

VERHALTEN VON SPINELLBILDENDEN TROCKENVIBRATIONSMASSEN IN VAKUUM INDUKTIONSTIEGELÖFEN

Dr. rer. nat. Otto Krause, Dipl. Geol. Michael Spillner*
Dörentrup Feuerfestprodukte GmbH&Co.KG, 32694 Dörentrup, Germany

ZUSAMMENFASSUNG

Über Erfahrungen mit spinellbildenden Trockenvibrationsmassen in Vakuuminduktionstiegelöfen gibt es nur wenige Veröffentlichungen. Die Spinellbildung ist der wichtigste Prozess zur Bindung dieser Massen. Die Bildung von MA-Spinell in Vakuuminduktionstiegelöfen unterscheidet sich deutlich von Induktionstiegelöfen welche unter offenen Bedingungen betrieben werden. Die Erfahrung aus dem industriellen Einsatz wurde durch Laborversuche bestätigt. Es sollen die unterschiedlichen Faktoren, welche für die Bildung von MA-Spinell wichtig sind sowie ihr Einfluss auf die Lebensdauer der Feuerfestauskleidung gezeigt werden. Speziell der Einfluss von Periklas auf die Spinellbildung soll diskutiert werden. Letztlich konnte ein optimiertes Produkt für den Einsatz in Vakuuminduktionsöfen entwickelt werden.

EINLEITUNG

Trockenvibrationsmassen haben in der Feuerfestindustrie eine weite Verbreitung gefunden. In Induktionstiegelöfen und Induktionsrinnenöfen sind sie das dominierende Produkt. Sie werden in der Stahl-, Eisen-, Kupfer-, Aluminium-, und Zinkindustrie eingesetzt.

In dieser Veröffentlichung werden jedoch ausschließlich Massen für die Stahlindustrie und speziell für Vakuuminduktionstiegelöfen behandelt.

Die üblichen spinellbildende Massen sind Mischungen aus Korund und Magnesia, welche unter thermischer Beanspruchung zu MA-Spinell reagieren. Die Spinellbildung verursacht ein Volumenwachstum von ca. 7 %. Dies bewirkt eine Verfestigung (Sinterschicht) der Masse an der heißen Seite und eine Verdichtung, welche zu einer deutlichen Abnahme der offenen Porosität führt. Daher sind diese Mischungen sehr gut als Trockenvibrationsmassen geeignet. Die keramische Bindung dieser Massen ist abhängig von der Spinellbildung und beginnt normalerweise (unter oxidierenden Bedingungen) bei 1200°C. Unter normalen Verhältnissen (gute Ofenkühlung) liegt die Isotherme dieser Temperatur innerhalb des zweiten Drittels der Ofenauskleidung. Auf der kalten Seite der Ofenwand bleibt so eine Schicht loser Masse erhalten. Dies ist sehr wichtig für den sicheren Betrieb und ein leichtes Ausbrechen der Öfen. An der heißen Seite des Tiegels wird eine sehr dichte Spinellschicht mit isolierten, groben Korundkörnern gebildet. Die Spinellschicht ist hochresistent gegen chemischen Verschleiß, welcher durch Schlackenangriff hervorgerufen wird. Weiterhin zeichnet sich diese Spinellschicht durch ihre hohe Feuerfestigkeit von > 1800°C aus.

ANWENDUNG IM VAKUUMINDUKTIONSTIEGELÖFEN

Die thermische Beanspruchung im Vakuuminduktionstiegelöfen ist vergleichbar mit der Situation in Öfen, welche unter normalen, atmosphärischen Druckbedingungen betrieben werden. Trotzdem zeigt sich in vielen Fällen eine vollständige Verfestigung der Tiegelwand

bis auf den Spulenputz (Bild 1+2). Dadurch ist ein sicherer Betrieb nicht mehr gewährleistet und ein Ausbrechen der Öfen wird erforderlich. Die beschriebene Verfestigung der Tiegelwand verursacht außerdem Probleme beim Ausdrücken der Tiegel.

Für ein besseres Verständnis des Phänomens wurden chemische und mineralogische Untersuchungen durchgeführt. Die Tiegelwand wurde in drei Zonen unterteilt (25-60 mm, 60-95 mm und 95-120 mm Entfernung zur heißen Seite). Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der drei Zonen zeigt nur geringe Unterschiede (Tabelle 1+2). An der heißen Seite ist es zu einer geringen Anreicherung von MgO gekommen (Bild 3). Da MgO die mobile Phase während des Spinellbildungsprozesses ist, hat vermutlich eine Migration des MgO von der kalten zur heißen Seite stattgefunden.



Bild 1. Vollständige Verfestigung der Tiegelwand: heiße Seite links



Bild 2. Übersicht über die gesamte Verfestigung der Ofenauskleidung

Tabelle 1. Phasenzusammensetzung der Tiegelwand, gemessen mit RBA

sample	distance to the hot face	main components	secondary components
dry vibration mix I	25 - 60 mm	spinel corundum	periclase β - Al_2O_3
	60 - 95 mm	spinel corundum	periclase β - Al_2O_3
	95 - 120 mm	corundum	periclase Spinell β - Al_2O_3
dry vibration mix II	25 - 60 mm	spinel corundum	periclase
	60 - 95 mm	spinel corundum	periclase β - Al_2O_3
	95 - 120 mm	corundum	periclase spinel β - Al_2O_3

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung der Tiegelwand, gemessen mit RFA

wt. %	dry vibration mix I			dry vibration mix II		
	distance to the hot face			distance to the hot face		
	25 - 60 mm	60 - 95 mm	95 - 120 mm	25 - 60 mm	60 - 95 mm	95 - 120 mm
Al_2O_3	85,82	86,27	86,76	87,07	87,31	88,00
SiO_2	0,16	0,10	0,09	0,27	< 0,01	< 0,01
Fe_2O_3	0,18	0,15	0,15	0,08	0,08	0,09
TiO_2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,22	0,21	0,20	0,26	0,18	0,18
MgO	13,43	13,03	12,60	12,19	12,24	11,56
Na_2O	0,11	0,22	0,18	0,11	0,15	0,15

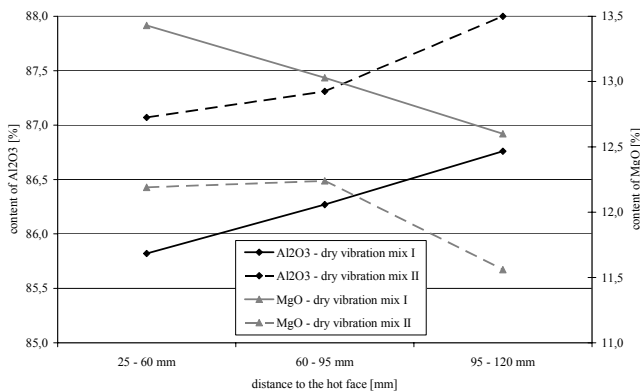


Bild 3. Migration von MgO von der kalten zur heißen Seite

Zur Mikroskopie wurden Dünnschliffe über die gesamte Breite der Ofenauskleidung angefertigt. Die Anwesenheit von Periklas und Spinell über die Breite der Tiegelwand ist gegenläufig: Der Gehalt von Periklas nimmt zu, während der Gehalt von Spinell von der heißen zur kalten Seite hin abnimmt. Nahe der heißen Seite ist kein Periklas mehr vorhanden. In der Sinterschicht besteht die Matrix aus sehr dichtem und kompaktem Spinell. Feinkörniger Korund wurde vollständig zu Spinell umgewandelt. Grobe Korundkörner zeigen einen kompakten koronaartigen Spinellsaum (Bild 4). Mit zunehmender Tiefe der Tiegelwand nimmt die Spinellfraktion ab. Die Matrix ist hier poröser und besteht aus skelettartigem Spinell (Bild 5). Der Korund in der Matrix wurde vollständig zu Spinell umgewandelt. Grobe Korundkörner zeigen hier typischerweise keinen Spinellsaum [7].

Zum Vergleich zwischen der heißen und der kalten Seite wurden mikroanalytische Messungen mittels EDX am REM

durchgeführt. Die Messungen zeigen deutliche Unterschiede der Spinellzusammensetzung. An der heißen Seite wurde Spinell mit 81 MA-% Al_2O_3 und dicht an der kalten Seite mit 71 MA-% Al_2O_3 gebildet (Tabelle 3). Der letztere ist nahezu stöchiometrisch.

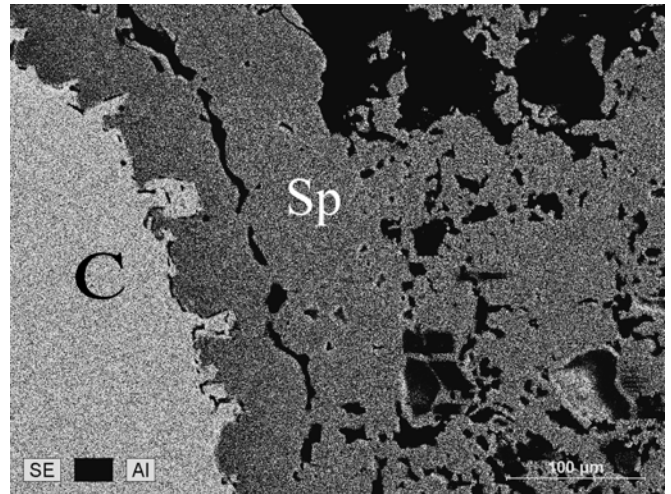


Bild 4. Koronaartige Spinellbildung (Sp) an der Oberfläche von groben Korundkörnern (C) an der heißen Seite der Tiegelauskleidung. (Rückstreuelektronenbild, Vergrößerung: 250-fach)

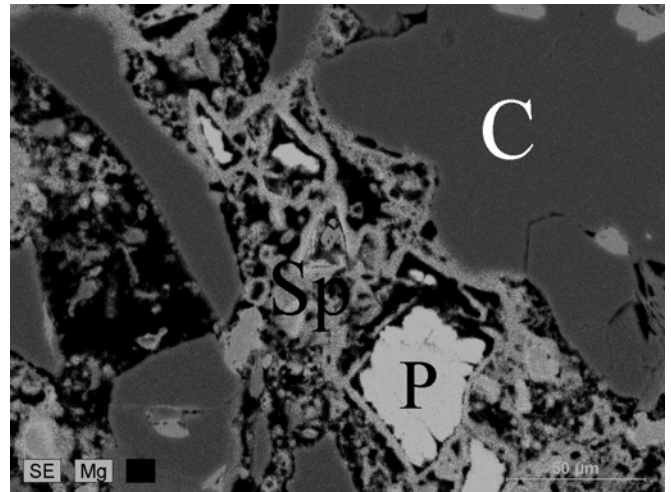


Bild 5. Umwandlung von Periklas (P) und Korund (C) in skelettartigen Spinell (Sp) an der kalten Seite der Tiegelauskleidung, mit REM, Vergrößerung: 500-fach

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung des MA-Spinell von der heißen und der kalten Seite der Ofenauskleidung, mit EDX-REM

		point 1	point 2
hot side	Al_2O_3 [wt. %]	80,7	81,2
	MgO [wt. %]	19,3	18,8
cold side	Al_2O_3 [wt. %]	71,1	71,6
	MgO [wt. %]	28,9	28,4

Überraschenderweise wurde an der Probe aus dem Vakuuminduktionstiegelofen Spinell über die gesamte Breite der Ofenauskleidung gebildet. Unter normalen Druckverhältnissen kristallisiert aufgrund der niedrigen Temperaturen gewöhnlich kein Spinell an der kalten Seite aus. Für die Bildung von Spinell, speziell für eine stöchiometrische Zusammensetzung, ist eine Temperatur

von über 1000°C notwendig. Aufgrund des Ofenbetriebes ist ein Erreichen dieser Temperatur jedoch sehr unwahrscheinlich (Wasserkühlung).

Andererseits stellt sich die Frage, ob MA-Spinell auch bei Temperaturen unterhalb 1000°C gebildet werden kann. Der Einfluss des Vakuums auf die Spinellbildung während des Ofenbetriebes bleibt weiterhin unklar. Zur Beantwortung dieser Fragen waren weitere Laborversuche erforderlich.

LABORVERSUCHE

Prüfkörper (50 x 50 mm) einer spinellbildenden Trockenvibrationsmasse (dry vibrating mix I) wurden bei 1000°C für 20 h unter Vakuum und unter normaler Atmosphäre ausgelagert. Mit gepressten Pulvertabletten der Zusammensetzung (70 % Al₂O₃ and 30 % MgO) wurde gleichermaßen verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4+5 dargestellt.

In allen Fällen wurden geringe Spinellgehalte festgestellt. Jedoch wurden unter Vakuum deutlich höhere Spinellgehalte gebildet als unter normalen Druck (Tabelle 4). In den Pulvertabletten sind die Spinellgehalte höher als in den Prüfkörpern aus Trockenvibrationsmasse. In Versuchen bei Temperaturen < 1000°C konnte keine Spinellbildung festgestellt werden. Bisher sind keine weiteren Testbrände unter Vakuum erfolgt.

Tabelle 4. Quantitativer MA-Spinellgehalt der bei 1000°C gebrannten Proben, (RBA)

sample	burning	[wt. %]
dry vibration mix I	1000°C / 20 h oxidic	0,4
	1000°C / 20 h vacuum	1,0
matrix mix 30 % MgO 70 % Al ₂ O ₃	1000°C / 20 h oxidic	0,9
	1000°C / 20 h vacuum	2,6

Tabelle 5. Mineralogische Zusammensetzung der bei 1000°C gebrannten Proben, (RBA)

sample	burning	main components	secondary components
dry vibration mix I	1000°C / 20 h oxidic	corundum	periclase spinel β-Al ₂ O ₃
	1000°C / 20 h vacuum	corundum	periclase spinel β-Al ₂ O ₃
matrix mix 30 % MgO 70 % Al ₂ O ₃	1000°C / 20 h oxidic	corundum	periclase spinel β-Al ₂ O ₃
	1000°C / 20 h vacuum	corundum	periclase spinel β-Al ₂ O ₃

THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN

Vermutlich kommt es in Vakuuminduktionstiegelöfen zur Bildung von MA-Spinell bei Temperaturen von ca. 400°C. Um eine Erklärung für dieses Phänomen zu finden wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten am DIFK (Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik) durch Herrn Prof. Pötschke und führten zu der folgenden Aussage: Die thermodynamischen Berechnung zeigen keine Evidenz für eine druckabhängige Reaktion von Periklas und Korund zu Spinell.

Hier konnte also kein Hinweis für eine Spinellbildung bei niedriger Temperatur gefunden werden.

Da dieses Phänomen besonders bei Schmelzen spezieller Legierungen auftritt, liegt die Vermutung nahe, das katalytische Reaktionen mit Legierungselementen die

Spinellbildung beeinflussen. Eine Erklärung für die Resultate der Laborbrände konnte nicht gefunden werden. Für die Zukunft sind genaue Messungen der Temperatur zwischen Ofenauskleidung und Spulenputz geplant.

PRODUKTENTWICKLUNG

Mit den Erfahrungen aus der Erforschung des Spinellbildungsprozesses war die Entwicklung eines optimierten Produktes für den Einsatz in Vakuuminduktionstiegelöfen möglich. Die Ergebnisse dieser Entwicklung sind in Tabelle 6 dargestellt.

Die Kaltdruckfestigkeit und das permanente Längenwachstum des neuen Produktes sind niedriger als bei herkömmlichen Produkten (Bild 6). Der Grund dafür liegt in einer Verlangsamung der Spinellbildungsreaktion. Dies bewirkt die Ausbildung einer angemessenen Schicht von lockerer Masse an der kalten Seite der Ofenauskleidung. Für die Anwendung in Vakuuminduktionstiegelöfen ergeben sich daraus die folgenden Vorteile:

- Höhere Sicherheit während des Ofenbetriebes
- Längere Lebensdauer der Ofenauskleidung
- Weniger Probleme beim Ausdrücken der Tiegel

Tabelle 6. Physikalische Eigenschaften der optimierten Trockenvibrationsmasse (dry vibrating mix II) und der herkömmlichen Masse (dry vibrating mix I).

firing	CCS [N/mm ²]		permanent expansion [%]	
	dry vibration mix I	dry vibration mix II	dry vibration mix I	dry vibration mix II
1500°C / 4 h	3,3	2,8	4,2	3,1
1600°C / 4 h	4,1	3,7	4,7	2,8
1700°C / 4 h	8,0	5,0	5,3	3,6

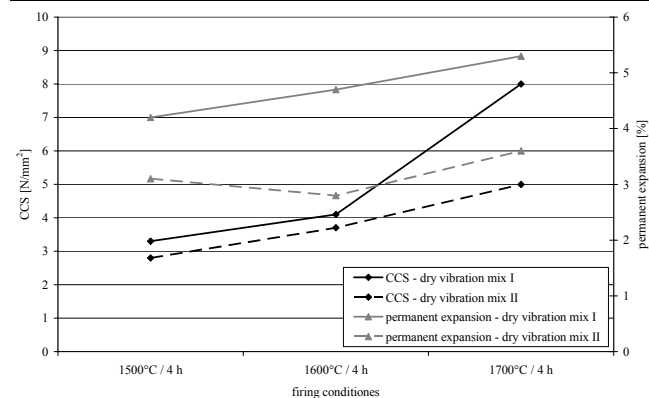


Bild 6. Physikalische Eigenschaften der optimierten Trockenvibrationsmasse (dry vibrating mix II) und der herkömmlichen Masse (dry vibrating mix I).

SCHLUSSFOLGERUNG

Das Problem der sehr hohen Sinterrate der spinellbildenden Trockenvibrationsmasse im Vakuum wurde durch eine Verminderung der Reaktivität gelöst. Es konnte aber keine Erklärung gefunden werden, wie es zur Spinellbildung bei sehr niedrigen Temperaturen (300-500°C) kommen konnte. Thermodynamische Berechnungen waren hier nicht hilfreich. Laborversuche haben gezeigt, dass die Spinellbildung unter Vakuum begünstigt wird. Bei 1000°C findet eine geringe Spinellbildung statt. Eine Bildung bei < 1000°C ist unwahrscheinlich. Die einzige Erklärung für dieses Phänomen sind katalytische Reaktionen mit speziellen Legierungselementen.

REFERENCES

- [1] Krause O, Lipinski D. Anwendungen und Erfahrungen mit feuerfesten Werkstoffen im Induktionstiegelofen. 38. International Colloquium on Refractories. Aachen: 1995.
- [2] Krause O, Rieke K. Erfahrungen beim Einsatz von Quarzitmassen in Schmelzaggregaten, insbesondere Tiegelöfen, der Buntmetallindustrie. 41. International Colloquium on Refractories. Aachen: 1998 Sep 29 + 30. p. 95-98.
- [3] Rieke K, Hatecke A, Krause O. Dorit-Tiegel im Induktionsschmelzofen der Buntmetallindustrie, Erfahrungen und Ausblicke. 41. International Colloquium on Refractories. Aachen: 1998 Sep 29 + 30. p. 98-99.
- [4] Krause O. Wear of vibrating refractory materials on andalusite basis installed in crucible induction furnaces of iron-, steel- and copper industry. 45. International Colloquium on Refractories. Aachen: 2002 Oct 16 + 17. p. 79-80.
- [5] Rieke K, Krause O. Experiences of using quartzite Refractories for crucible induction furnaces in the copper industry. 45. International Colloquium on Refractories. Aachen: 2002 Oct 16 + 17. p. 83-85.
- [6] Bodelind T, As Per-Ove. How o minimize lining wear when melting iron in coreless induction furnaces. Metal Asia. 2002 Oct.
- [7] Krause O, Bach J, Rieke K. Performance of spinel forming dry vibrating masses in crucible induction furnaces of foundries. 47. International Colloquium on Refractories. Aachen: 2004 Oct 13 + 14. p. 175-178.