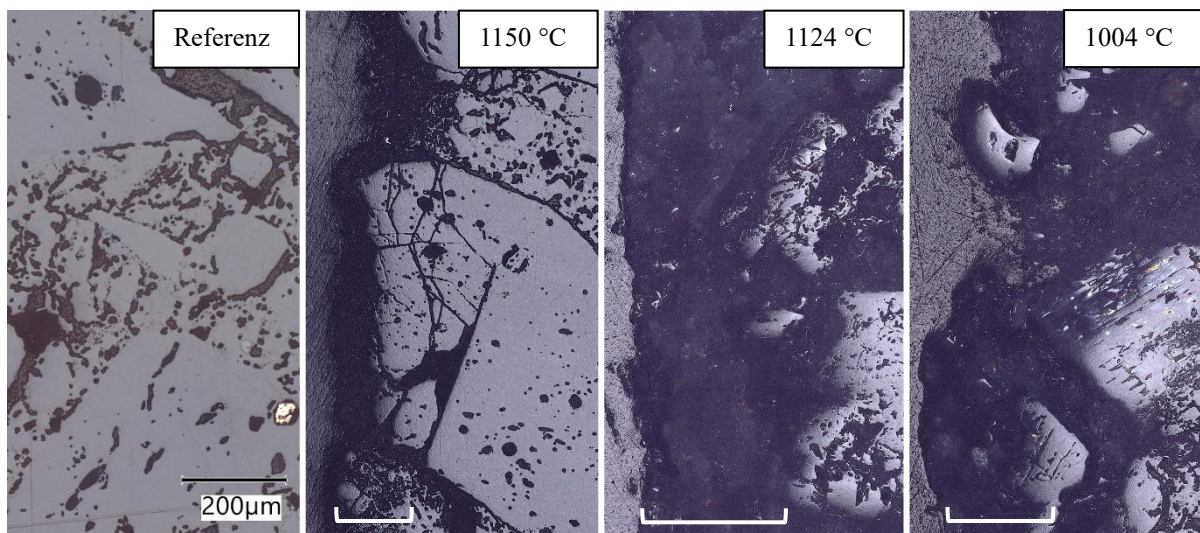


Abbildung 72: Lichtmikroskopie M = 200, Vergleich S32H100 in Abhängigkeit der Temperatur, Indikation der Reaktionszone durch weiße Klammer unten im Bild

An der Probe S32G3BH85 ist das helle Material auf der Kohlenstoffablagerung mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie analysiert worden. In Tabelle 19 ist die gemessene

chemische Zusammensetzung in Ma.-% dargestellt. Es handelt sich um ein Titanoxycarbid (TiOC).

Tabelle 19: Zusammensetzung der hellen Verbindung auf dem Kohlenstoff (Probe S44G3BH85)

| [Ma.-%] | Ti | O | C | H |
|-----------------|------|------|------|-----|
| Titanverbindung | 41,6 | 39,0 | 16,0 | 3,4 |

4.4.2 Ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse

Die graphischen Darstellungen der μ -RFA aus mikroskopischen Aufnahmen des Randbereichs der Probenkörper zeigen einen Bereich von $A = 6 \text{ mm} \cdot 9 \text{ mm}$. Bedingt durch die Größe des Messpunktes, wird keine zusammenhängende Reaktionszone wie in Abschnitt 4.4.1 vermessen. Diese wird im Detail im folgenden Abschnitt 4.4.3 untersucht. Dennoch dient die Messung zur Verortung der chemischen Elemente im Gefüge, die als Grundlage für die folgenden Untersuchungen und Diskussionen hilfreich ist. Daher sind in Abbildung 73 bis Abbildung 75 Übersichtsaufnahmen der Proben aller drei Materialien bei $T = 1150 \text{ °C}$ und der Atmosphäre H100 gezeigt. In Material S44 (Abbildung 73) ist Aluminium (Al) und Silizium (Si) mit der höchsten Intensität in der Körnung und mit geringerer Intensität in der Matrix zu erkennen. Es liegen Al oder Si reiche Körner vor. Eisen (Fe) ist hauptsächlich in der Matrix verteilt. Titan (Ti) und Kalium (K) liegen vorzugsweise in der Körnung vor. In Material S38 (Abbildung 74) ist Al mit hohen Intensitäten in Korn und Matrix verteilt. Tendenziell erscheinen die Kornbereiche heller.

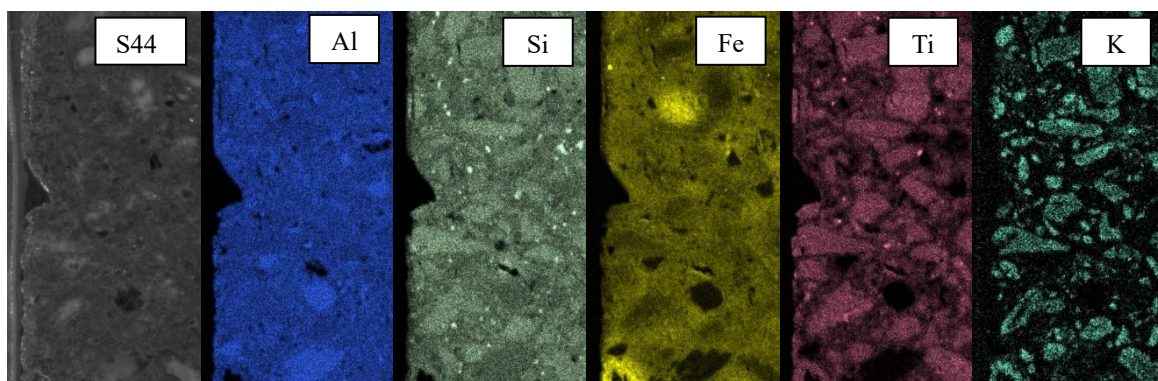


Abbildung 73: Mapping des Gefüges von Material S44I8H100 mittels μ -RFA

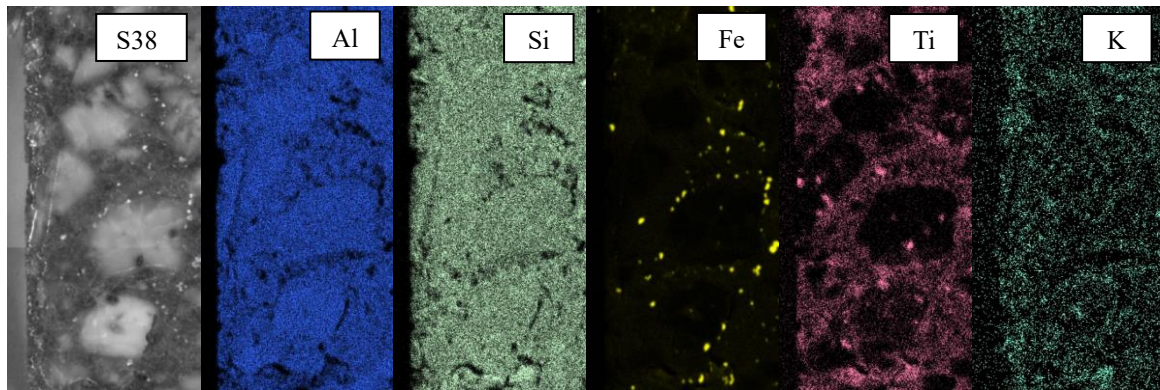


Abbildung 74: Mapping des Gefüges von Material S38I5H100 mittels μ -RFA

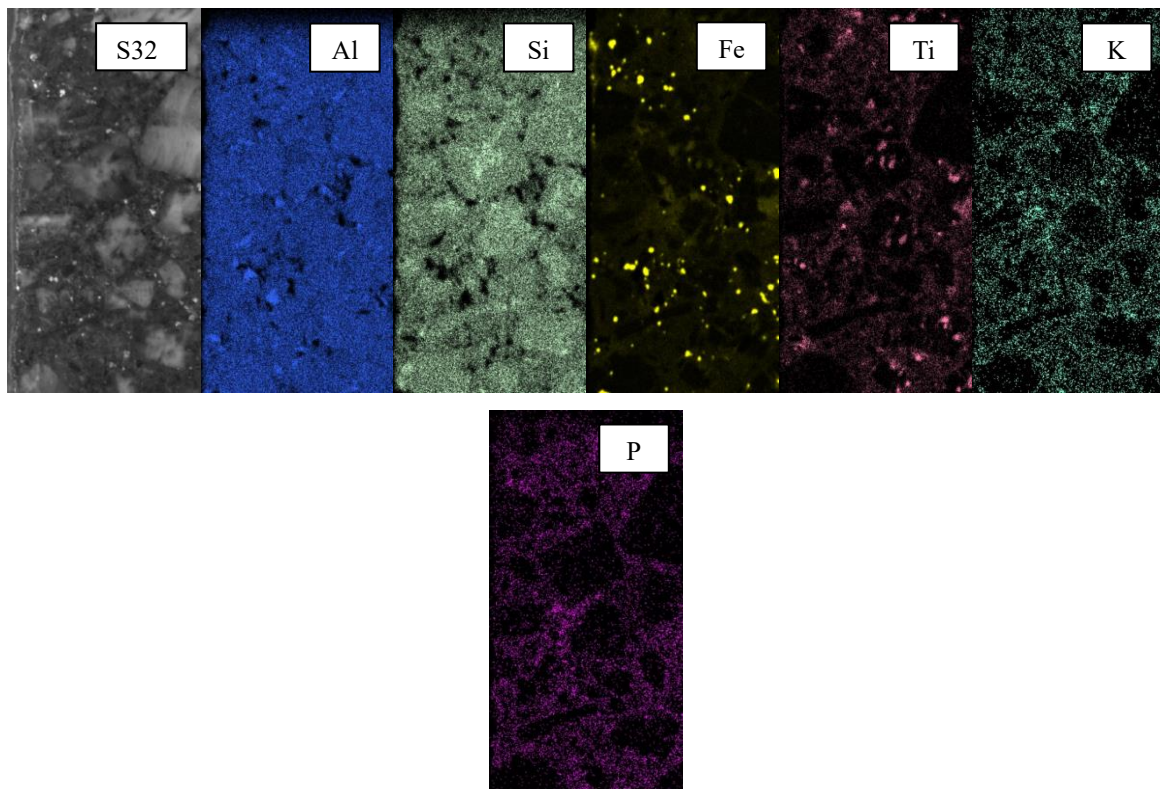


Abbildung 75: Mapping des Gefüges von Material S32I2H100 mittels μ -RFA

Der Anteil an Si verteilt sich gleichmäßig, wobei keine deutlichen Korngrenzen vorhanden sind. Eisen liegt nur punktuell vor. Titan ist ausschließlich in der Matrix zu finden und nicht in den Körnern. Die Intensität von Kalium ist sehr gering.

In Abbildung 75 ist die Elementverteilung der Probe S32I2H100 gezeigt. Al liegt quantitativ reich an einzelnen Körnern mit starker Intensität in der Matrix und im Korn vor. Si ist bevorzugt in der Mitte der Grobkörner und verhältnismäßig wenig in der Matrix vor vorhanden. Eisen tritt als punktuelle Verunreinigung auf. Titan, Kalium und Phosphor (P) liegen in der Matrix vor.

4.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen am REM wurden an den drei Proben S44 Referenz, S44I8H100 ($T = 1150\text{ °C}$) und S44G3BH100 ($716 < T < 834$) durchgeführt. In Abbildung 76 sind die Messergebnisse am Referenzmaterial ohne Auslagerung in Wasserstoffatmosphäre gezeigt. Das Gefüge besteht aus Schamottekörnern und Matrix, die neben SiO_2 und Al_2O_3 auch K_2O enthalten. Mit steigendem Anteil Al_2O_3 sind die Andalusitkörner nachzuweisen. Die Al_2O_3 -reichen Zonen erscheinen hell und die silikatischen Phasen dunkel. Anhand der Punktmessungen konnte bei 1 und 2 ein silikatreicher Mullit (68 Ma.-% Al_2O_3) nachgewiesen werden und Messpunkt 3 zeigt die silikatische Zwischenphase (96 Ma.-% SiO_2). Durch den Vorbrand sind die Körner miteinander versintert. Vereinzelt sind kristalline SiO_2 -Partikel (Cristobalit) erkennbar.

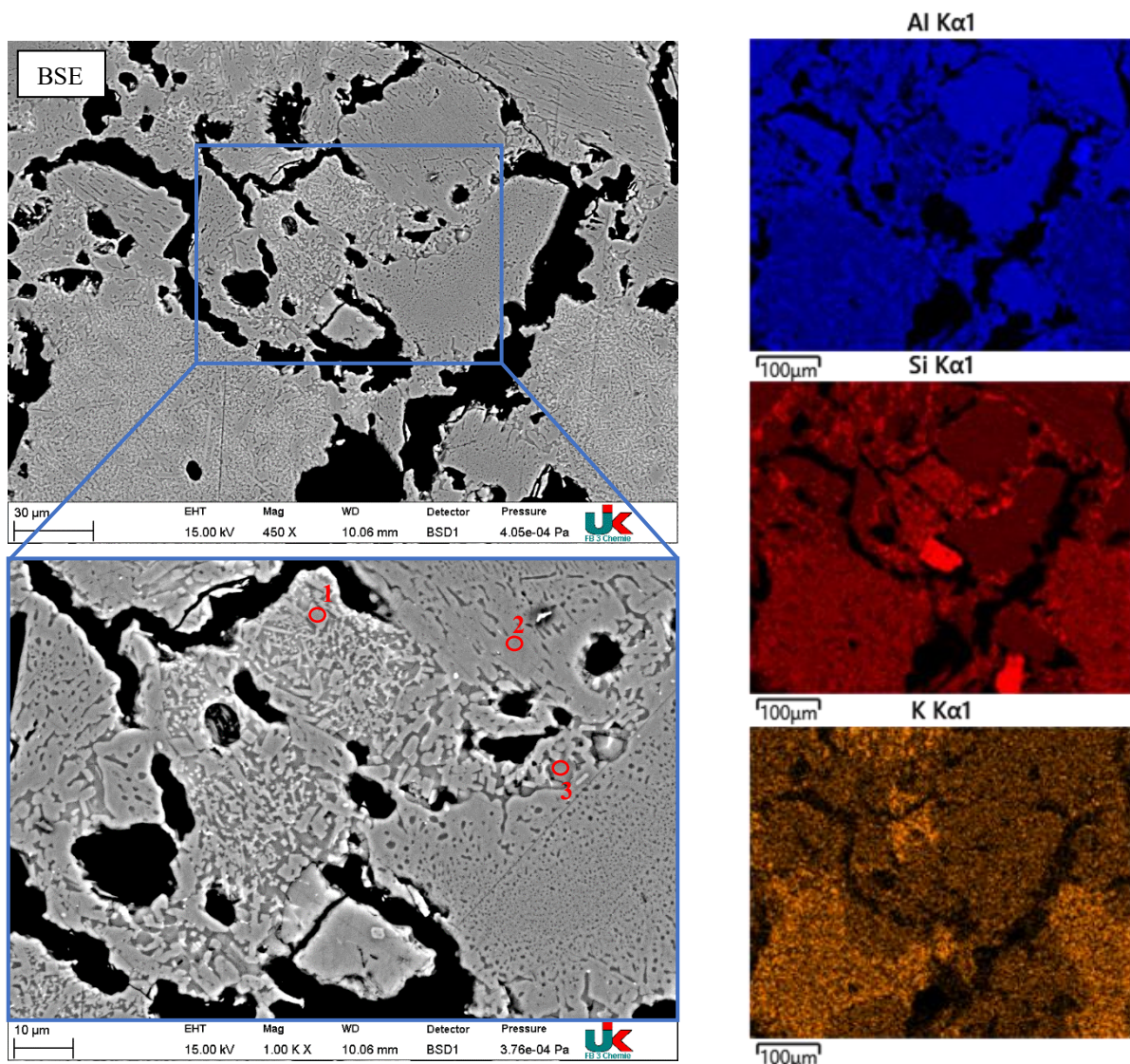


Abbildung 76: BSE-Aufnahme von S44 Referenz mit $M = 450$ und $M = 1000$ (links), Al, Si, K-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge ($M = 1000$)

Tabelle 20: Ergebnisse der Punktmessungen an Probe S44 Referenz

| Spektrum | Al ₂ O ₃ [Ma.-%] | SiO ₂ [Ma.-%] | TiO ₂ [Ma.-%] | FeO [Ma.-%] |
|----------|--|--------------------------|--------------------------|-------------|
| 1 | 68,31 | 30,13 | 0,69 | 0,86 |
| 2 | 68,46 | 30,22 | 0,43 | 0,90 |
| 3 | 3,08 | 96,18 | 0,74 | |

In Abbildung 77 sind die Aufnahmen und Messungen von Probe S44I8H100 wiedergegeben. Die Heißseite (Zylinderaußenseite zum Reaktor) befindet sich links im Bild. Bei der Vergrößerung $M = 100$ zeigt sich in der Übersicht eine Reaktionszone, die sowohl das Korn als auch die feinere Matrix beinhaltet.

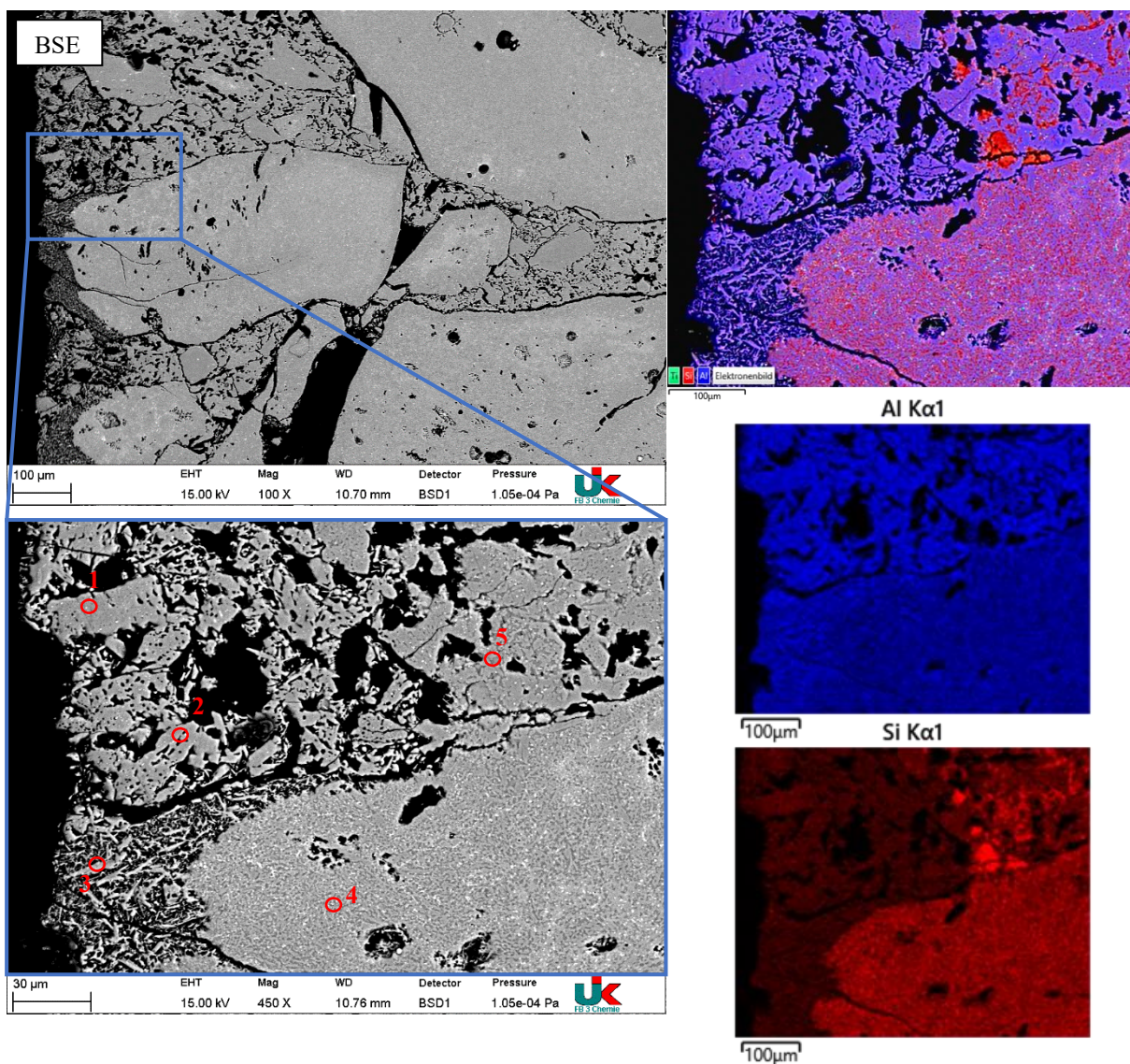


Abbildung 77: BSE-Aufnahme von S44I8H100 ($T = 1150\text{ °C}$) mit $M = 100$ und $M = 450$ (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge ($M = 450$). Heißseite links im Bild

Die Breite dieser Zone umfasst einen Bereich von $50 \mu\text{m} < b < 100 \mu\text{m}$. Im Grobkorn ist die Zone schmäler als in der Matrix. Im Reaktionsbereich zeigt sich eine nadelige Kornstruktur ohne Zwischenphasen. Das Element-Mapping gibt die Abnahme der Si-Menge im Randbereich wieder. Die Punktemessungen ergeben im Korrosionsbereich eine Zusammensetzung von 62 - 70 Ma.-% Al_2O_3 (silikatreicher Mullit). Am Messpunkt 4 ist außerhalb der Reaktionszone der Al_2O_3 -Anteil geringer. Das Vorliegen von silikatischer Zwischenphase verdeutlicht die Aufnahme am Messpunkt 5 vor der Reaktionszone. Diese dunkle silikatische Phase ist im Korrosionsbereich nicht vorhanden.

Tabelle 21: Ergebnisse der Punktmessungen von Probe S44I8H100

| Spektrum | Al_2O_3 [Ma.-%] | SiO_2 [Ma.-%] | TiO_2 [Ma.-%] | MgO [Ma.-%] |
|----------|---------------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| 1 | 62,72 | 36,38 | | 0,35 |
| 2 | 70,37 | 27,72 | 1,56 | 0,29 |
| 3 | 69,14 | 28,68 | 1,17 | |
| 4 | 59,71 | 37,62 | 1,16 | 0,30 |
| 5 | 8,02 | 91,40 | 0,58 | |

In Abbildung 78 wird der obere Teil der Probe S44G3BH100 gezeigt, bei dem eine mittlere Versuchstemperatur von $T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ angenommen wird. Die Heißseite befindet sich oben im Bild. Es ist analog zu Abbildung 77 eine Reaktionszone zu erkennen, die eine Breite von $10 \mu\text{m} < b < 30 \mu\text{m}$ besitzt. Das Mapping der chemischen Analyse zeigt die Abnahme des Si-Gehaltes in der Reaktionszone der Probe. Die Punktmessungen (vgl. Tabelle 22) ergeben für ein Korn der Reaktionszone und einem Korn des Gefüges vergleichbare Messwerte.

Tabelle 22: Ergebnisse der Punktmessungen von Probe S44G3BH100 oberer Teil ($T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$)

| Spektrum | Al_2O_3 [Ma.-%] | SiO_2 [Ma.-%] | TiO_2 [Ma.-%] | FeO [Ma.-%] |
|----------|---------------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| 1 | 68,60 | 29,17 | 0,64 | 1,11 |
| 2 | 68,60 | 30,86 | 0,52 | |

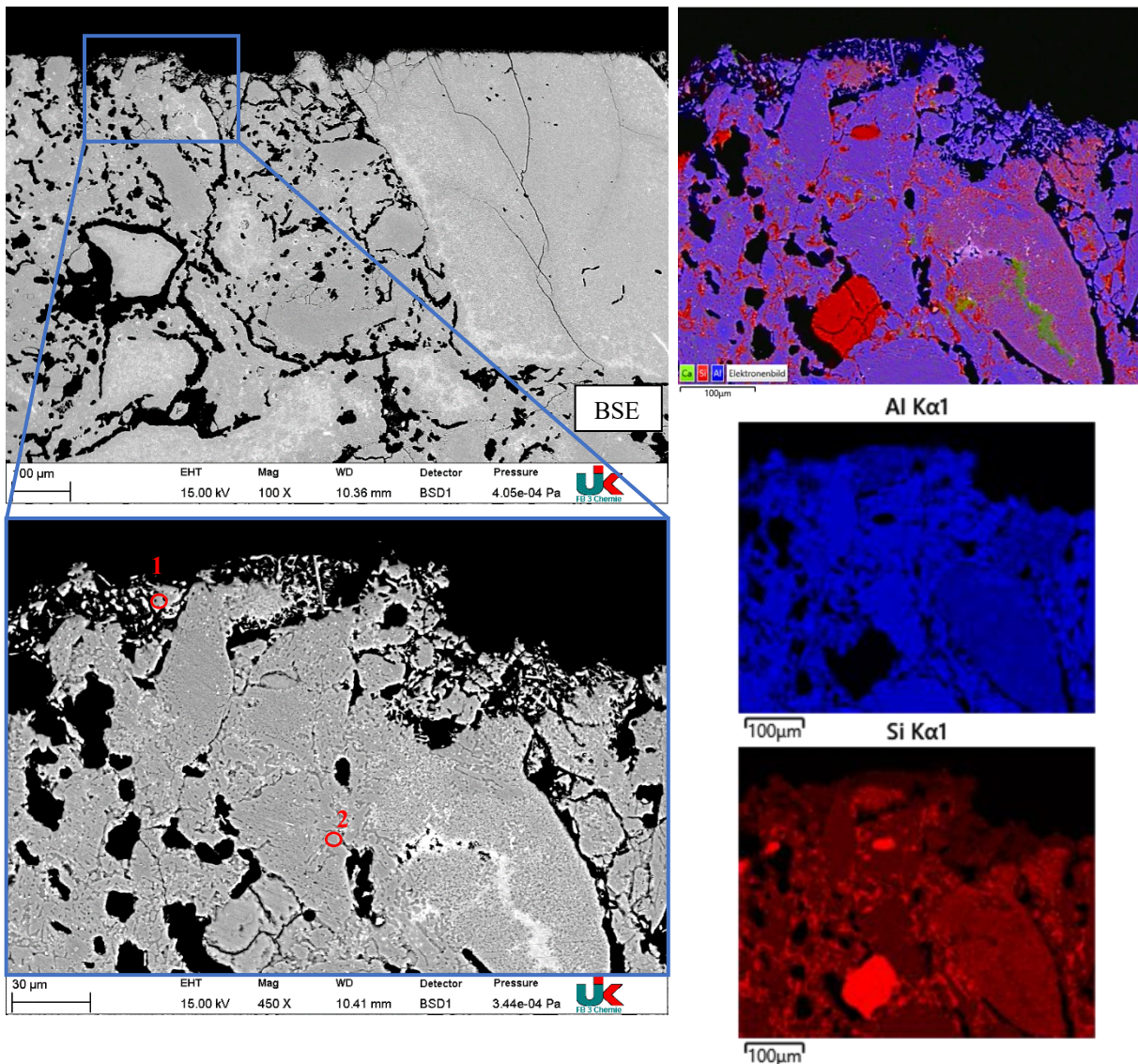


Abbildung 78: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 oberer Teil ($T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$) mit $M = 100$ und $M = 450$ (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Punktmessungen im Gefüge ($M = 450$). Heißseite oben im Bild

In Abbildung 79 sind die Untersuchungen am unteren Bereich der Probe dargestellt, der eine mittlere Versuchstemperatur von $T \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$ zugeordnet wurde. Es ist eine Reaktionszone erkennbar, die eine Breite von $b < 5 \text{ } \mu\text{m}$ besitzt. Das Vorliegen einer nadeligen Struktur und einer erhöhten Porosität wird erst bei einer Vergrößerung von $M = 1000$ deutlich. Die Flächenanalyse bei einer Vergrößerung von $M = 450$ zeigt die Reduzierung des Si-Anteils in der Reaktionszone.

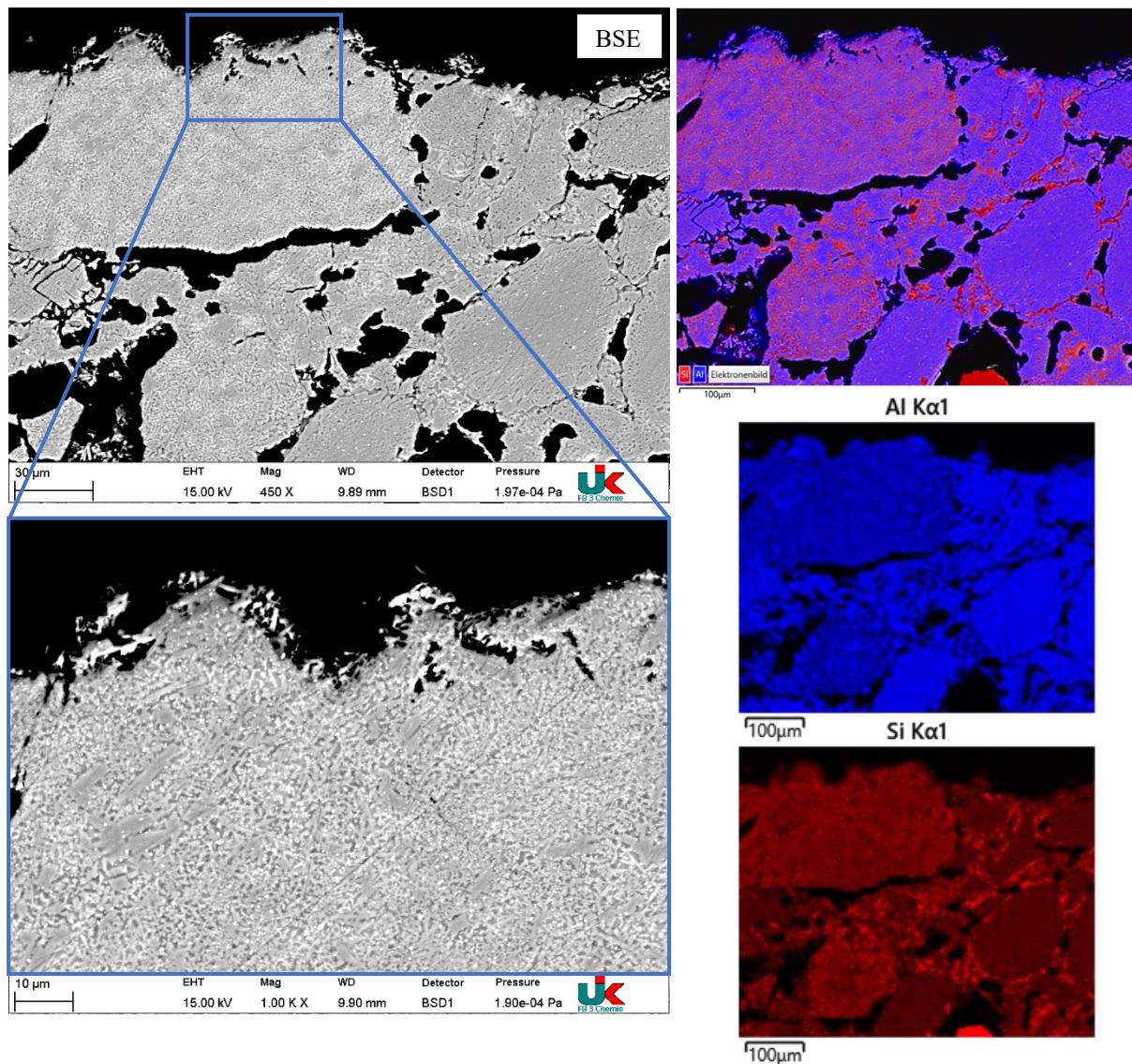


Abbildung 79: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 unterer Teil ($T \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$) mit $M = 450$ und $M = 1000$ (links), Al, Si-Mapping (rechts), Heißseite oben im Bild

Die Abbildung 80 ermöglicht die Untersuchung des mittleren Bereichs der Probe S44G3BH100. Dieser besteht hauptsächlich aus einem Schamottekorn. Es ist eine gleichmäßige Reaktionszone am Korn zu erkennen. Die Breite der Zone beträgt etwa $5 \text{ } \mu\text{m} < b < 10 \text{ } \mu\text{m}$. An dieser Probe wurden Flächenmessungen durchgeführt, die das Gefüge der Reaktionszone mit dem der inneren Zone vergleicht. Die Reaktionszone hat einen mittleren Al_2O_3 -Anteil von 65 Ma.-% und einen SiO_2 -Anteil von 31 Ma.-% (vgl. Tabelle 23). Im Inneren der Probe ist der SiO_2 -Gehalt mit 54 Ma.-% signifikant höher. Das Fehlen der dunkelgrauen Phase im Randbereich, in Kombination mit der erhöhten Porosität, deutet in Zusammenhang mit der geänderten chemischen Zusammensetzung auf einen korrosiven Angriff der Wasserstoffatmosphäre auf die silikatischen Phasen hin.

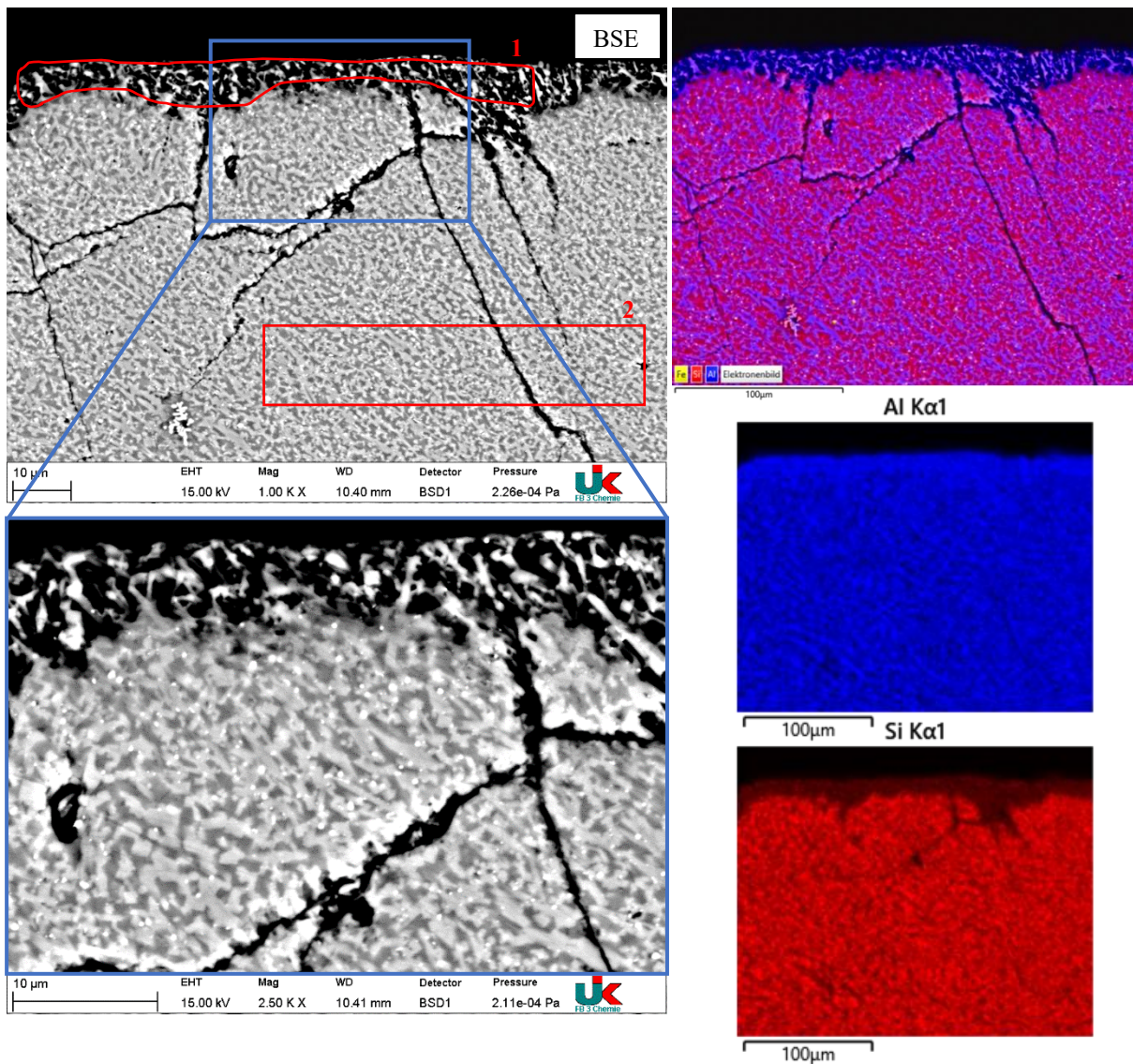


Abbildung 80: BSE-Aufnahme von S44G3BH100 mittlerer Teil (Schamottekorn) mit $M = 1000$ und $M = 2500$ (links), Al, Si-Mapping (rechts), Verortung der Flächenmessungen im Gefüge ($M = 1000$). Heißseite oben im Bild

Tabelle 23: Ergebnisse der Flächenmessungen von Probe S44G3BH100 mittlerer Teil

| Spektrum | Al_2O_3 [Ma.-%] | SiO_2 [Ma.-%] | TiO_2 [Ma.-%] |
|----------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 65,53 | 31,13 | 2,50 |
| 2 | 43,03 | 54,26 | 0,11 |

4.4.4 Zonare Röntgenpulverdiffraktometrie

Die zonare RBA wurde am Probenmaterial S44H100 im Temperaturbereich $770\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ durchgeführt. Neben dem Referenzmaterial wurden die in Tabelle 14 beschriebenen Proben untersucht. Tabelle 24 gibt die quantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur wieder.

Tabelle 24: Temperaturabhängige RBA des Randbereichs der Proben S44H100

| [Ma.-%] | Ref. | 770 °C | 900 °C | 1027 °C | 1116 °C | 1150 °C |
|---|------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Mullit ($3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$) | 64,2 | 63,6 | 64,8 | 63,0 | 65,2 | 65,6 |
| Cristobalit (SiO_2) | 9,8 | 12,6 | 13,4 | 12,4 | 13,6 | 14,0 |
| Amorphe Glasphase | 25,8 | 23,8 | 21,6 | 24,6 | 21,4 | 20,4 |

Mit steigender Auslagerungstemperatur nimmt der berechnete Anteil an Mullit zu, mit Ausnahme des Wertes bei $T = 1027\text{ °C}$. Analog nimmt der Anteil an Cristobalit ebenfalls bei dieser Temperatur zu. Der Anteil an amorpher Glasphase verringert sich mit steigender Temperatur, mit Ausnahme des Wertes bei $T = 1027\text{ °C}$. Da diese Art der Untersuchung durch die Umrechnung der Standards eine Fehlerwahrscheinlichkeit besitzt, wird für die folgenden Darstellungen der Wert für $T = 1027\text{ °C}$ nicht berücksichtigt.

Bezugnehmend auf die REM-Untersuchungen und den in Tabelle 24 gezeigten Anteilen, wird die temperaturabhängige Abnahme der amorphen Glasphase über den Arrhenius-Ansatz ausgewertet. In Abbildung 81 ist der daraus abgeleitete Arrhenius-Graph dargestellt. Es ist die logarithmierte Geschwindigkeitskonstante ($\ln k$) für die Abnahme der amorphen Glasphase auf der y-Achse abgetragen und der Kehrwert der Temperatur in Kelvin ($1/\text{K}$) auf der x-Achse.

Anhand der Steigung der linearen Trendlinie (Geradengleichung $y = -3266,1 \cdot x - 9,5226$) lässt sich durch die Anwendung der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie bestimmen. Der Anpassungsgrad von linearer Trendlinie und vorhandenen Datenpunkten wird über das Bestimmtheitsmaß ausgedrückt, wobei ein Wert zwischen $0,00 \leq R^2 \leq 1,00$ beschreibt, wie hoch die Anpassung ist. Eine perfekte Anpassung wird mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 1,00$ bewertet. Im vorliegenden Fall beträgt das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,82$. Für die dargestellte Reaktion beträgt die Aktivierungsenergie $E_A = 27155,897\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Arrhenius-Gleichung für die betrachtete Reaktion in Abhängigkeit von T ist in Formel (32) gezeigt.

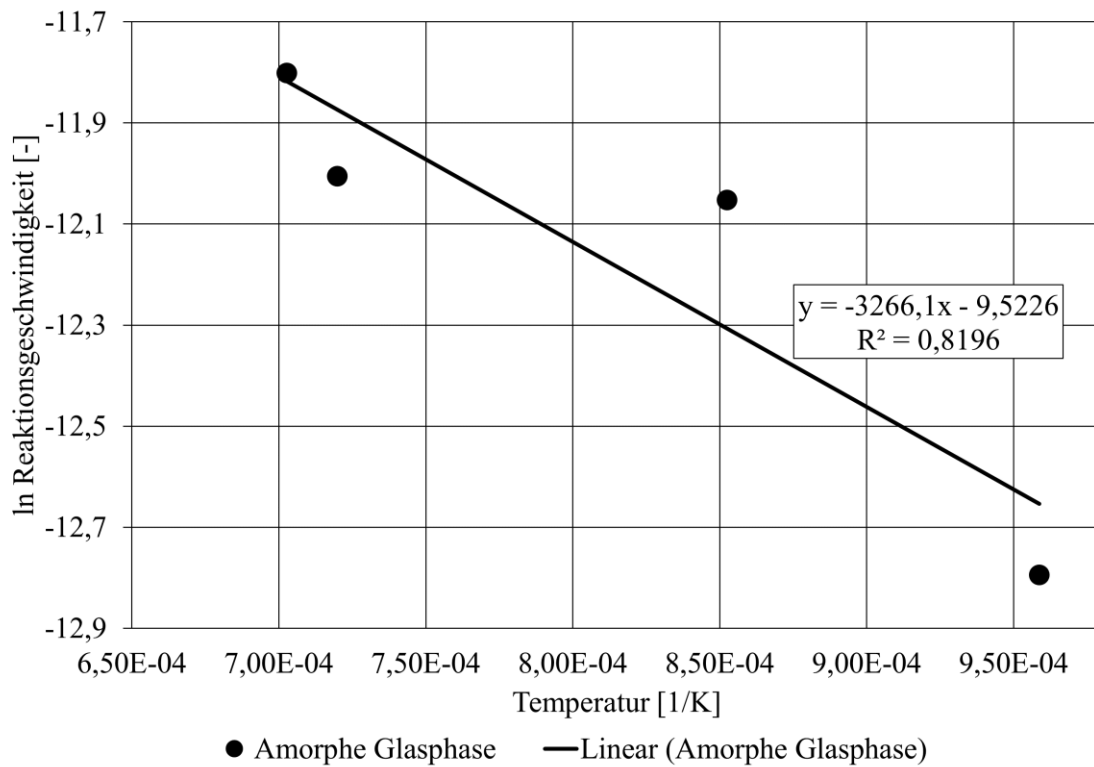


Abbildung 81: Arrhenius-Graph zur linearen Darstellung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit der Abnahme von amorpher Glasphase, im Diagramm ist die Geradengleichung (y) und das Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben

$$k = 7,3179151 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{27155,897}{R \cdot T}} \quad (32)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

k_0 = Frequenzkonstante, Stoßfaktor oder präexponentieller Faktor der Reaktion = $7,3179151 \cdot 10^{-5}$

E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion [J/mol] = $-m \cdot R = 27155,897$

R = Universelle Gaskonstante [J/(mol·K)] = 8,3144

T = Temperatur [K]

5 Diskussion

5.1 Entwicklung eines Prüfverfahrens und Analysestrategie zur Charakterisierung der Gaskorrosion

Ein grundlegendes Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer geeigneten Methode zur eindeutigen Beschreibung von Korrosionseffekten zwischen verschiedenen Gasphasen und unterschiedlichen Feuerfestmaterialien. Auf Basis der Literaturlauswertung zeigt sich, dass es kein normiertes Messverfahren gibt, dass sowohl die Einflussgrößen Temperatur, Auslagerungsdauer, Strömung und Druck und deren signifikanten Einfluss auf die Korrosionsreaktion beinhaltet. Ebenso fehlt eine einheitliche Vorgehensweise zur Analyse und Quantifizierung der Korrosionseffekte.

Als Bestandteil dieser Arbeit wurde ein Testverfahren entwickelt, dass nach erfolgter Durchführung und Auswertung aller Versuche evaluiert werden kann. Der gewählte Temperaturbereich für die Experimente erwies sich als geeignet. Die Reaktortemperaturen im Bereich von $716\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ führten zu Korrosionseffekten in unterschiedlicher Intensität. Somit befindet sich dieser Bereich nicht nur in einer praxisrelevanten Größenordnung, sondern führte auch im Laborversuch zu messbaren temperaturabhängigen Eigenschaftsveränderungen, wie zum Beispiel dem Masseverlust der Probekörper. Die Auswertung von existierenden Temperaturgradienten in den Proben, z.B. bei der Probe S44H100G3B, führte zu unterschiedlichen Intensitäten der Korrosionseffekte.

Die gewählten Atmosphären konnten unterschiedliche Korrosionseffekte hervorrufen, und somit konnte der Einfluss der chemischen Gaszusammensetzung auf die Korrosionsmechanismen eindeutig nachgewiesen werden. Zur Beschreibung der korrosiven Wechselwirkung von Wasserstoffatmosphäre und Feuerfestwerkstoff eignete sich besonders der Atmosphärentyp H100. Die Zugabe von Wasserdampf (H70) führte in erster Linie zu einer Abschwächung der Intensität der Korrosion. Die Verwendung von Methan (H85) erzeugte festen Kohlenstoff als Reaktionsprodukt innerhalb der Atmosphäre. Da dieser als Edukt für die Feuerfestwerkstoffe zur Verfügung stand, änderten sich auch die chemischen Reaktionsprodukte. Daher erwies sich diese Atmosphäre, insbesondere mit Hinblick auf praxisnahe Übergangsprozesse zwischen Erdgas- und Wasserstofffeuerung, als geeignete Ergänzung zur reinen Wasserstoffatmosphäre. Als kritisch zu bewerten ist die fehlende Möglichkeit, bei Atmosphäre H85 den Masseverlust beim Probenmaterial als quantifizierbare Größe für die eingetretene Korrosion heranzuziehen.

Die Verwendung von zylindrischen Proben in einem Röhrenofen erwies sich als geeignet, da es hierbei zu keinen Strömungsanomalien an den Proben kam. Die Strömungsgeschwindigkeit von $\omega = 0,0207 \text{ m/s}$ als entscheidende Einflussgröße zeigte die erwarteten Effekte am Probenmaterial und war im Vergleich zu den Literaturwerten in einer geeigneten Größenordnung. Es konnten, wie im Vorfeld berechnet, keine Effekte durch lokale turbulente Strömungen festgestellt werden.

Der Aufbau als Turm aus Zylindern begünstigte demnach das Strömungsverhalten. Durch die Probengröße ($d = 36 \text{ mm}$, $h = 40 \text{ mm}$) konnten industrielle Feuerfestprodukte mit Grobkorn verwendet werden. Die Relation von maximalem Grobkorn ($d = 3 \text{ mm}$) zu den Probendimensionen war geeignet, um ein feuerfestes Werkstoffgefüge mit Grob- und Feinkorn in den Versuchen zu untersuchen. Ebenso konnten physikalische Eigenschaften der Probekörper in Form der Kaltdruckfestigkeit bestimmt werden (in Anlehnung an DIN EN 993-5:2019-03). Die verwendete Mittelbohrung sollte die Oberfläche der Proben vergrößern und somit zu einer Verstärkung der Korrosionseffekte führen. In den Untersuchungen zeigte sich, dass die Effekte an der Außenseite der Proben deutlich stärker ausgeprägt waren. Dies ist vermutlich durch eine höhere Temperatur (Wärmedämmung des Feuerfestmaterials von außen nach innen) und durch den nur außen vorhandenen Wärmeübergang durch Strahlung zwischen Reaktor und Probenoberfläche zu begründen. Dennoch wurde mikroskopisch eine Reaktionszone an der Oberfläche der Probekörper und an der Oberfläche des Strömungskanals nachgewiesen. Die Stabilisierungsbohrung ($d = 6 \text{ mm}$) war vergleichsweise schwer herzustellen, da diese parallel zur Probenaußenseite und zum Strömungskanal verlaufen musste. Die Proben wurden während der Tests an der vorgesehenen Position fixiert, weshalb die Verwendung der Stabilisierung prinzipiell als geeignet bewertet werden kann.

Die Auswertung der Literaturergebnisse deutete an, dass die Reduzierung des Drucks im Ofenraum auf $p < 1 \text{ bar}$ zu einer Verstärkung der Korrosion durch Erhöhung des SiO (g) Partialdrucks als Folge der chemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und SiO_2 führt (vgl. Formel (19)). Dieser Zusammenhang konnte mit dem gewählten Versuchsaufbau nicht dargestellt werden. Generell waren die ermittelten Messwerte wie der Masseverlust der Probekörper nach $t = 200 \text{ h}$ in einem Bereich von $\Delta M < 0,6 \text{ Ma.-%}$. Es konnten temperatur- und atmosphärenabhängige Unterschiede festgestellt werden, dennoch lagen die Messwerte an der Grenze der Genauigkeit der verwendeten Feinwaage. Die Reduzierung des Drucks im Ofenraum bei gleicher Auslagerungsdauer und Temperatur könnte die physikalischen Veränderungen durch die chemischen Reaktionen verstärken. So könnte sich der Einfluss von

Messungenauigkeiten verringern und trotz kurzer Versuchszeit ein industrieller Einsatz simuliert werden.

Im Rahmen der FMEA wurden vorab mögliche Fehlerquellen, die im Versuchsablauf auftreten können, aufgezeigt. Die Auswertung der Versuche deutete nicht darauf hin, dass sich die Toleranz in der Maßhaltigkeit der Probengeometrie oder inhomogene Probenoberflächen negativ auf die Versuchsergebnisse ausgewirkt haben. Ebenso wurde kein Hinweis auf eine Steigerung des H_2O -Partialdrucks im unteren Bereich des Reaktors, durch Bildung von H_2O als Reaktionsprodukt der Korrosionsreaktion im oberen Bereich des Reaktors, im Verlauf des Experiments festgestellt. Die Verschiebung des Temperaturprofils durch eine kühlende Wirkung des durchströmenden Gasgemischs lässt sich durch die physikalischen, chemischen, mineralogischen und optischen Untersuchungen der Proben nicht sicher ausschließen. Durch die verwendete Haltezeit ($t = 200 \text{ h}$) und die nachgewiesenen temperaturabhängigen physikalischen und strukturellen Eigenschaftsunterschiede in den Proben, ist nicht davon auszugehen, dass sich dieser Fehler kritisch ausgewirkt haben könnte.

Die verwendeten feuerfesten Materialien wurden in Anlehnung an bestehende industriell genutzte Werkstoffkonzepte ausgewählt. Durch die unterschiedlichen Temperaturbereiche im Ofen konnten nicht alle Proben im selben Temperaturbereich ausgelagert werden ($G1 \neq G2$). Das erschwert den direkten Vergleich des Materialverhaltens über den kompletten untersuchten Temperaturbereich. Die verwendeten Materialien sind mineralogisch vergleichbar zusammengesetzt und bestehen hauptsächlich aus Mullit (Ursprung Andalusit, Kerphalit, Schamotte oder Ton), Cristobalit und amorpher Glasphase. Die Anteile der einzelnen Phasen variieren dabei in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung. Zur Beschreibung von Korrosionseffekten wie dem Masseverlust, der Festigkeit oder der Porosität eignete sich das Material S44 besonders, weil die zu untersuchenden Phasen (Mullit, Cristobalit, amorphe Glasphase) in repräsentativen Anteilen vorlagen. Mit der Zielsetzung den Korrosionsmechanismus zu beschreiben, war die Verwendung der Mischbindung mit Ton und Phosphorsäure nicht direkt zielführend. Beobachtet werden konnte ein Verlust des P_2O_5 in Abhängigkeit der Temperatur. Durch den geringen Anteil der Phosphorsäure liegt die im Versatz befindliche Menge an Phosphatverbindung, insbesondere für RBA-Messungen, unterhalb der Nachweisgrenze. Hinzu kommt die Überlagerung der Peaklagen der Berlinitstruktur (AlPO_4) und der Cristobalitstruktur (SiO_2) die eine Unterscheidung durch RBA-Messungen ausschließt [78]. Zur Untersuchung der chemischen Beständigkeit von Phosphatbestandteilen gegenüber wasserstoffenthaltenden Gasgemischen sollte demnach ein Materialsystem ohne SiO_2 herangezogen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden unterschieden sich in der Qualität und Interpretierbarkeit ihrer Ergebnisse. Zur Feststellung von Korrosionseffekten eignete sich der Masseverlust (mit Ausnahme von Atmosphäre H85) und das makroskopische Erscheinungsbild. Die Untersuchungen der Kaltdruckfestigkeit, Porosität und Rohdichte ergaben keine spezifischen Ergebnisse, die auf Korrosionseffekte zurückzuführen sind. Entweder sind die gemessenen Werte im Bereich der Standardabweichung oder durch das Vorliegen von Kohlenstoff (Atmosphäre H85) überlagert. Dennoch wurde im Rahmen der Auswertung keine signifikante Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften festgestellt. Die Untersuchung der chemischen (RFA und μ -RFA) und mineralogischen Zusammensetzung an den Gesamtproben war in ihrer Aussagekraft begrenzt. Die Veränderungen der chemischen und strukturellen Zusammensetzung der Proben konnte zwar messtechnisch erfasst werden, es war jedoch nicht möglich, diese Eigenschaftsveränderungen auf eine oder mehrere chemische Reaktionen und auf lokale Reaktionsbereiche zurückzuführen.

Die aufgetretenen Korrosionsmechanismen konnten durch die Verknüpfung von bildgebenden Verfahren (Lichtmikroskop, REM) mit orts aufgelöster chemischer Analyse (EDX) analytisch beschrieben werden. Durch die sehr kleinen Reaktionszonen wurde eine hohe örtliche Auflösung der Mikroskope und der damit gekoppelten Elementanalysen benötigt, um eine mikroskopische und chemische Charakterisierung von Reaktionszonen vornehmen zu können. Demnach erwies sich insbesondere die Analyse mit REM und EDX als zielführend. Diese konnte sinnvoll mit den gemessenen Ergebnissen aus Masseverlust und thermodynamischen Simulationsrechnungen (FactSage) korreliert werden. Auch die differentielle Betrachtung der Reaktionszonen mittels RBA erwies sich als aussagekräftig, insbesondere im direkten Vergleich zur Messung des gesamten Probenquerschnitts. Das Verhältnis von Reaktionszone zur Probengröße war für eine Analyse der Gesamtprobe ungünstig, was sich in den chemischen, mineralogischen und physikalischen Untersuchungen an der Gesamtprobe zeigte.

5.2 Analyse von Korrosionseffekten und Herleitung des Korrosionsmechanismus

Dass es einen direkten Zusammenhang von umgebender Ofenatmosphäre und den gemessenen Korrosionseffekten gibt, konnte durch die Literaturrecherche und die thermodynamischen Simulationsrechnungen (FactSage) gezeigt werden. Die Berechnungen ergaben im relevanten Temperaturbereich von $700\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ eine starke Abhängigkeit der kondensierten Phasen von der vorliegenden Ofenatmosphäre. Generell muss berücksichtigt werden, dass die

thermodynamischen Simulationsrechnungen auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung der vorhandenen Oxide und der Prozessgase durchgeführt wurden. Im realen Versuchsaufbau bestimmen Kinetik und Diffusion die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht unbedingt erreicht wird. Außerdem liegen für die chemischen Wechselwirkungsreaktionen in den Materialien keine reinen chemischen Oxide, sondern vorgebrannte Rohstoffe und daraus gebildete Phasen vor. Unter Berücksichtigung des Produktionsbrandes von Rohstoffen und Produkt ergibt sich demnach eine veränderte strukturelle Ausgangssituation. Die chemischen Oxide sind nicht homogen in den Probekörpern verteilt, sondern befinden sich inhomogen in der Matrix und den Körnungen der feuerfesten Materialien. Dennoch konnten grundsätzliche Bedingungen bestätigt werden, die von den reinen, nicht reagierten Stoffsystemen ausgehen. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Abnahme des Anteils von Mullit, während der Anteil SiO_2 mit zunehmender Temperatur ansteigt, bis es zur Bildung von Schmelzphase kommt. Der Anteil an Mullit wird somit entweder durch eine chemische Reaktion mit den Gasen im Ofen verringert oder durch die Bildung von Schmelzphase bei erhöhter Temperatur. Die Schmelzphase beinhaltet außerdem SiO_2 , sodass es zu einer Abnahme von kristallinem SiO_2 kommt, während die Schmelzphase zunimmt. Diese besteht zudem hauptsächlich aus Bestandteilen von Orthoklas, Anorthit oder Cordierit. Der Anteil an Schmelzphase variiert stark in Abhängigkeit der Materialien, wobei S44 den höchsten Anteil an berechneter Schmelzphase bei $T = 1150\text{ °C}$ aufweist und S32 den niedrigsten Anteil. Bei den Atmosphären H100 und H85 tritt Cordierit als stabile Phase über den gesamten Temperaturbereich auf. Bei erhöhtem Wasserdampfanteil in der Ofenatmosphäre kommt es bei allen Materialien in der Wechselwirkung mit ihr zur Zersetzung von Cordierit. Ursächlich hierfür ist demnach ein hydrothermaler Angriff auf die im Cordierit enthaltenen Bestandteile. Die Untersuchungen an und mit Atmosphäre H85 zeigten, dass es zur Abscheidung von festem Kohlenstoff bei $T > 760\text{ °C}$ kommt. Das Vorliegen von Kohlenstoff wurde ebenfalls im Experiment nachgewiesen, die Berechnung zeigte, dass sich der Kohlenstoff ohne Feuerfesteinwirkung aus der Atmosphäre bildet. Die resultierende Gasphase aus Atmosphäre H85 besteht laut Berechnung aus H_2 und CO , deren Anteile bei steigender Temperatur zunehmen. Analog verringern sich bei Erhöhung der Temperatur die Anteile von CH_4 und H_2O . Die Existenz von festem Kohlenstoff beeinflusste die thermodynamische Kalkulation. Da ein Edukt mehr zur Verfügung steht, wurden als kondensierte Phasen im betrachteten Temperaturbereich TiC und Fe_3C berechnet.

5.2.1 Charakterisierung der Korrosionseffekte

Bei allen in den reduzierenden Atmosphären ausgelagerten Proben fand ein Farbwechsel statt. Die reine H₂-Atmosphäre führte zu einer Graufärbung der Proben, insbesondere der Matrix. Al₂O₃-reichere Körner (ursprünglich Andalusit) zeigten eine hellgraue Farbe. Dieser Effekt ist durch die Reduktion von Eisenionen im Eisenoxid (Fe³⁺ zu Fe²⁺) zu erklären. Außerdem können sich auch durch die Reduktion von Titanoxid Metallpartikel bilden, die Licht in verschiedenen Wellenlängen absorbieren oder reflektieren und so zu einem Farbwechsel beitragen. Weniger stark ausgeprägt ist die Reduktion bei Vorliegen von Wasserdampf (H70). Durch das Auftreten von Kohlenstoff ist bei Atmosphäre H85 keine direkte Aussage zur farblichen Veränderung möglich. Die Ablagerung von Kohlenstoff ist am Probesturm ab der Probenposition von Probe S32I2H85 zu beobachten. Durch die Trägheit der Bildungsreaktion von festem Kohlenstoff aus der Atmosphäre H85 im Experiment und der vorliegenden Strömung im Ofenraum, kann die berechnete Bildungstemperatur von festem Kohlenstoff von $T > 760 \text{ °C}$ nicht direkt auf den Beginn der Ablagerung angewendet werden, die sich durch einen erhöhten Glühverlust in den Probekörpern zeigte. Auf Basis der FactSage-Berechnung des thermischen Verhaltens der reinen Gasatmosphäre lässt sich zudem festhalten, dass die Kohlenstoffabscheidung kein Korrosionseffekt ist, sondern ein parallel ablaufender Prozess. Dies sollte für den zu diskutierenden Korrosionsmechanismus berücksichtigt werden, denn grundsätzlich handelt es sich bei der H₂-Korrosion um eine aktive Gaskorrosion. Entsprechend der Literaturlauswertung zeichnet sich diese zuerst einmal durch einen deutlich messbaren Masseverlust infolge der Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte aus. Die Entstehung von Kohlenstoff ist kein Teil der aktiven Korrosion, führt aber zu zwei neuen Effekten: Es kann durch das Vorliegen von Kohlenstoff als Edukt zu Phasenneubildungen kommen. Führt dies zu einer Korrosion dann liegt laut Definition ebenfalls eine passive Korrosion vor [41]. Außerdem kann sich durch Verwendung von CH₄ das Reduktionsgas CO bilden. Ein Materialdefekt durch CO-Bursting wäre ebenfalls eine passive Korrosion. Für die Beschreibung des Korrosionsmechanismus sind diese Punkte bei Atmosphäre H85 zu berücksichtigen.

Bei vorliegender aktiver Gaskorrosion kann die Reaktion über den Masseverlust quantifiziert werden. Dies war bei Atmosphäre H85 durch die Kohlenstoffablagerung nicht möglich. Bei allen Proben war der Masseverlust mit $\Delta M_A < 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ gering und lag bezugnehmend auf einen Prüfkörper ($94 \text{ g} < m < 100 \text{ g}$) bei $\Delta M < 1,0 \text{ Ma.-%}$. Den größten Masseverlust zeigten die Proben in Atmosphäre H100. Insbesondere das Material mit dem höchsten Anteil an Nebenphasen und Glasphase (S44) wies den stärksten Masseverlust auf. Dieser stieg mit zunehmender Temperatur stetig an (vgl. Abbildung 52). Generell hemmt das Vorliegen von

Wasserdampf in diesem Fall die H₂-Korrosion und es kommt nicht zu einer H₂O-bedingten Korrosion, die die Korrosionseffekte verstärkt [60]. Durch die berechnete Instabilität des Phosphats zeigten die Proben aus Material S32 insbesondere zwischen 1050 °C < T < 1150 °C eine starke Zunahme des Masseverlustes. Dennoch ist der gesamte Masseverlust im Vergleich zu S38 und S44 bei diesem Material gering.

Einhergehend mit dem Masseverlust ist eine geringfügige Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Feuerfestmaterialien. So zeigte sich bei Atmosphäre H100 die Erhöhung der offenen Porosität in Abhängigkeit des Materials von $\phi \leq 1,0$ Vol.-%. Den größten Einfluss auf die offene Porosität hat die Existenz von Kohlenstoff, durch die sich die Porosität bei allen Proben im Ablagerungsbereich signifikant auf $\phi \leq 3,5$ Vol.-% verringert. Analog erhöhte sich bei diesen Proben die Rohdichte. Bei den Messwerten der Rohdichte lässt sich in Abhängigkeit von Material und Atmosphäre keine Tendenz im Vergleich zur Referenzprobe erkennen. Die Messwerte variieren in einem sehr engen Wertebereich. Dies gilt ebenfalls für die Bestimmungen der Kaltdruckfestigkeit. Es wurde keine Schädigung mit Einfluss auf die physikalische Festigkeit festgestellt. Unter Berücksichtigung der Interpretation der Standardabweichung (68 % aller Daten liegen innerhalb der Standardabweichung, 95 % aller Daten liegen innerhalb von $1,96 \cdot$ Standardabweichung und 99,7 % der Daten liegen innerhalb von $3 \cdot$ Standardabweichung [79]) sind keine Messwerte außerhalb der zu erwartenden Verteilung aufgetreten.

Basierend auf diesen ermittelten Ergebnissen können Korrosionseffekte in Abhängigkeit von Material, Temperatur und Atmosphäre nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung an den Gesamtproben ergab hinsichtlich des SiO₂-Gehaltes keine signifikanten Abweichungen in Relation zum Ausgangszustand. Bezogen auf die Gesamtprobe zeigte sich keine wie in Abschnitt 2.4 beschriebene Abnahme des Anteils an SiO₂, bedingt durch eine chemische Korrosionsreaktion mit den Gasatmosphären. Lediglich die gemessenen Anteile der Oxide Fe₂O₃ und P₂O₅ zeigten in Abhängigkeit von Atmosphäre und Prüftemperatur eine Abnahme ihres Anteils, die auf eine chemische Reaktion mit der Gasatmosphäre hindeutet. Die Instabilität von Fe₂O₃ und P₂O₅ stimmt mit der Literaturlauswertung und den Berechnungswerten überein (Ellingham-Diagramm und FactSage-Berechnungen). Die Betrachtung des Glühverlustes zeigte deutlich, bei welchen Proben es zur Ablagerung von Kohlenstoff gekommen ist. Die Gewichtszunahme beträgt bis zu $\Delta M_A \leq 4,6$ Ma.-%. Die übrigen Messwerte sind in enger Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Im Rahmen dieser Analysen wurde darauf verzichtet, die Proben mit Kohlenstoff zusätzlich oxidierend zu brennen, um den Kohlenstoff wieder zu entfernen und den

Masseverlust vergleichen zu können. Der Grund dafür ist, dass Phasenneubildungen beobachtet werden, die dadurch zerstört werden könnten (TiC , Fe_3C). Außerdem kann auch der Kohlenstoff im Gefüge zu Schädigungen führen, die die Korrosion beeinflussen, und durch den veränderten Korrosionsmechanismus ist keine direkte Vergleichbarkeit zu Atmosphäre H100 und H70 gegeben. Vergleichend mit der Reduktion der Eisenerze in H_2/CO -Mischgasen, könnte durch eine Aufweitung der Poren die Korrosion sogar erhöht werden.

Die mineralogische Analyse der Gesamtproben zeigte in der semiquantitativen Auswertung unterschiedliche Tendenzen bei den vorhandenen Mineralphasen auf. Die Hauptphase Mullit blieb bei allen Versuchen in vergleichbarem quantitativem Anteil vorhanden. Der vorhandene Andalusit im Material S32 verringerte sich bei $T = 1150\text{ °C}$ in Atmosphäre H100. Der Anteil der Mineralphase Cristobalit stieg deutlich, während sich analog die Menge an amorpher Glasphase verringerte. Diese Effekte werden am Beispiel der Proben S44H100 detailliert betrachtet. Grundlegend wurden nur geringfügige Änderungen der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung festgestellt. Eine detaillierte Unterscheidung zwischen den Atmosphären und der Temperatur ist aufgrund der eingeschränkten Genauigkeit der Messwerterfassung und der quantitativ niedrigen Messwerte nicht möglich. Grundsätzlich lassen sich die folgenden Effekte an den Querschnitten der Probekörper beobachten:

- RFA: $\text{SiO}_2 \pm$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow$; $\text{P}_2\text{O}_5 \downarrow$
 - RBA: Mullit \pm ; Andalusit \downarrow ; Cristobalit \uparrow , amorphe Glasphase \downarrow
- \pm = Anteil bleibt unverändert; \downarrow = Anteil verringert sich; \uparrow Anteil erhöht sich

Die Untersuchungsmethode der ortsaufgelösten Röntgenfluoreszenzanalyse hatte keine ausreichende Auflösung, um mögliche Korrosionseffekte und damit verbunden auftretende Veränderungen in der Reaktionszone zu charakterisieren. Es konnten lediglich die chemischen Elemente den Gefügebestandteilen zugeordnet werden. Dies soll als Grundlage für die Auswertung der mikroskopischen Untersuchungen dienen.

- Mullit (aus Andalusit): Al, Si
- Mullit (aus Schamotte/Ton): Al, Si, Fe, Ti, K

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie wurde der Gefügebau der entstandenen Reaktionszonen systematisch untersucht. Die Wechselwirkungsreaktion innerhalb der Atmosphäre H100 führte zur breitesten Reaktionszone, was mit den Analysen des Masseverlustes übereinstimmt. Bei

Vorliegen von 30 Vol.-% Wasserdampf nimmt die Breite der Reaktionszone ab. Die Proben, die bei niedrigeren Temperaturen $770\text{ °C} < T < 1116\text{ °C}$ ausgelagert wurden, neigten zu diffusen, ausgebrochenen Bereichen an der Oberfläche. Die erkennbare Reaktionsschicht ist in diesen Bereichen dünner. Vermutlich führen bei Temperaturen von $T > 1000\text{ °C}$ erste Sintereffekte der Matrixbestandteile und der Korrosionsprodukte (wie z.B. Anorthit, Orthoklas oder $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) zu einer physikalisch stabileren Matrix des feuerfesten Gefüges. Bei Temperaturen von $T < 1000\text{ °C}$ wird die Bindematrix im Korrosionsbereich geschwächt, die Reaktionsprodukte verbleiben mit schwacher Bindung im Gefüge und neigen beim Präparieren vermehrt zum Ausbrechen. Die vergrößerte Aufnahme der Reaktionszone bei den Probekörpern S44I8H100 und S44G2AH85 (vgl. Abbildung 65; $M = 1000$) lässt die folgenden Beobachtungen zu:

- Korn und Matrix sind nicht mehr zu unterscheiden
- Die Bestandteile werden in kleine, helle Bereiche umgewandelt, die nicht miteinander verbunden sind
- Der Reaktionsfortschritt ist in den Bereichen aus Ton/Schamotte stärker ausgeprägt

Im Vergleich zur nicht belasteten Probe wiesen die Körner und die Matrix der angegriffenen Proben größere Poren und Rissen auf. Der Einfluss von Wasserdampf (Atmosphäre H70) ergab keine detektierbaren Veränderungen im Gefüge. Die Ausprägung der Reaktionsschicht der ausgelagerten Probekörper war geringer, die übrigen Effekte allerdings vergleichbar. Bei den Proben aus Atmosphäre H85 war auf der Probenoberfläche eine dünne Kohlenstoffschicht zu erkennen. Bei genauerer Untersuchung mit Hilfe des Lichtmikroskops wurde diese Kohlenstoffablagerung auch im Inneren der Probe nachgewiesen. Eine mögliche Schädigung des Gefüges durch Auskristallisieren von festem Kohlenstoff in der Matrix und innerhalb der Grobkörner ist daher wahrscheinlich. Auch wenn der Effekt in diesem Stadium als nicht so kritisch zu bewerten ist wie ein CO-Bursting, kann sich mit längerer Haltezeit und voranschreitender Auskristallisation auch eine Schädigung des Gefüges und somit bedingt von strukturellen Eigenschaften ergeben. Außerdem ändern sich grundlegende Werkstoffparameter des Feuerfestmaterials. Durch Vorliegen von Kohlenstoff bei gleichzeitiger Verringerung der offenen Porosität steigt die Wärmeleitfähigkeit signifikant an. Somit tritt im Feuerfestmaterial durchgehend eine veränderte Temperaturverteilung auf. Bei einem zum Beispiel zweischichten Zustellkonzept aus Verschleißmaterial und Isolierschicht würde sich die Temperatur an der Isolierung prinzipiell erhöhen und hierdurch eine erhöhte Stahlmanteltemperatur resultieren.

Diese kann zur vorzeitigen Ermüdung der verwendeten Stahlsorten führen, was bei der Wärmedurchgangsberechnung unbedingt berücksichtigt werden muss. Zudem fehlt die vermehrt abgeführte Wärme als Energie dem Reduktionsprozess.

Auf der Oberfläche des gebildeten Kohlenstoffs konnte eine Titanoxycarbid-Verbindung nachgewiesen werden. Eine zusätzliche Untersuchung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung (RFA und RBA) der Rohstoffe Schamotte (0 – 1 mm) und Ton (Mehl) ergaben TiO_2 Anteile in den Rohstoffen von 1,88 Ma.-% (Schamotte) und 1,39 Ma.-% (Ton). In einer mineralogischen Analyse wurde im Ton in Spuren die Phase Anatas (TiO_2) nachgewiesen. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang in Tabelle A 21. Die Berechnung mit FactSage zeigte, dass TiO_2 über viele Zwischenschritte hin reduziert wird. Bei Vorliegen von Kohlenstoff bildet sich im thermodynamischen Gleichgewicht TiC als kondensierte Phase. Im Experiment fand diese Gleichgewichtsreaktion nicht statt, dennoch reagierte das bereits reduzierte TiO_2 -Suboxid mit dem vorliegenden Kohlenstoff zu einer neuen Phase. Diese zeigte mikroskopisch im Vergleich zum Feuerfestmaterial ein verändertes Erscheinungsbild. Die Herstellung von Mischmetallcarbiden bei Temperaturen von $450\text{ °C} < T < 1200\text{ °C}$ unter Teilnahme von CH_4 und H_2 wurde bereits in der Literatur am Beispiel SiC und TiC beschrieben [80].

5.2.2 Charakterisierung des Korrosionsmechanismus

Der vorliegende Korrosionsmechanismus im gewählten Experiment wird im Folgenden an den Proben aus Material S44 beschrieben, die in Atmosphäre H100 bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert wurden. Bereits im vorherigen Abschnitt wurde eine Veränderung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung diskutiert. Zur Klärung der dafür verantwortlichen Reaktionen konnten insbesondere die Analysen mittels REM und EDX dienen. Im Referenzmaterial zeigten sich deutlich zwei Hauptbestandteile im feuerfesten Gefüge. Hauptsächlich liegt bei Probe S44 ein mullitisiertes Gefüge aus Ton oder Schamotte vor. Dieses beinhaltet neben den Oxiden von Aluminium und Silizium auch Kaliumoxid und Titanoxid. In den Aufnahmen wurde eine dunkelgraue Zwischenphase ersichtlich. Die Punktmessungen mittels EDX ergaben, dass es sich um eine silikatische Zwischenphase handelt. Unter Auswertung der mineralogischen Untersuchungen und der genutzten Literatur, handelt es sich um eine silikatische amorphe Phase. Im Material S44 kann somit zwischen den in Tabelle 25 dargestellten Phasen unterschieden werden.

Die Zusammensetzung des Mullit ist außerhalb der Grenzformel für das in der Literatur definierte Mineral ($72\text{ Ma.-%} < \text{Al}_2\text{O}_3 < 78\text{ Ma.-%}$). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die

Punktmessungen im Rahmen ihrer Genauigkeit neben den anvisierten Kristallen auch Zwischenphase mitmessen können. Aufgeführt sind die Anteile der Oxide Al_2O_3 und SiO_2 , sodass nicht unbedingt eine Summe von 100 Ma.-% resultiert.

Tabelle 25: Phasenübersicht und chemische Zusammensetzung der Oxide nach EDX-Messung

| Phasenbezeichnung | Anteil Oxide aus EDX [Ma.-%] | |
|---|------------------------------|----------------|
| | Al_2O_3 | SiO_2 |
| Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) | 68 | 30 |
| Silikatische Glasphase (SiO_2) | 3 | 96 |
| Cristobalit (SiO_2) | | 100 |

Nach Auslagerung in der Atmosphäre H100 ergab sich eine deutliche Reaktionszone, in der der Anteil an Si signifikant reduziert wurde. Zudem fehlt die dunkelgraue silikatische Glasphase zwischen den nadelförmigen Mullitkristallen. Die chemische Zusammensetzung der Kristalle ist im alumosilikatischen Bereich weiterhin unterhalb der des stöchiometrischen Mullitmischkristalls ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 70 \text{ Ma.-%}$; $\text{SiO}_2 \approx 27 \text{ Ma.-%}$). Außerhalb der Reaktionszone ist die silikatische Glasphase und der Cristobalit weiterhin stabil und die Zusammensetzung des Mullit unverändert. Bei abnehmender Temperatur nimmt ebenfalls die Dicke der Reaktionszone ab. Die Analyse der Elementverteilung ergibt vergleichbare Resultate. Primär fand eine Zersetzung der silikatischen Glasphase statt, die in der Folge zu einer porösen Struktur mit Mullit als Mineralphase führte. Die unterschiedliche Ausprägung der Reaktionsschicht deutet auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktion hin.

Dass es einen direkten Zusammenhang zwischen dem Masseverlust und der Zersetzung der Glasphase gibt, kann auch durch die kombinierte Darstellung der FactSage-Berechnungen und des gemessenen Masseverlustes gezeigt werden.

In Abbildung 82 ist in Abhängigkeit der Temperatur der berechnete Anteil Schmelzphase (SLAGA#1) über dem bei dieser Temperatur gemessenen Masseverlust bei allen drei Materialien dargestellt. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil der Schmelzphase, die beim Abkühlen größtenteils zu Glasphase erstarrt, und dem Masseverlust. Die Veränderung des Gefüges in Abhängigkeit der Temperatur konnte durch die quantitative Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung charakterisiert werden.

In Abbildung 83 ist, bezugnehmend auf das in Abbildung 8 gezeigte Dreistoffsystem, die Verschiebung der Gesamtzusammensetzung von Material S44 in Abhängigkeit der Temperatur

aufgezeigt. Die Zusammensetzung verschiebt sich im Dreistoffsystem nach rechts. Bei ähnlichen Mullitgehalten sinkt der Anteil an silikatischer Glasphase und der an Cristobalit steigt.

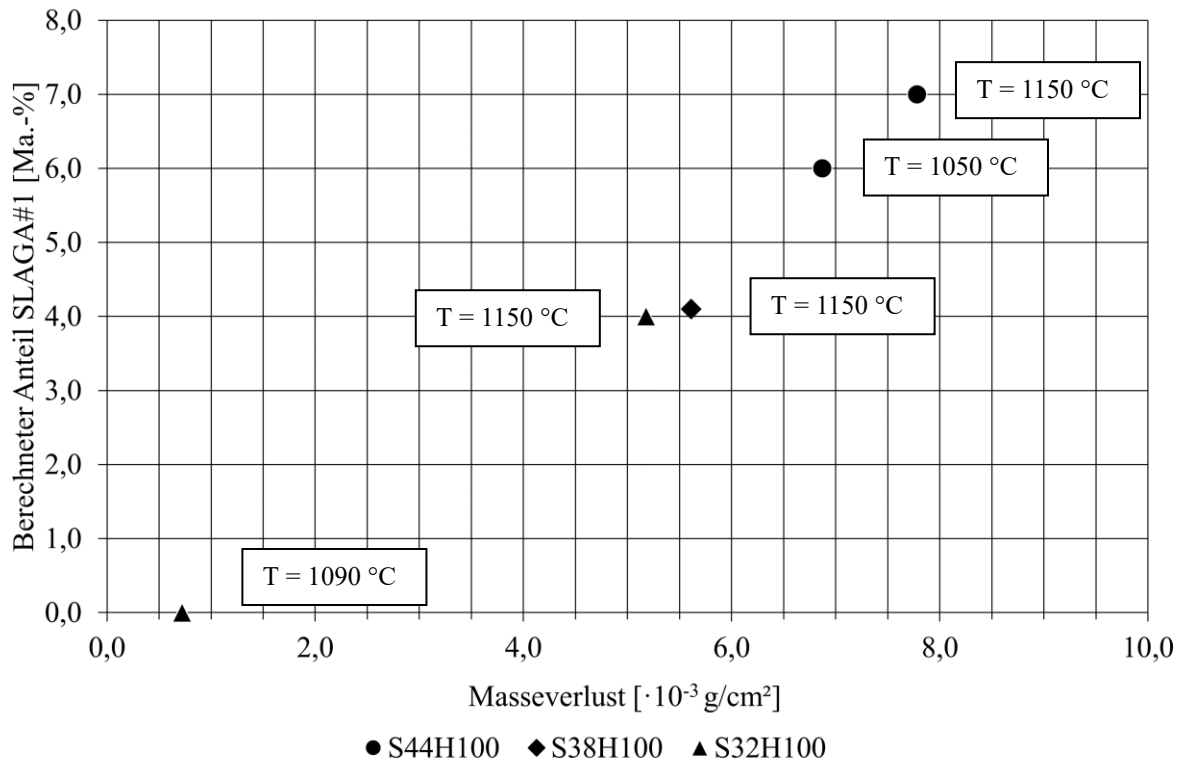


Abbildung 82: Darstellung der berechneten Menge an Schmelzphase (SLAGA#1) über dem gemessenen Masseverlust der Proben S44H100, S38H100 und S32H100

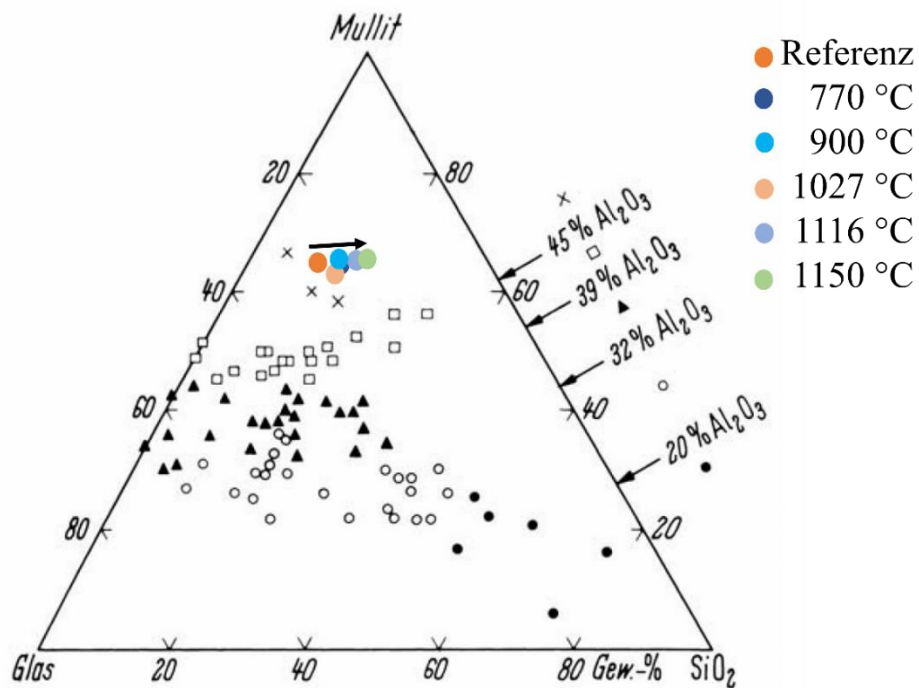
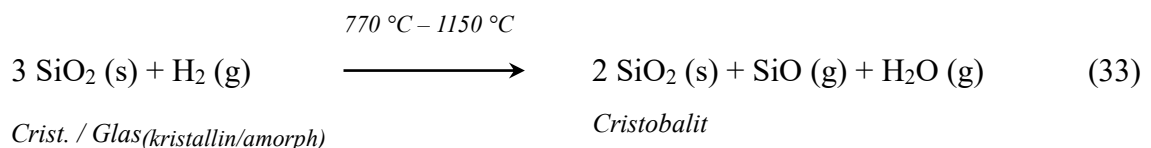


Abbildung 83: Dreistoffsystem Mullit – SiO₂ – Glas mit aufgetragener Zusammensetzung von S44 in Abhängigkeit der Temperatur

Die Zunahme von Cristobalit wurde anhand der durchgeführten mineralogischen Messungen nachgewiesen. Analog kam es zur Abnahme von silikatischer Glasphase. Die ortsaufgelösten Elementmessungen zeigten auf, dass die Prozesse zeitgleich ablaufen. Die Korrosion zeigte sich primär durch den Angriff der silikatischen Glasphase an der Heißseite des Gefüges. Zudem kommt es durch die Auslagerung in reduzierenden Atmosphären über $t = 200$ h zu einem Auskristallisieren von Cristobalit aus der Glasphase. Ebenso kann es zur Bildung von Cristobalit kommen, wenn Mullit oder Andalusit in reduzierenden Bedingungen ausgelagert werden [81].

Die Zersetzung von silikatischer Glasphase kann auf Basis der Untersuchungen als geschwindigkeitsbestimmende Korrosionsreaktion definiert werden. Über die temperaturabhängige Darstellung der Geschwindigkeitskonstante wurde über den Arrhenius-Ansatz die Kinetik der Reaktion näherungsweise beschrieben und die Aktivierungsenergie berechnet.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich nicht um eine reine Zersetzung von SiO_2 durch H_2 , wie in den Formeln (19) und (20) beschrieben, handelt. In industriellen feuerfesten Produkten kommt es zur Überlagerung von verschiedenen Effekten, die in Abhängigkeit der Temperatur beschrieben und unterschieden werden müssen. In den untersuchten alumosilikatischen industriellen Materialien führte eine Temperaturerhöhung zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich zwischen $770\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ beim Material S44, nicht aber zu einer Veränderung des Korrosionsmechanismus. Die vorliegende Reaktion, deren Kinetik oben diskutiert wurde und die den Korrosionsmechanismus wiedergibt, ist in Formel (33) aufgestellt. Mit den Edukten Cristobalit (SiO_2), silikatische Glasphase (SiO_2) und Wasserstoff kommt es durch Reaktion zwischen $770\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ zu den Produkten Cristobalit (SiO_2) und H_2O . Der Anteil der Hauptphase Mullit blieb unverändert und ist daher in der Reaktionsgleichung nicht aufgeführt.



5.3 Geeignete Feuerfeste Systeme

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse über den Korrosionsmechanismus feuerfester Erzeugnisse innerhalb von wasserstoffenthaltenden Atmosphären, können Betrachtungen zu einem möglichen industriellen Einsatzverhalten der verwendeten Werkstoffe formuliert werden. Grundsätzlich zeigte sich, dass im betrachteten Temperaturbereich nicht grundsätzlich auf SiO_2 im Rohstoffversatz verzichtet werden muss. Insbesondere die positiven Eigenschaften alumosilikatischer Rohstoffe (physikalische Eigenschaften, Temperaturwechselbeständigkeit, chemische Beständigkeit) in Kombination mit der großtechnischen Verfügbarkeit zu ökonomisch attraktiven Preisen sprechen für den Einsatz von alumosilikatischen Werkstoffen.

Ziel sollte es jedoch sein, auch bei Anwendungstemperaturen im Bereich von $770 < T < 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, den Anteil an silikatischer Glasphase im Bereich $< 5 \text{ Ma.-%}$ zu halten. Je geringer der Anteil im Endprodukt ist, desto geringer wird die feuerfeste Struktur durch die chemische Korrosionsreaktion beeinflusst. Dies kann durch niedrigere Abkühlraten beim Herstellungsbrand und der Reduzierung des Anteils an potenziellen Flussmitteln im Versatz erreicht werden (z.B. K_2O oder Fe_2O_3). Ziel sollte möglichst die Vermeidung der Bildung von Schmelzphase bei Anwendungs- und Herstellungstemperatur sein. Jedoch kann im Gegensatz zu den Literaturquellen keine generelle Empfehlung für SiO_2 gegeben werden. Bereits bei der Prüftemperatur von $T = 770 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte sich eine Zersetzung von amorphen Bestandteilen des Gefüges in reiner Wasserstoffatmosphäre. All diese Effekte sind unter Berücksichtigung des H_2O -Anteils zu bewerten. Das Vorliegen von H_2O in der Atmosphäre führt zu einer signifikanten Hemmung der Korrosionsreaktion.

Die Bildung von Kohlenstoff als Reaktionsprodukt aus der Ofenatmosphäre in Kombination mit einem H_2/CO -Gemisch bedingt, dass in diesem Fall feuerfeste Materialien mit möglichst geringem oder keinem Anteil Fe_2O_3 (Hämatit) verwendet werden sollten, um ein CO Bursting zu verhindern. Die Ablagerung von Kohlenstoff in den Poren führt zudem zu einer Veränderung der Werkstoffeigenschaften wie Porosität, Dichte und der Wärmeleitfähigkeit. Durch das Auskristallisieren von Kohlenstoff aus der Gasatmosphäre resultiert zudem ein Kristallisationsdruck, der ebenfalls zu Schädigungen im feuerfesten Gefüge führen kann. Daher sollten verwendete Materialien eine geringe Porosität bei hoher Festigkeit aufweisen. Die veränderte Wärmeleitung muss bei der Konstruktion von Zustellkonzepten berücksichtigt werden. Das Bindemittel Ton unterlag im Rahmen der Untersuchungen ebenfalls einen korrosiven Angriff. Hier sollte im Weiteren überprüft werden, welche alternativen Bindemittel

geeignet wären. Als Beispiel genannt werden kann Kalziumaluminat-Zement, keramische Direktbindung durch Korund oder ein verkockendes Bindemittel (Kunstharz- oder Pechbindung).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Als Reaktion auf die Bemühungen zur Dekarbonisierung der Stahlindustrie wurde in dieser Arbeit der Einfluss von wasserstoffenthaltenden Atmosphären auf feuerfeste Werkstoffe untersucht. Mit Fokus auf die technologisch eingesetzten Direktreduktionsprozesse, sollten die Wechselwirkungen zwischen industriell verwendeten Feuerfestprodukten und den zukünftig geplanten Verfahren mit Wasserstoffeinsatz analysiert werden. Zur Erweiterung des Kenntnisstandes zur Gaskorrosion von wasserstoffenthaltenden Atmosphären mit Feuerfestmaterial lagen dieser Arbeit zwei Zielsetzungen zu Grunde.

Im ersten Teil des Projekts wurde ein Versuchsaufbau konzipiert und umgesetzt. Die Zielsetzung dabei war es, da bisher kein normiertes Standardverfahren zur Verfügung steht, ein reproduzierbares und aussagekräftiges Experiment zu entwickeln. Der Fokus lag dabei auf einem praxisnahen Temperaturbereich zwischen $700\text{ °C} < T < 1200\text{ °C}$, homogenen Strömungsverhältnissen und ausreichend großen Probenformaten mit Kantenlängen von $l \geq 30\text{ mm}$. Die Probengröße war dahingehend entscheidend, da sowohl strukturelle Festigkeitsprüfungen durchgeführt als auch der Korn-Matrix-Verbund im Gefüge von industriell eingesetzten feuerfesten Werkstoffen dargestellt werden sollte. Die Auswertung des Stands der Technik deutete bereits darauf hin, dass die Kenngrößen Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Atmosphärenzusammensetzung, Auslagerungsdauer und Druck die wesentlichen Einflussfaktoren für die Korrosionsreaktion sind.

Zur Umsetzung dieser Zielsetzung wurde ein zylindrisches Probenformat gewählt, das mit einem zentralen Kanal versehen, in einen stehenden Röhrenofen eingebaut wurde. So konnten im relevanten Temperaturbereich $716\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ die Proben sowohl isotherm bei $T = 1550\text{ °C}$, als auch im Temperaturgradient ausgelagert werden. Die verwendeten Atmosphären hatten unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Bei Atmosphäre H100 lag eine reine Wasserstoffatmosphäre vor, die sich dafür eignet, die Wasserstoffkorrosion am Feuerfestmaterial exemplarisch zu beschreiben. Mit der Atmosphäre H70 wurde der Einfluss von Wasserdampf untersucht, da insgesamt 30 Vol.-% Wasserdampf in der Wasserstoffatmosphäre enthalten waren. Bei heutigen technologisch angewendeten Prozessen und den geplanten Übergangsprozessen der industriellen Direktreduktion, kann es zur Mischung von Erdgas und Wasserstoff kommen. Aus dieser Randbedingung heraus enthielt die Atmosphäre H85 insgesamt 85 Vol.-% Wasserstoff, 10 Vol.-% Methan und 5 Vol.-% Wasserdampf. Besonders interessant war bei dieser Mischung, dass es zu temperaturbedingten Reaktionen innerhalb der Atmosphäre kam. So lagen im Prüfbereich als thermodynamisch

stabile Phasen H_2 (g), CO (g) und C (s) vor. Als Untersuchungsmaterialien wurden industrielle Feuerfestprodukte auf Basis von Schamotte, Andalusit, Quarz und Ton ausgewählt. Im Rahmen einer Fehleranalyse wurde der Versuchsaufbau hinsichtlich potenzieller Fehlerquellen im Prozess kritisch bewertet. Die resultierenden Versuchsergebnisse zeigten keine Hinweise auf ungewollte Wechselwirkungen durch strömungsbedingte Turbulenzen oder eine strömungsbedingte Temperaturverschiebung im Reaktor. Eine Anforderung, die anlagenseitig nicht umgesetzt werden konnte, war die Möglichkeit zu Messungen mit einem Unterdruck von $p < 1$ bar. Generell traten die Korrosionseffekte in einem messbaren, aber geringen Ausmaß auf und konnten teilweise nur mit hochauflösender Analytik mit geringer Messungenauigkeit analysiert werden. Die Reduzierung des Drucks im Ofenraum ermöglicht es, bei gleichen Prüftemperaturen eine beschleunigte Korrosion zu erzeugen.

Der zweite Teil des Projektes hatte die Zielsetzung, mit Hilfe des entwickelten Versuchsaufbaus aus Teil 1 den Korrosionsmechanismus von wasserstoffenthaltenden Atmosphären auf feuerfeste Werkstoffsysteme zu charakterisieren und detailliert zu beschreiben. Zur Umsetzung dieser Zielsetzung wurde eine Analysestrategie entworfen, die sich wiederum in zwei Bereiche aufteilt. Zum einen sollten die vorliegenden Korrosionseffekte an den Proben beobachtet und beschrieben werden. Zum anderen sollte der vorliegende Korrosionsmechanismus aufgeklärt werden. Dazu wurden die Korrosionseffekte miteinander korreliert und eine primär wirkende Korrosionsreaktion bestimmt.

Die Auswertung der vorhandenen Literatur und der vorliegenden thermodynamischen Simulationsrechnungen zeigte eindeutig ein kritisches Verhalten des Oxids SiO_2 auf. Die Korrosionsreaktion zwischen SiO_2 und H_2 wurde insbesondere bei Temperaturen $T > 1200$ °C untersucht und ergab zumeist ein Zersetzen des SiO_2 zum gasförmigen Reaktionsprodukt SiO . Als Resultat verblieb eine aluminiumoxidreiche Korrosionsschicht, deren mechanische Stabilität durch die hohe Porosität gering war, was zu einer drastischen Verringerung der Festigkeit in der Reaktionsschicht führte. Im Schachtofen der Direktreduktionsanlagen bewegt sich die Erzpelletschüttung mit der Schwerkraft von oben nach unten, was zu einem abrasiven mechanischen Verschleiß an der Steinoberfläche der Wandbereiche führt. Ist diese Steinoberfläche durch die oben beschriebene chemische Korrosionsreaktion geschwächt, findet ein hoher Verschleiß des Feuerfestmaterials als Kombination von chemischer Korrosionsreaktion und mechanischer Abrasion statt. Der für DRI-Anlagen relevante Temperaturbereich von 850 °C $< T < 1200$ °C wurde dabei nicht detailliert untersucht. Bisher standen zumeist höhere Temperaturen von $T \geq 1200$ °C im Fokus.

Die Analysestrategie zur Bestimmung der Korrosionseffekte unterteilte sich in zwei Bereiche. Zur Beschreibung der strukturellen Veränderungen wurden physikalische Eigenschaften untersucht. Als zielführend erwies sich der Masseverlust, während die Kaltdruckfestigkeit keine Eigenschaftsveränderung ausdrücken konnte. Die Rohdichte und offene Porosität konnten zum Erkenntnisgewinn beitragen und dies insbesondere bei der Atmosphäre H85. Die chemischen und mineralogischen Veränderungen wurden am halbierten Probenquerschnitt der Zylinder bestimmt, die Dimensionen der Probekörper betragen $h = 20$ mm und $r = 18$ mm. Durch die Dicke der Reaktionszone von $b \ll 100$ μm im Verhältnis zum Radius des Probekörpers von $r = 18$ mm war die Varianz der Messwerte in dieser Analyse nur minimal. Allgemein konnten bei den Gehalten von Fe_2O_3 und P_2O_5 , ebenso wie bei den Anteilen an Cristobalit und amorpher Glasphase, strukturelle Veränderungen erfasst werden, eine detaillierte Quantifizierung und Bewertung der Reaktionseffekte, beispielsweise nach der Auslagerungstemperatur oder der Atmosphäre, war nur bedingt möglich.

Um den Korrosionsmechanismus zwischen feuerfesten Materialien und Gasatmosphären zu beschreiben, eigneten sich besonders die Lichtmikroskopie, die Röntgenbeugungsanalyse des Randbereichs ($b = 2$ mm) und die Rasterelektronenmikroskopie mit Elementanalyse.

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen, konnten die folgenden Korrosionseffekte in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre beschrieben werden:

- Die Erhöhung der Temperatur führt zur Erhöhung des Masseverlustes.
- Bei niedrigen Temperaturen bis $T \approx 770$ °C wurden generell Korrosionseffekte festgestellt.
- Die Korrosionseffekte waren am intensivsten bei reinem Wasserstoff (H100) ausgeprägt.
- Das Vorhandensein von Wasserdampf (H70) hemmt die Korrosionsreaktion.
- Der Fortschritt der Reaktionszone unterscheidet sich bei der Körnung und der Matrix der unterschiedlichen Materialien – hierbei ist die chemische/mineralogische Zusammensetzung entscheidend.
- Durch Verwendung von Methan/Wasserstoff-Gasgemischen kann es zur Bildung von festem Kohlenstoff kommen und als Reaktionsgase sind H_2 und CO vorhanden.
- Bei Verwendung von Methan kann es zu einer Schädigung durch Auskristallisation von Kohlenstoff aus der Atmosphäre kommen.
- Bei den untersuchten Reaktionen tritt aktive Korrosion auf. Die Abscheidung von Kohlenstoff ist dagegen kein direkter Teil der Korrosion. Jedoch kann der Kohlenstoff zur Phasenneubildung (TiC , TiOC , Fe_3C) führen. Wenn diese Phasenneubildungen zu

einer durchgehenden passivierenden Reaktionsschicht führen, die insbesondere die Diffusion der Edukte und Produkte der chemischen Reaktion reguliert und so den Reaktionsfortschritt hemmt, würde ergänzend eine passive Korrosion vorliegen. Es wurden keine Hinweise gefunden, dass durch Phasenneubildung ein Korrosionseffekt entstanden ist.

Basierend auf der Charakterisierung des Korrosionsmechanismus konnte eine primäre Korrosionsreaktion beschrieben werden. Dies wurde für den Angriff von reinem Wasserstoff (H₂) auf das Material S44 im Detail diskutiert. Durch die Betrachtung des Temperaturgradienten $770\text{ °C} < T < 1150\text{ °C}$ konnte ebenfalls die Kinetik der Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den berechneten thermodynamischen Daten und zur vorhandenen Literatur, kommt es primär nicht ausschließlich zu einer Zersetzung von SiO₂. Vielmehr laufen in dem eingesetzten Versuchsmaterial sich wechselseitig beeinflussende Reaktionen ab, die sogar eine quantitative Zunahme von Cristobalit (SiO₂) bewirken. Prinzipiell für den korrosiven Verschleiß verantwortlich ist die Zersetzung von silikatischer Glasphase als Bestandteil von Korn und Gefüge. Durch die Auslagerung der Proben unter reduzierenden Bedingungen bei langer Haltezeit kommt es zur Bildung bzw. zu der Auskristallisation von Cristobalit aus dem Mullit/Andalusit oder der Glasphase. Diese Prozesse verlaufen parallel und sind in Formel (32) beschrieben. Durch die Rasterelektronenmikroskopie konnte die Zersetzung der Glasphase eindeutig nachgewiesen werden, während im Randbereich eine poröse Mullitstruktur bestehen bleibt. Im betrachteten Temperaturbereich kommt es daher nicht zu einer Bildung von Al₂O₃ an der Korrosionsfront, da das Alumosilikat Mullit in diesen Bedingungen stabil ist. Anhand der als korrosionsbestimmend identifizierten Reaktion konnte außerdem die Kinetik in Abhängigkeit der Temperatur beschrieben und mit den Messergebnissen abgeglichen werden. In der Zusammenfassung kann festgestellt werden, dass erfolgreich ein Versuchsaufbau entwickelt wurde, der im Rahmen der geforderten Bedingungen die Untersuchung des Korrosionsmechanismus von feuerfesten Erzeugnissen ermöglicht. Die detaillierte Analyse der Korrosionseffekte und des Korrosionsmechanismus konnten dazu beitragen, neue Erkenntnisse über den Ablauf der Wasserstoffkorrosion an industriellen feuerfesten Erzeugnissen zu generieren. Durch die Erweiterung der Messmöglichkeiten auf drei Atmosphären, konnten wichtige Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff, Wasserdampf und Kohlenstoffverbindungen experimentell bestimmt werden. Diese umfassende Analyse ermöglichte

Aussagen über die Einsatzfähigkeit feuerfester Auskleidungen in den Direktreduktionsprozessen der Zukunft.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit dienen als Grundlage, um die anwendungsnahe Korrosionsforschung parallel zur industriellen Dekarbonisierung voranzutreiben. Insbesondere die Festlegung relevanter Prüfbedingungen im Einklang mit einer systematischen und aussagekräftigen Teststrategie trägt dazu bei, wissenschaftlich fundiert prozesstaugliche und langlebige Werkstoffe zu entwickeln. Nur auf dieser Basis kann eine industrielle CO₂-Reduktion durch neue Prozessrouten mit darauf angepassten Werkstoffsystemen effizient funktionieren.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, „BMWK,“ 2024. [Online]. Available: <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html>. [Zugriff am 31 03 2024].
- [2] D. Meadows, Die Grenzen des Wachstums, Stuttgart: Deutsche Verlags-Anstalt, 1972, p. 17.
- [3] „The World Bank,“ 2024. [Online]. Available: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT?end=2020&start=1990&view=chart>. [Zugriff am 30 03 2024].
- [4] „Global Energy Monitor,“ 2024. [Online]. Available: <https://globalenergymonitor.org/de/projects/global-steel-plant-tracker/dashboard/>. [Zugriff am 30 03 2024].
- [5] Kompetenzzentrum Klimaschutz, „Auf dem Weg zur klimaneutralen Industrie: Stahl,“ Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, 2022.
- [6] A. Franck, „Quarks,“ 19 03 2021. [Online]. Available: <https://www.quarks.de/umwelt/klimawandel/was-bringt-es-wenn-deutschland-co2-reduziert/#:~:text=Ja%2C%20es%20stimmt%3A%20Global%20gesehen,hinter%20China%20und%20den%20USA%20..> [Zugriff am 31 03 2024].
- [7] H. Hermann und L. Emele, „DIRTY THIRTY Emissionen des Industriesektors in Deutschland,“ WWF Deutschland, Berlin, 2023.
- [8] H. B. Lüngen, „Wege der Minderung von CO2 Emissionen in der Stahl- und Eisenindustrie in Europa,“ Stahlinstitut VDEh, Düsseldorf, 2020.
- [9] acatech (Hrsg.), „CCU und CCS - Bausteine für den Klimaschutz in der Industrie (acatech Position),“ Herbert Utz Verlag, München, 2018.
- [10] P. Duarte, „Decarbonising the steelmaking industry,“ *Steel Times International*, pp. 44-47, Januar/Februar 2021.
- [11] M. Wörtler, F. Schuler, N. Voigt, T. Schmidt, P. Dahmann, H. B. Lüngen und J. Ghenda, „Steel's Contribution To A Low-Carbon Europe 2050,“ Boston Consulting Group, Boston, 2013.
- [12] L. von Bogdandy und H.-J. Engell, Die Reduktion der Eisenerze, Springer Verlag, 1967, p. 47.
- [13] E. Roos, K. Maile und M. Seidenfuß, Werkstoffkunde für Ingenieure, 6. Auflage Hrsg., Stuttgart: Springer Vieweg, 2017, pp. 143-145.

- [14] J. Ruge und H. Wohlfahrt, *Technologie der Werkstoffe*, 8. Auflage Hrsg., Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2007, pp. 189-191.
- [15] Bundesministerium für Innovation und Technologie, „CO₂-minimierte Roheisenproduktion mit vorreduzierten Eisenträgern,“ *energy innovation austria*, p. 3, 2023.
- [16] M. Hensmann, S. Haardt und D. Ebert, „Emissionsfaktoren zur Eisen- und Stahlindustrie für die Emissionsberichterstattung,“ Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2010.
- [17] FEhS-Institut, „home-of-steel,“ DVS media, 23 05 2023. [Online]. Available: <https://www.home-of-steel.de/news/einsparungen-durch-eisenhuttenschlacken-weiterhoch-2480>. [Zugriff am 04 04 2024].
- [18] A. K. Agrawal, K. Kinzel, B. Rösner, H. Kappes, P. Bermes, L. Micheletti und C. Castagnola, „Der Hochofen und seine Technologien zur CO₂-Einsparung in der Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft,“ *stahl und eisen*, Nr. 11, pp. 30-37, 2019.
- [19] L. von Bogdandy und H.-J. Engell, *Die Reduktion der Eisenerze*, Springer Verlag, 1967, pp. 286-287; 138-139.
- [20] Midrex Technologies Inc., „MIDREX NG Optimizing DRI production using natural gas,“ 2014.
- [21] P. Duarte und M. Dorndorf, „Technological achievements and experience on H₂ use for DRI production in ENERGIRON Plants,“ *Stahl und Eisen*, 2019.
- [22] I. Hartbrich, „VDI-nachrichten,“ Verein Deutscher Ingenieure, 07 04 2022. [Online]. Available: <https://www.vdi-nachrichten.com/technik/werkstoffe/direktreduktion-diese-technik-wird-den-hochofen-beerben/>. [Zugriff am 07 04 2024].
- [23] A. Sax, *Thermochemische Berechnungen zur Korrosionsbeständigkeit von verschiedenen Feuerfestwerkstoffen bzw. -komponenten in H₂-haltiger Atmosphäre für die CO₂-freie Stahlerzeugung*, Koblenz: Persönliche Mitteilung, 2020.
- [24] M. Kirschen, T. Hay und T. Echterhof, „Process Improvements for Direkt Reduced Iron Melting in the Electric Arc Furnace with Emphasis on Slag Composition,“ *Processes*, 23 02 2021.
- [25] H. Lünen, „CO₂ emissions and their mitigation in the steel industry,“ in *Hydrogen based reduction of iron ores*, Duesseldorf, 2020.
- [26] H. Salmang und H. Scholze, *Keramik*, 7. Hrsg., Berlin: Springer Verlag, 2007, p. 244; 759; 452.
- [27] H. Kromer und K.-H. Schüller, „Primärer und sekundärer Mullit: Versuch einer Abgrenzung,“ *Keramische Zeitschrift*, Nr. 27, pp. 625-627, 1975.

- [28] J. Grofcsik, „Mullite,“ Akademiai Kiado, Budapest, 1961.
- [29] K. Konopicky, „Allgemeines zum Aufbau der Schamottesteine,“ Ber. DKG, 1959.
- [30] A. Petzold, Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981, pp. 166-168.
- [31] G. Routschka und H. Wuthnow, Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe, Vulkan-Verlag GmbH, 2011, pp. 23-24.
- [32] H. Briehl, Chemie der Werkstoffe, Wiesbaden: Teubner Verlag, 2008, pp. 11-12; 13.
- [33] M. Roeb, S. Brendelberger, A. Rosenstiel, C. Agrafiotis, N. Monnerie, V. Budama und N. Jacobs, „Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende - Teil 1: Technologien und Perspektiven für eine nachhaltige und ökonomische Wasserstoffversorgung,“ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, 2020.
- [34] H. K. Kohl und H.-J. Engell, „Über die Reduktion von Wüstit mit Wasserstoff,“ *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Bd. 34, Nr. 6, pp. 411-418, 1963.
- [35] H.-J. Engell, H.-J. Grabke und W. Pluschkell, „Die Reduktion der Eisenerze,“ *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Bd. 59, Nr. 6, pp. 263-269, 1972.
- [36] A. Vöggtli, „pharmawiki,“ 17 01 2024. [Online]. Available: [https://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Verbrennungen_Chemie#:~:text=Bei%20der%20Verbrennung%20von%20Wasserstoff,2%20H2O%20\(Wasser\)](https://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Verbrennungen_Chemie#:~:text=Bei%20der%20Verbrennung%20von%20Wasserstoff,2%20H2O%20(Wasser).). [Zugriff am 08 04 2024].
- [37] B. Lendt und G. Cerbe, Grundlagen der Gastechnik, 8. Hrsg., Hansser Verlag, 2016, pp. 64-85.
- [38] „pro pellets Austria,“ [Online]. Available: <https://www.propellets.at/brennwert-und-heizwert#:~:text=Der%20Brennwert%20beschreibt%20den%20gesamten,ungenutzt%20durch%20den%20Schornstein%20entweicht..> [Zugriff am 19 05 2024].
- [39] Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V., „Energieträger Wasserstoff - Grundlagen, Anwendung, Speicherung, Infrastruktur,“ Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 2020.
- [40] J. G. Hemrick, „Refractory issues related to the use of hydrogen as an alternative fuel,“ *American Ceramic Society bulletin*, Bd. 2, Nr. 101, 2022.
- [41] S. Otto, „Zur Korrosion von Bauteilen aus SiSiC in Verbrennungsatmosphären von verunreinigten Heizölen,“ Freiberg, 2005.
- [42] N. Kuhn und T. M. Klapötke, Allgemeine und Anorganische Chemie, Heidelberg: Springer Spektrum, 2014, pp. 34-35; 32-33.
- [43] M. Binnewies, Allgemeine und Anorganische Chemie, Springer Spektrum, 2011.

- [44] B. Plewinsky, M. Hennecke und W. Oppermann, „Chemie,“ in *Hütte. Das Ingenieurwissen*, Springer, 2007, pp. C31-C32.
- [45] E. Hering, R. Martin und N. Stohrer, Physik für Ingenieure, 10. Hrsg., 2007: Springer Berlin Heidelberg New York, Berlin, pp. 175-178.
- [46] LUMITOS, „Chemie.de,“ LUMITOS Fachportale, [Online]. Available: https://www.chemie.de/lexikon/Exergone_und_endergone_Reaktion.html#google_vignette. [Zugriff am 09 04 2024].
- [47] A. Behr, D. Agar und J. Jörissen, Einführung in die technische Chemie, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2010, pp. 41-44; 51.
- [48] K. Berkenbrink, „Untersuchung der Korrosion von Feuerfestmaterial basischer und hochtonerdehaltiger Zusammensetzung bei einer Infiltration von KCl-Dämpfen,“ Clausthal, 1997.
- [49] G. Gottstein, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 4. Hrsg., Heidelberg: Springer Vieweg, 2014, pp. 163-164.
- [50] L. von Bogdandy und H.-G. Riecke, „Über die Geschwindigkeit der Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff,“ *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Nr. 10, pp. 603-609, 10 1958.
- [51] University of Cambridge, „doitpoms.ac.uk,“ UK Centr for Materials Education, [Online]. Available: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php. [Zugriff am 10 04 2024].
- [52] J. Lenz, „Feuerfestzustellung für Industrieöfen unter dem Einsatz reagierender Ofenatmosphären,“ *Sprechsaal*, Nr. 9, pp. 740-743, 1983.
- [53] M. S. Crowley, „Hydrogen-Silica Reactions in Refractories,“ *Ceramic Bulletin*, Nr. 46, pp. 679-682, 1967.
- [54] M. S. Crowley, „Hydrogen Silica Reactions In Refractories -- Part II,“ *Ceramic Bulletin*, Nr. 5, pp. 527-530, 1970.
- [55] S. T. Tso und J. A. Pask, „Reaction of Fused Silica With Hydrogen Gas,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Nr. 8, pp. 457-460, 09 1982.
- [56] S. T. Tso und J. A. Pask, „Reacton of Silicate Glasses and Mullite with Hydrogen Gas,“ *Jornal of the American Cermaic Society*, Nr. 8, pp. 383-387, 1982.
- [57] J. Rank, D. Melzer, B. Ullrich, R. Wulf, C. Aneziris und G. Walter, „Hochtemperaturwärmedämmmaterialien in wasserstoffhaltigen Atmosphären,“ *cfi/Ber. DKG*, Nr. 12, pp. D17-D19, 2008.

- [58] J. Rank, D. Melzer, M. Wersch, B. Ullrich, G. Walther und C. Aneziris, „Corrosion of refractories in hydrogenous atmospheres,“ *Interceram*, Nr. 5, pp. 319-323, 2008.
- [59] P. Hamling, „High-Performance Insulation for Hydrogen Sintering,“ *Ceramic Industry*, pp. 28-30, 07 2002.
- [60] H. Schneider und S. Komarneni, Mullite, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 236-241.
- [61] T. P. Herbell, D. R. Hull und A. Garg, „Hot Hydrogen Exposure Degradation of the Strength of Mullite,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Nr. 4, pp. 910-916, 04 1998.
- [62] A. Souto und F. Guitian, „Purification of Mullite by Reduction and Volatilization of Impurities,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 10, pp. 2660-2664, 1999.
- [63] M. K. Mahapatra, „Review of corrosion of refractory in gaseous environment,“ *International Journal Appl. Ceram. Technology*, pp. 606-615, 2020.
- [64] L. J. Trostel, *Industrial and Process Heating*, pp. 12-15, 04 1967.
- [65] G. Brunner, „Jenseits von 374 °C - überkritisches Wasser,“ *Akademie Aktuell*, 03 2014.
- [66] L. von Bogdandy, H. P. Schulz, B. Würzner und I. N. Stranski, „Der Mechanismus der Reduktion von porigen Eisenerzen durch Wasserstoff,“ *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Bd. 34, Nr. 6, pp. 401-409, 1963.
- [67] G. Palmer, „Volatilization of Refractory Silica in Hydrogen Water Vapour Gas Streams,“ *refractories worldforum*, pp. 63-70, 04 2012.
- [68] H.-E. Kim, A. J. Moorhead, D.-H. Riu und D.-H. Lee, „Effects of Heat Treatment in a Wet Hydrogen Atmosphere on the Reliability of Sintered α -Silicon Carbide,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 76, Nr. 6, pp. 1708-1710, 1995.
- [69] H.-J. Leibu, „Zur Kenntnis der Reduktion von Eisenoxiden mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd,“ Buchdruckerei Vogt-Schild A.G., Zürich, 1948.
- [70] O. Krause, „Einfluss der C - H - O - Atmosphäre auf die Vorhersagbarkeit der Korrosionsbeständigkeit feuerfester Erzeugnisse,“ 2011.
- [71] A. F. Holleman, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin: de Gruyter, 1995, pp. 864-865.
- [72] P. Walker, J. Rakszawaski und G. Imperial, „Carbon Formation from Carbon Monoxide - Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts II. Rates of carbon Formation,“ *Journal of Phys. Chem.*, Bd. 63, pp. 140-1749, 1959.

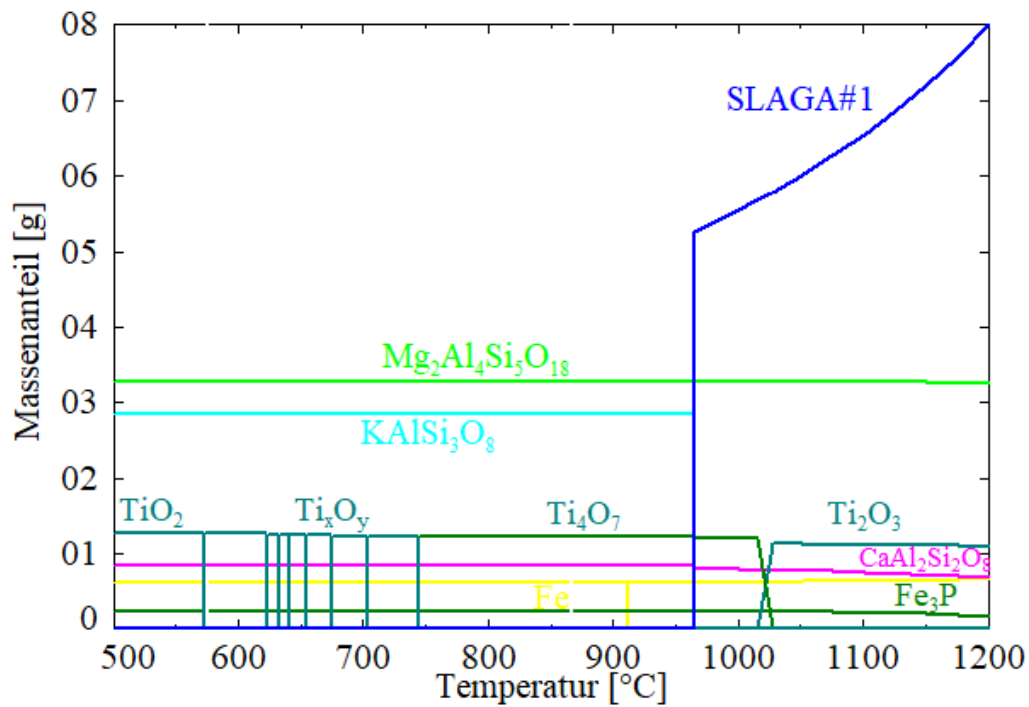
- [73] B. C. Ruprecht, R. H. H. Pierce und F. A. Harvey, „A Study of the effect of natural gas and of hydrogen upon various refractories,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 17, pp. 185-193, 1934.
- [74] R. C. Johnson und M. S. Crowley, „State of the art refractory linings for hydrogen reformer vessels,“ in *9th Biennial Worldwide Congress on Refractories*, Orlando, 2005.
- [75] L. Redecker, „Untersuchung von Einflüssen auf das CO-Bursting im Hinblick auf die Normen ASTM C 288-87 und ISO 12676:2003,“ Hochschule Koblenz, Höhr-Grenzhausen, 2012.
- [76] Verein Deutscher Ingenieure, VDI Wärmeatlas - Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Düsseldorf, 1984, p. DC35.
- [77] Bundesministerium des Innern und für Heimat, „Organisationshandbuch Methoden und Techniken,“ Bundesministerium des Innern und für Heimat, [Online]. Available: https://www.orghandbuch.de/Webs/OHB/DE/Organisationshandbuch/6_MethodenTechniken/63_Analysetechniken/633_FehlermoeglichkeitUndEinflussanalyse/fehlermoeglichkeitundeinflussanalyse-node.html. [Zugriff am 18 04 2024].
- [78] A. S. Wagh, *Chemically Bonded Phosphate Ceramics*, Argonne, Illinois: Elsevier, 2004, pp. 92-93.
- [79] R. Grünwald, „Novustat,“ 27 09 2018. [Online]. Available: <https://novustat.com/statistik-blog/standardabweichung-interpretation.html#:~:text=Bei%20ann%C3%A4hernd%20normal%20verteilten%20Daten,liegen%20innerhalb%20von%203%20Standardabweichungen..> [Zugriff am 10 05 2024].
- [80] H. Salmang und H. Scholze, *Keramik*, R. Telle, Hrsg., Heidelberg: Springer Verlag, 2007, p. 512.
- [81] W. G. Luscher, *Role of Composition and Oxygen Partial Pressure on Microstructural and Crystalline Phase Evolution in Aluminosilicate Derived Aggregates*, Pennsylvania, 2007, p. 116.

Anhang

Anhangsverzeichnis

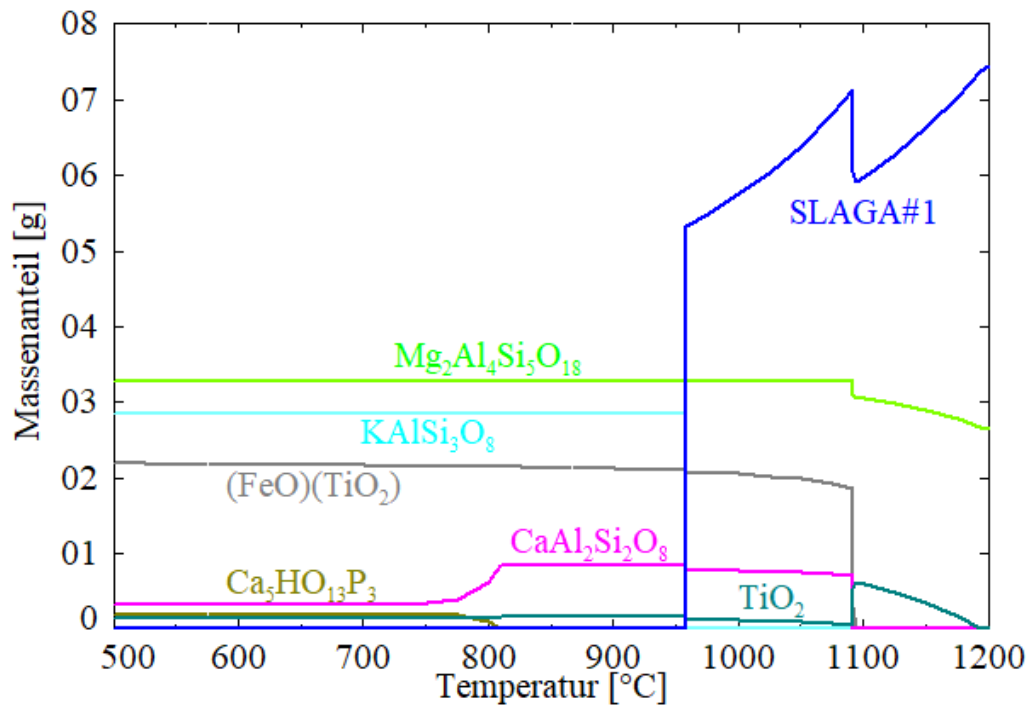
| | | |
|-------|--|-------|
| A 1: | Thermodynamische Simulationsrechnung S44H100, 0 g – 8 g vergrößert dargestellt | XV |
| A 2: | Thermodynamische Simulationsrechnung S44H70, 0 g – 8 g vergrößert dargestellt | XV |
| A 5: | Thermodynamische Simulationsrechnung S38H70, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt | XVII |
| A 6: | Thermodynamische Simulationsrechnung S38H85, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt | XVII |
| A 7: | Thermodynamische Simulationsrechnung S32H100, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt | XVIII |
| A 8: | Thermodynamische Simulationsrechnung S32H70, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt | XVIII |
| A 9: | Thermodynamische Simulationsrechnung S32H85, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt | XIX |
| A 10: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S44H100 | XX |
| A 11: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S44H70 | XX |
| A 12: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S44H85 | XXI |
| A 13: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S38 | XXI |
| A 14: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S32H100 | XXII |
| A 15: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S32H70 | XXII |
| A 16: | Chemische Analyse, Glühverlust und H ₂ O/C-Bestimmung S32H85 | XXIII |
| A 17: | Legende zur semiquantitativen Auswertung der Phasenanalyse | XXIII |
| A 18: | Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S44 | XXIV |
| A 19: | Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S38 | XXIV |
| A 20: | Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S32 | XXV |
| A 21: | Chemische und mineralogische Analyse der Rohstoffe Schamotte 0 – 1 mm und Ton | XXV |

Material S44 ATM H100

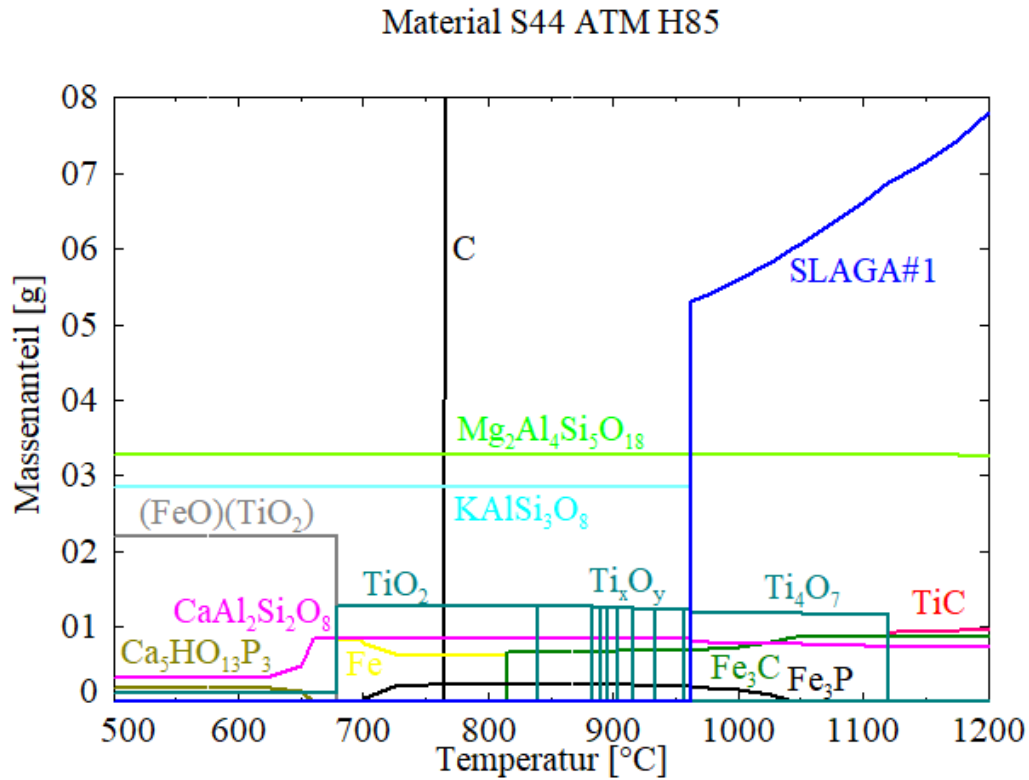


A 1: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H100, 0 g – 8 g vergrößert dargestellt

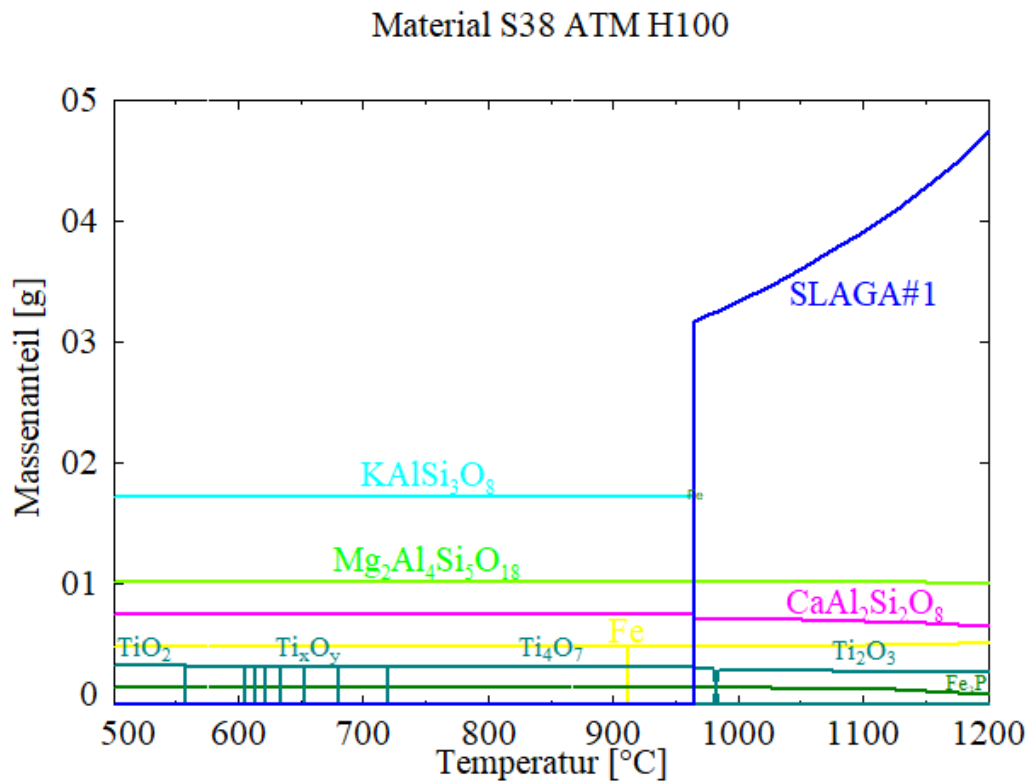
Material S44 ATM H70



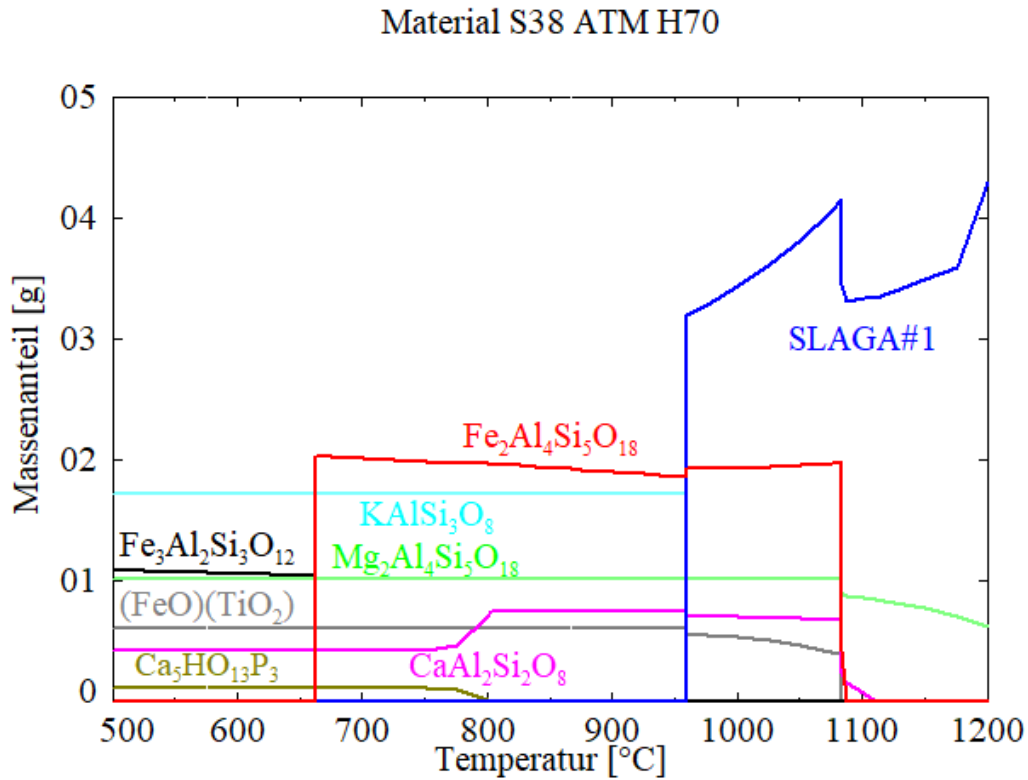
A 2: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H70, 0 g – 8 g vergrößert dargestellt



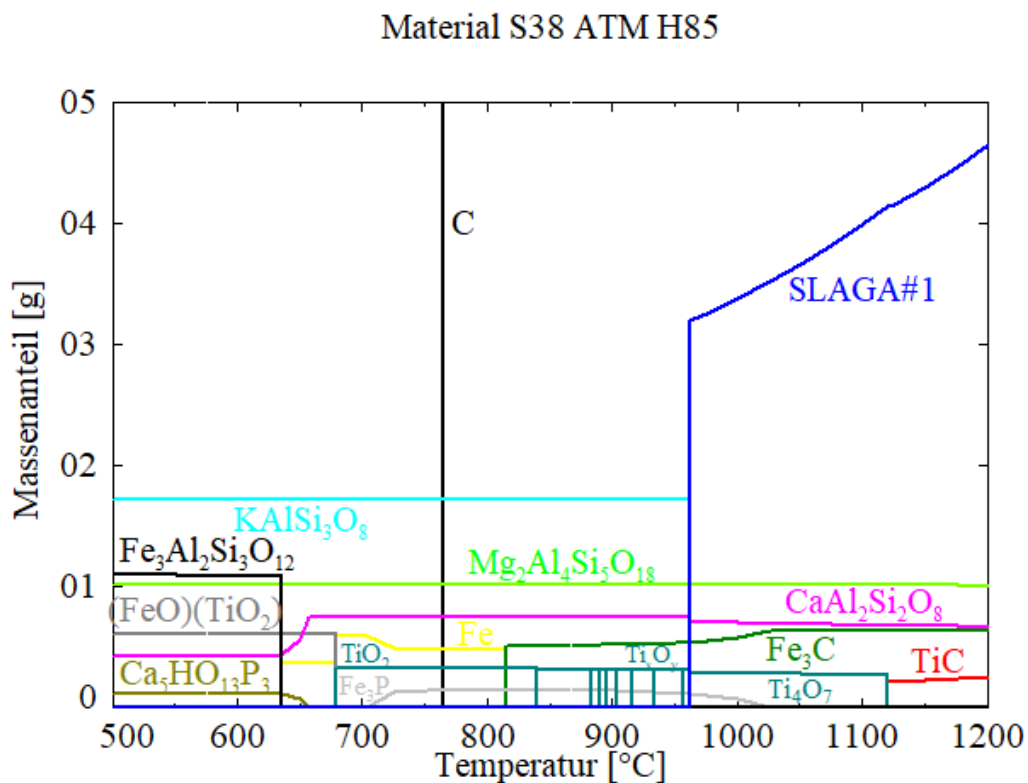
A 3: Thermodynamische Simulationsrechnung S44H85, 0 g – 8 g vergrößert dargestellt



A 4: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H100, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt

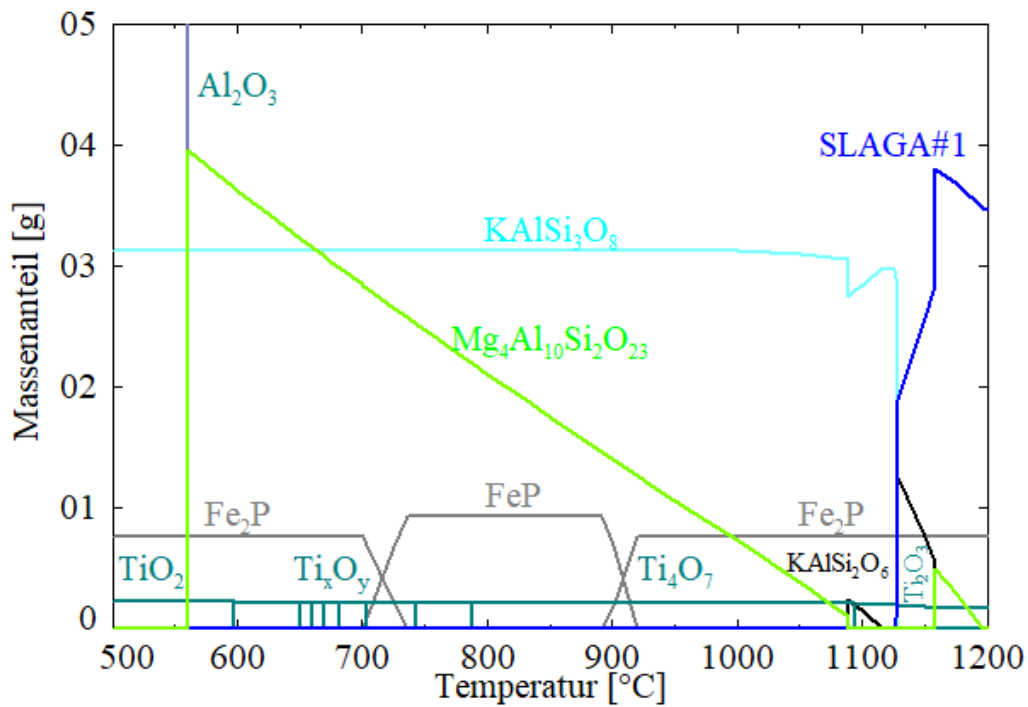


A 5: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H70, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt



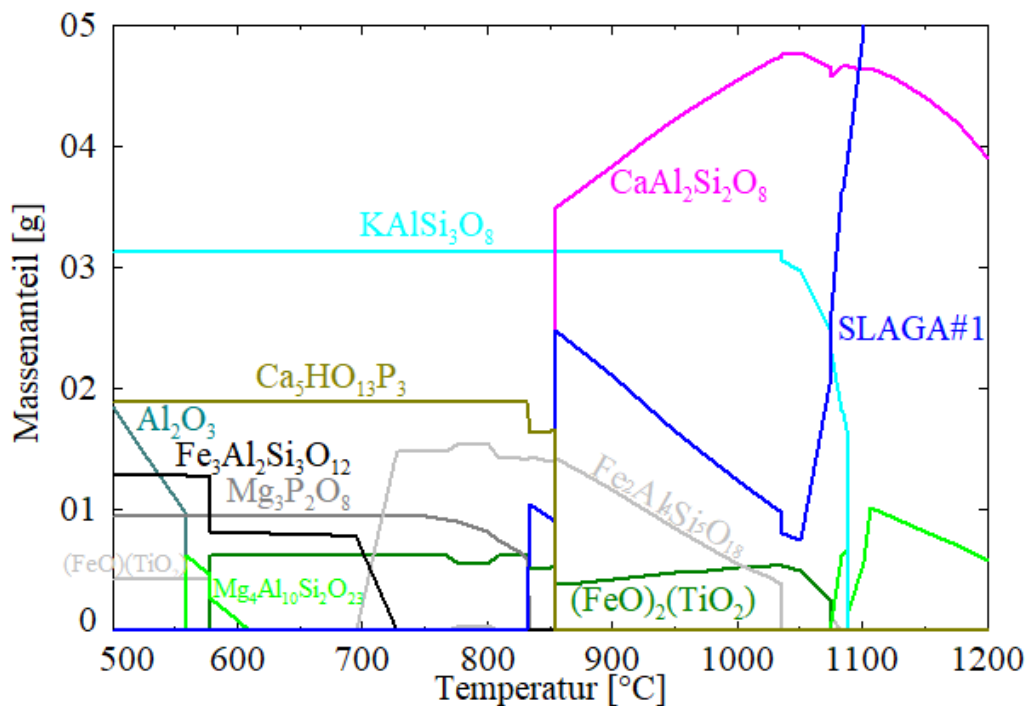
A 6: Thermodynamische Simulationsrechnung S38H85, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt

Material S32 ATM H100



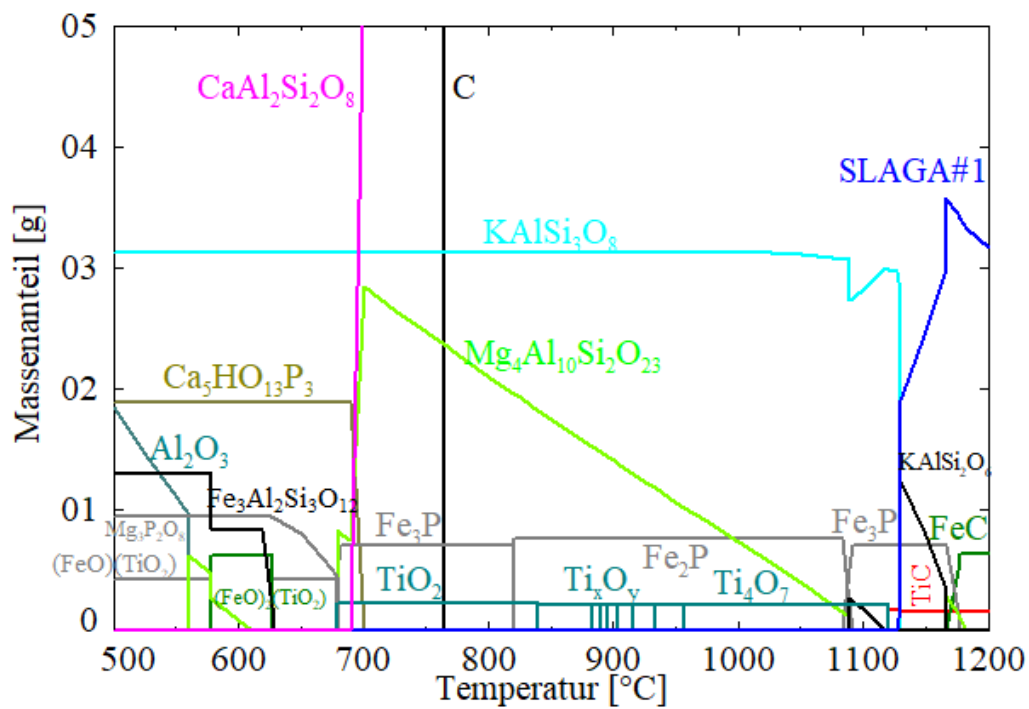
A 7: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H100, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt

Material S32 ATM H70



A 8: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H70, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt

Material S32 ATM H85



A 9: Thermodynamische Simulationsrechnung S32H85, 0 g – 5 g vergrößert dargestellt

A 10: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S44H100

| S44[Ma.-%] | | Atmosphäre H100 | | | | |
|--------------------------------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| Probe | Ref. | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B |
| SiO ₂ | 44,15 | 44,22 | 44,28 | 44,12 | 44,24 | 44,32 |
| Al ₂ O ₃ | 52,16 | 52,28 | 52,26 | 52,49 | 52,34 | 52,25 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,12 | 1,08 | 1,07 | 1,07 | 1,08 | 1,08 |
| TiO ₂ | 1,27 | 1,28 | 1,29 | 1,26 | 1,28 | 1,28 |
| P ₂ O ₅ | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,08 |
| CaO | 0,17 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| MgO | 0,42 | 0,32 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,23 |
| K ₂ O | 0,35 | 0,35 | 0,34 | 0,34 | 0,35 | 0,34 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,09 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,13 |
| GV | 0,13 | -0,08 | -0,13 | -0,10 | -0,10 | -0,09 |
| C | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| H ₂ O | 0,27 | 0,22 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,16 |

A 11: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S44H70

| S44[Ma.-%] | | Atmosphäre H70 | | | | |
|--------------------------------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Probe | Ref. | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B |
| SiO ₂ | 44,15 | 44,38 | 44,11 | 44,29 | 44,18 | 44,34 |
| Al ₂ O ₃ | 52,16 | 52,29 | 52,58 | 52,26 | 52,49 | 52,28 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,12 | 1,05 | 1,03 | 1,07 | 1,06 | 1,05 |
| TiO ₂ | 1,27 | 1,27 | 1,24 | 1,29 | 1,26 | 1,29 |
| P ₂ O ₅ | 0,08 | 0,06 | 0,10 | 0,07 | 0,08 | 0,08 |
| CaO | 0,17 | 0,15 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,13 |
| MgO | 0,42 | 0,22 | 0,22 | 0,30 | 0,22 | 0,25 |
| K ₂ O | 0,35 | 0,35 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,34 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,10 | 0,13 | 0,11 | 0,09 | 0,11 |
| GV | 0,13 | -0,04 | 0,01 | -0,03 | 0,01 | -0,03 |
| C | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| H ₂ O | 0,27 | 0,17 | 0,13 | 0,11 | 0,14 | 0,14 |

A 12: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S44H85

| S44[Ma.-%] | | Atmosphäre H85 | | | | |
|--------------------------------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Probe | Ref. | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B |
| SiO ₂ | 44,15 | 44,33 | 44,27 | 44,55 | 44,64 | 44,49 |
| Al ₂ O ₃ | 52,16 | 52,29 | 52,29 | 52,00 | 51,76 | 52,03 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,12 | 1,07 | 1,08 | 1,08 | 1,10 | 1,09 |
| TiO ₂ | 1,27 | 1,28 | 1,27 | 1,28 | 1,33 | 1,31 |
| P ₂ O ₅ | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,08 | 0,08 |
| CaO | 0,17 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| MgO | 0,42 | 0,21 | 0,27 | 0,23 | 0,38 | 0,25 |
| K ₂ O | 0,35 | 0,34 | 0,34 | 0,36 | 0,34 | 0,34 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,10 | 0,14 |
| GV | 0,13 | 4,56 | 4,10 | 4,00 | 4,11 | 3,98 |
| C | 0,05 | 4,47 | 4,04 | 3,90 | 3,95 | 3,86 |
| H ₂ O | 0,27 | 0,03 | 0,13 | 0,04 | 0,09 | 0,03 |

A 13: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S38

| S38[Ma.-%] | | H100 | H70 | H85 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Probe | Ref. | I5 | I5 | I5 |
| SiO ₂ | 38,07 | 37,66 | 38,16 | 38,08 |
| Al ₂ O ₃ | 60,02 | 60,37 | 59,98 | 60,05 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,85 | 0,86 | 0,83 | 0,84 |
| TiO ₂ | 0,32 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |
| P ₂ O ₅ | 0,05 | 0,09 | 0,03 | 0,05 |
| CaO | 0,17 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| MgO | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,11 |
| K ₂ O | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,22 |
| Na ₂ O | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,09 |
| GV | 0,03 | -0,09 | -0,03 | 3,96 |
| C | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 3,79 |
| H ₂ O | 0,05 | 0,13 | 0,10 | 0,05 |

A 14: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S32H100

| S32[Ma.-%] | | Atmosphäre H100 | | |
|--------------------------------|-------|-----------------|-------|-------|
| Probe | Ref. | G1A | G1B | I2 |
| SiO ₂ | 33,00 | 33,53 | 33,50 | 33,29 |
| Al ₂ O ₃ | 64,52 | 64,18 | 64,25 | 64,49 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,71 | 0,71 | 0,72 | 0,70 |
| TiO ₂ | 0,24 | 0,25 | 0,24 | 0,24 |
| P ₂ O ₅ | 0,98 | 0,77 | 0,72 | 0,72 |
| CaO | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| MgO | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |
| K ₂ O | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| Na ₂ O | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,10 |
| GV | 0,10 | 0,07 | 0,04 | 0,01 |
| C | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| H ₂ O | 0,26 | 0,14 | 0,15 | 0,15 |

A 15: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S32H70

| S32[Ma.-%] | | Atmosphäre H70 | | |
|--------------------------------|-------|----------------|-------|-------|
| Probe | Ref. | G1A | G1B | I2 |
| SiO ₂ | 33,00 | 33,47 | 33,47 | 33,83 |
| Al ₂ O ₃ | 64,52 | 63,92 | 64,27 | 63,85 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,72 |
| TiO ₂ | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,26 |
| P ₂ O ₅ | 0,98 | 1,08 | 0,78 | 0,78 |
| CaO | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,10 |
| MgO | 0,11 | 0,13 | 0,09 | 0,11 |
| K ₂ O | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,19 |
| Na ₂ O | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| GV | 0,10 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| C | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| H ₂ O | 0,26 | 0,13 | 0,13 | 0,15 |

A 16: Chemische Analyse, Glühverlust und H₂O/C-Bestimmung S32H85

| S32[Ma.-%] | | Atmosphäre H85 | | |
|--------------------------------|-------|----------------|-------|-------|
| Probe | Ref. | G1A | G1B | I2 |
| SiO ₂ | 33,00 | 33,46 | 33,08 | 33,46 |
| Al ₂ O ₃ | 64,52 | 64,15 | 64,54 | 64,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,71 | 0,71 | 0,70 | 0,73 |
| TiO ₂ | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| P ₂ O ₅ | 0,98 | 0,89 | 0,91 | 0,86 |
| CaO | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| MgO | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| K ₂ O | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| Na ₂ O | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,11 |
| GV | 0,10 | 0,09 | 0,01 | 0,03 |
| C | 0,02 | 0,05 | 0,01 | 0,03 |
| H ₂ O | 0,26 | 0,11 | 0,11 | 0,16 |

A 17: Legende zur semiquantitativen Auswertung der Phasenanalyse

| | | |
|------|----------------------------|---|
| - | nicht nachgewiesen | |
| ? | nicht eindeutig bestimmbar | |
| ± | Spur | entspricht einem Anteil von ca. 1-3 % |
| + | nachgewiesen | entspricht einem Anteil von ca. 5 % |
| ++ | deutliche Gehalte | entspricht einem Anteil von ca. 10 % |
| +++ | erhebliche Gehalte | entspricht einem Anteil von ca >10-20 % |
| ++++ | Hauptphase | |

A 18: Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S44

| [Ma.-%] | | Atmosphäre H100 | | | | | Atmosphäre H70 | | | | Atmosphäre H85 | | | | | |
|-------------------|------|-----------------|-----|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| S44 | Ref. | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B | I8 | G2A | G2B | G3A | G3B |
| Mullit | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| Andalusit | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Korund | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Cristobalit | ++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| Amorphe Glasphase | ++ | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |

A 19: Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S38

| [Ma.-%] | | H100 | H70 | H85 |
|-------------------|------|------|-----|-----|
| S38 | Ref. | I5 | I5 | I5 |
| Mullit | +++ | +++ | +++ | +++ |
| Cristobalit | + | +++ | +++ | +++ |
| Amorphe Glasphase | +++ | + | + | + |

A 20: Semiquantitative Auswertung der Phasen von Material S32

| [Ma.-%] | | H100 | | | H70 | | | H85 | | |
|----------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| S32 | Ref. | G1A | G1B | I2 | G1A | G1B | I2 | G1A | G1B | I2 |
| Mullit | +++ | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + | ++ ++ + |
| Andalusit | ++ | ++ + | ++ + | + | ++ + | ++ + | ++ + | ++ + | ++ + | ++ + |
| Korund | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Quarz | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Cristobalit | ± | ± | ± | ± + | ± | ± | ± + | ± | ± | ± + |
| Amorphe Glasphase | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |

A 21: Chemische und mineralogische Analyse der Rohstoffe Schamotte 0 – 1 mm und Ton

| [Ma.-%] | Schamotte 47 % Al ₂ O ₃ 0 - 1 mm | Ton 35 % Al ₂ O ₃ Mehl |
|---|--|--|
| Al ₂ O ₃ | 47,52 | 35,92 |
| SiO ₂ | 48,65 | 59,49 |
| Fe ₂ O ₃ | 10,6 | 1,84 |
| TiO ₂ | 1,88 | 1,39 |
| CaO | 0,09 | 0,65 |
| MgO | 0,35 | 0,16 |
| K ₂ O | 0,15 | 0,10 |
| Röntgenbeugungsanalyse | | |
| Quarz (SiO ₂) | | ++ |
| Kaol. Ton (Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅) | | ++++ |
| Anatas (TiO ₂) | | ± |

Eidesstattliche Erklärung

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

Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen.

Ich habe die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht, sowie keine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht.

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

Göttingen, 22.05.2024



Unterschrift