©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Der Phasenaufbau von LD-Schlacken

von

F.Trojer, Leoben

Die Wirtschaft und inbesonders die Hüttentechnik bedarf immer mehr des Einsatzes wissenschaftlicher Methoden zur Verbesserung ihrer Produktionsmethoden und der Qualitätseigenschaften der Erzeugnisse, sowie zur Entwicklung neuer Erzeugnisse. In diesem Sinne befaßt sich dieses Referat mit einem Schlackenthema des Blasstahlverfahrens. Es wird hierbei der Phasenaufbau von 2 LD-Schlacken (Linz-Donawitz) beschrieben, wie er sich durch Kombination von mikroskopischen Methoden (Reflexionsvermögen, Polierhärte, Ätzeigenschaften und optische Eigenschaften im Durchlicht) und Untersuchungen mittels Elektronensonde ergibt. Die beiden Schlacken haben die folgende chemische Analyse:

Bild 1 :

	Smin, Blasdauer	Blasende
SiO2	23.2	14.5
FeO	9.9	14.1
Fe203	2.4	6.6
A1203	2.9	2.6
MnO	23.1	10.1
CaO	32.5	44.6
MgO	2.9	5.2
P205	1.1	1.0
sog	0 . 4	0.3
Fe	9.4	15.6
Mn	17.9	7.8
Р	0.5	0.4
S	0.2	0.1

Sie sind hochbasischer Natur, das heißt, sie besitzen hohe Cehalte an CaO neben wenig SiO, bei Gegenwart von MnO, FeO und anderer kleinerer Oxydkomponenten. Die beiden Schlacken würden bei sehr starker Vereinfachung unter Zusammenziehung von Mn0, Fe0 und Mg0 dem System Ca0-MnO-SiO₂ (Bild 2) angehören. Demnach sind als Kristallphasen zuerst in der Schlacke nach 8 min.Blasdauer, abgesehen von den untergeordneten Bestandteilen zu erwarten : Wüstit, «-oder «- Ca₂SiO₄ und Glaukochroit. In der Tat erkennt man im Bild 3 Primärdendriten von Wüstit, durch Ätzung mit alkchobscher HNO, dunkel gefärbtes primäres Ca₂SiO_h neben länglichem Glaukschroit.Dasselbe zeigt Bild 4 , die Glaukochroit-Leisten, nun quergeschnitten, und darüber hinaus noch eine Restachmelze, die eine Menge kleinster Spinellkeime enthält.Auch die Wüstit-Dendriten enthalten zahllose schwach reflektierende Spinell-Entmischungen der Zusammensetzung (Fe,Mn) Al₂0₄. Die Schlacke war bei ihrer Entnahme aus dem Konverter nicht homogen zusammengesetzt, dies zeigt das stellenweise Auftreten eines Ca₂SiO₄- FeAl₂O₄-Eutektikums.

Will man über die chemische Zusammensetzung der Kristallphasen der ersteren Schlacke näheresaussagen, es liegen samt und sonders Mischkristalle vor, dann reichen ihre Otischen Eigenschaften nicht aus, die Röntgendiffraktometrie gibt nur Ergänzungen, die Elektronensonde rundet das Bild jedoch weitgehend ab.

Von den kleinen Ca₂SiO₄-Primärausscheidungen ließen sich keine optische Konstanten ermitteln, wohl aber von den Glaukochroitkristallen, die sich nach dem Entwurf der Optik der Mischkristallserie(Bild 5) und dem Schmelzdiagramm des Bildes 6 als Mischkristalle mit max 62 Mol-% Ca₂SiO₄ erwiesen. Das heißt, ihre Zusammensetzung



Bild 6

liegt an der Mischkristallgrenze bei $\sim 1200^{\circ}$ C und bei diesen Verhältnissen dürfen wir für das primäre Ca₂SiO₄ auch beträchtliche Mangangehalte annehmen. Nach der Elektronensonde enthalten die Glaukochroitkristalle auch praktisch das gesamte MgO (2.9%) der Schlacke, jedoch kein FeO.

Die Wüstitprimärdentriten sind durchsichtig braun, daher keinesfalls reines FeO, sondern dem mäßiger Reflexionsvermögen entsprechend und nach der Elektronensonde (Mn,Fe)Oalso MgO-frei! Sowohl der eutektische Spinell, wie auch der Spinell der Restschmelze könnte auf Grund der Optik (Fe,Mn,Mg)Al₂O₄ sein, nach der Elektronensonde handelt es sich aber praktisch um reinen Herzynit = FeAl₂O₄.

Über den"Aufenthalt" des P_2O_5 läßt sich mikroskopisch wenig aussagen, außer daß hierfür Ca_2SiO_4 wegen seines hohen Reflexionsvermögens nicht in Betracht kommt. Nach der Elektronensonde befindet sich das P_2O_5 allein in der Restschmelze, ob als Phosphat kann nicht ausgesagt werden. Die Restschmelze enthält weniger SiO_2 und CaO als dem Glaukochroit entspricht, wennig MnO,kein MgO,dagegen reichlich Al_2O_3 als Herzynit und eben P_2O_5 . Bild 7 faßt alle Untersuchungsergebnisse zusammen. (Tabelle siehe Seite 88)

Betrachtet man die 2. LD-Schlacke nach dem Blas ende, inzwischen war die Basizität der Schlacke durch Kalkzugabe erhöht und zur Erhaltung einer niedrigen Viskosität Flußspat zugesetzt worden, so hat sich die Kristallgesellschaft erheblich geändert. Nunmehr bestehen die Silikate aus $\sim - Ca_2SiO_4$ und stellenweise aus Ca_3SiO_5 . Wüstit, Brownmillerit, freies CaO von der unvollständig gelösten Kalkzugabe, Flußspat und schließlich idiomorphe Fe-Kristalle sind die weiteren Kristall©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

	Refler.	Polior- Mirte	kens, HP	1≸ H2504	19 2010	
(Ce, Mm, Mg)_S10. w Glaukowkreit 7)6)	+++5)	**	P	•	•	ng=1.671 Hieshkristell ng=1.706 entegrechend ng=1.720 1257 eder -2V=60 38Helf HngSio _k
m ² (<u>Ca</u> Ma) 2 ⁵¹⁰ 4	≶	+	***	PP	**	ouf Grund des Bildes 311
RO	*****	**	-	-	-	broun durchsishtig, NgO-froi 7) deher (Ng. Po)0, R=14,85
RO aus ff. Bau- stoffen	•••	***	-			im Kristellinneren Bellgelb und reisb en NgO.Re8.05
Spinell, eutektisch			-	-	-	braun durcheichtig "MgO-frei" 7)
dunkle Phase in der Restechnelse	- < +		+	+	+	P.0 =Triser 1 7)
Restschmelze mit Spinell	+++	+	-		**	"FeA1204"7)

- Achtung: die Reihung mit der Zeichenesbl betrifft jeveile gur die besprechene Schlecke, de verschiedene Nischkristellsusemienestsungen verschiedene Eigenschaften heben.
- 6) Zussemensetzung siehe Bild 32.
- 7) Ergünzungen mittels Elektremensonde.

88

Bild 7

phasen. Bild 8 enthält polysynthetisch verzwillingtes Ca_2SiO_4 neben hellgrauem Brownmillerit = Ca_2AIFeO_5 und hellen Wüstit. Bild 9 zeigt, durch $(NH_4)_2S_x$ -Åtzung dunkel gefärbtes Ca_3SiO_5 (Trikalziumsilikat), ein Wüstit- Ca_2SiO_4 -Eutektikum und Ca_2AIFeO_5 . Bild 10 gibt die Schlacke ungeätzt wieder. Hier ist Flußspat schwarz, dunkelgrau Ca_2SiO_4 , grau Ca_2AIFeO_5 , nur wenig heller ist Wüstit und hellweiß reflektierend metallisches Fe. Bild 11 erfaßt im linken Bildteil nicht aufgelöste OaO-Kristalle, die randlich aus dem Wüstit MnO in Lösung nahmen, erkenntlich an der randlichen Zunahme des Reflexionsvermögens. Die Silikate sind hier ausnahmlos Ca_3SiO_5 . Spinell fehlt in dieser Schlacke, wie es die einschlägigen Phasengleichgewichte verlangen.

Das Dikalziumsilikat gehört seinen optischen Eigenschaften der α' - Modifikation an, die Modifikation des Ca₃SiO₅ war optisch nicht feststellbar, auch nicht röntgendiffraktometrisch. Der Brownmillerit entspricht der Mischkristallzusammensetzung Ca₂AlFeO₅, die Wüstite enthalten nachweislich außer FeO,MnO und das gesamte (5.2%) MgO. Das Ca₂SiO₄ enthält nach Aussage der Elektronensonde kein MgO und kein MnO,so auch der Brownmillerit. Bemerkenswerterweise befindet sich die Phosphorsäure ausschließlich im Dikalziumsilikat, bildet also trotz der Gegenwart von Flußspat keine Apatitphase. Bild 12 faßt alle Untersuchungsergebnisse zusammen.

	Polier- härte	Reflex.	(NH ₄) ₂ Sx	1% HNO	HF	H ₂ O	e.ac.at
RO	***	****	-	-	-	-	isotrop,honiggelb durchsichtig R=12.2-12.8%
st` −C ₂ S	++	•	+	FF	FF	<+	n _{et} =1.712 n _p =1.720 +2Vw40 ^o n _p =1.735
c ₃ s	++	+	FFF	FF	F	+	
(Ca,Mn,Fe)O	++	> • • •	F	F	-	₹ F	
C ₄ AF	+	+++	-	-	-	-	im Durchlicht stark anisotrop, schwach pleochroitisch, gelb- braun, R=11.0-12.05
CaF ₂	> ++	< +	-	-	-	-	
met.Fe	> +	≫ ++++	-	-		-	
(Ca0	+	++	FF	FF	1	FF	zum Vergleich)

Bild 12

. 90 -

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at Abschließend ließe sich noch hinzufügen, daß die beiden Schlacken wegen des hohen Mangan- und niedrigen Phosphatgehaltes typisch für die Herkunft des Roheisens aus karbonætischen Erzen sind, daß die geringen Phosphorsäuregehalte je nach dem Basizitätsgrad der Schlacke in verschiedenen Formen auftritt und daß die Kristallphasengesellschaft einem Gleichgewichtszustand weitgehend nahekommt.

Verbindlichst danke ich der Gebr.Böhler Edelstahlwerke A.G. für die Elektronensonden-Untersuchungen.

Zusammenfassung

An zwei LD-Konverter-Schlacken wird mit Hilfe des Reflexionsvermögens, der Polierhärte, des Ätzverhaltens, der Durchlichtkennzahlen und Untersuchungen mittels Elektronensonde der Phasenaufbau ermittelt. Die Phasengesellschaft bei der Schlacke mit 8 min. Blasdauer : Wüstit, Glaukochroit, d'-C.S. Herzynit. In welcher Form die Phosphorsäure gebunden ist, konnte nicht ermittelt werden. Die Schlacke nach Blasende :Wüstit, 🛛 - C_oS mit der gesamten Phosphorsäure als C₂P in fester Lösung, C₂S, C_hAF, Flußspat und met. Fe. Apatit konnte als selbstständige Phase nicht gefunden werden . $(CaO=C, P = P_2O_5, A=A1_2O_3, F = Fe_2O_3).$

Literatur

A.Muan und E.F.Osborn:Phase Equilibria among oxydes in Steelmaking; American Iron and Steel Institute 1965.

Text zu den Bildern

- Bild 1 Tabelle auf Seite 85
- Bild 2 Das Schmelzgleichgewicht CaO-MnO-SiO₂
- Bild 3 300 x, geätzt mit 1 % HNO, grau und leistenrörmig, kaum geätzt (Ca,Mn)₂ SiO₄, im Bilde schwarz X'-(Ca Mn)₂SiO₄, weiß dendritisch und globular RO,grau und geätzt "Restschmelze"
- Bild 4 300 x,gleich Bild 3,(CaMn)₂Si04-Leisten aber quergeschnitten und stärker geätzt
- Bild 5 Entwurf der optischen Eigenschaften der (CaMn)₂SiO4 - Mischkristalle
- Bild 6 Das Schmelzdiagramm Ca₂SiO₄-Mn₂SiO₄
- Bild 7 Tabelle auf Seite 88
- Bild 8 830 x, geätzt mit 1 % HNO₃, dunkel gefärbt sind \prec' -C₂S (verzwillingt), hellgrau RO und grau C₄AF
- Bild 9 280 x, geätzt mit $(NH4)_2S_x$, dunkel gefärbt ist jetzt nur C₂S, RO hellgrau globular, C_LAF grau im Eutektikum mit C₂S.
- Bild 10 830 x, ungeätzt.Hellweiß met. Fe,schwarz Flußspat, dunkelgrau C₂S,grau C₄AF und hellgrau RO
- Bild 11 320 x, ungeätzt. Links (Ca,Mn,Fe)O, im Kristallinneren etwas dunkler, Bildmitte restierendes (Mg,Fe)O, dunkelgrau C₃S,hellgrau RO und grau C_LAF
- Bild 12 Tabelle auf Seite 90



Bild 3 Bild 4 Bild 8 <u>Bild 9</u> <u>Bild 10</u> <u>Bild 11</u>

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: 10

Autor(en)/Author(s): Trojer Felix

Artikel/Article: Der Phasenaufbau von LD-Schlacken 85-92