

Der Phasenaufbau von LD-Schlacken

von

F.Trojer, Leoben

Die Wirtschaft und insbesondere 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 :

	8min.Blasdauer	Blasende
SiO ₂	23.2	14.5
FeO	9.9	14.1
Fe ₂ O ₃	2.4	6.6
Al ₂ O ₃	2.9	2.6
MnO	23.1	10.1
CaO	32.5	44.6
MgO	2.9	5.2
P ₂ O ₅	1.1	1.0
SO ₃	0.4	0.3
Fe	9.4	15.6
Mn	17.9	7.8
P	0.5	0.4
S	0.2	0.1

Sie sind hochbasischer Natur, das heißt, sie besitzen hohe Gehalte an CaO neben wenig SiO₂ bei Gegenwart von MnO, FeO und anderer kleinerer Oxydkomponenten. Die beiden Schlacken würden bei sehr starker Vereinfachung unter Zusammenziehung von MnO, FeO und MgO dem System CaO-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, α -oder α' -Ca₂SiO₄ und Glaukochroit. In der Tat erkennt man im Bild 3 Primärdendriten von Wüstit, durch Ätzung mit alkoholischer HNO₃ dunkel gefärbtes primäres Ca₂SiO₄ neben länglichem Glaukochroit. Dasselbe zeigt Bild 4, die Glaukochroit-Leisten, nun querschnitts, und darüber hinaus noch eine Restschmelze, die eine Menge kleinster Spinellkeime enthält. Auch die Wüstit-Dendriten enthalten zahllose schwach reflektierende Spinell-Entmischungen der Zusammensetzung (Fe, Mn) Al₂O₄. Die Schlacke war bei ihrer Entnahme aus dem Converter nicht homogen zusammengesetzt, dies zeigt das stellenweise Auftreten eines Ca₂SiO₄-FeAl₂O₄-Eutektikums.

Will man über die chemische Zusammensetzung der Kristallphasen der ersteren Schlacke näher aussagen, es liegen samt und sonders Mischkristalle vor, dann reichen ihre optischen Eigenschaften nicht aus, die Röntgendiffraktometrie gibt nur Ergänzungen, die Elektronen-sonde rundet das Bild jedoch weitgehend ab.

Von den kleinen Ca₂SiO₄-Primärausscheidungen ließen sich keine optischen 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

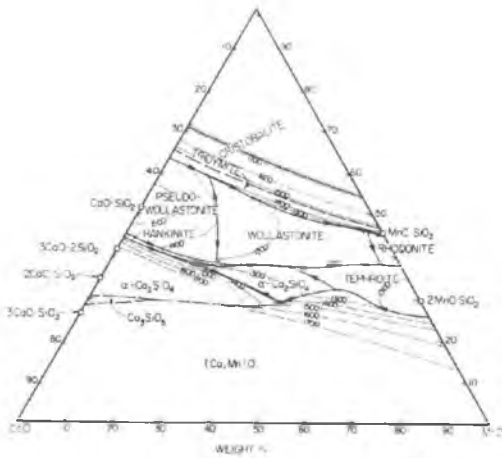


Bild 2

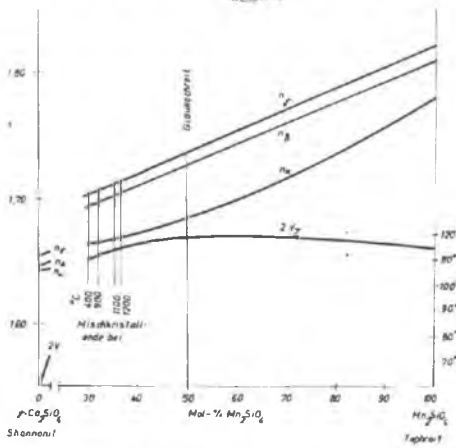


Bild 5

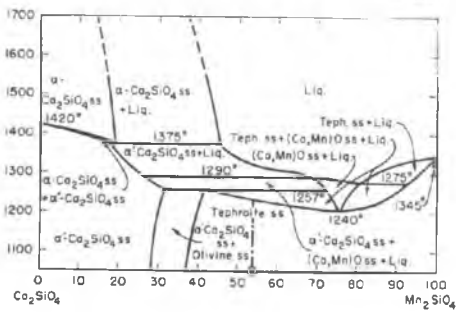


Bild 6

liegt an der Mischkristallgrenze bei $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ und bei diesen Verhältnissen dürfen wir für das primäre Ca_2SiO_4 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) also MgO -frei! Sowohl der eutektische Spinell, wie auch der Spinell der Restschmelze könnte auf Grund der Optik $(\text{Fe,Mn,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ sein, nach der Elektronensonde handelt es sich aber praktisch um reinen Herzynit = FeAl_2O_4 .

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, wenig 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 Blasen, 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 α' - 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-

	Reflex.	Polier- härte	kons. HF	1% H ₂ SO ₄	1% HNO ₃	
(Ca, Mn, Mg) ₂ SiO ₄ = Glaukochroit 7) 6)	+++5)	++	F	+	+	n _D =1.671 Nischkristall n _D =1.706 entsprechend n _D =1.720 1257° oder -2V=60° 38Wol% Mn ₂ SiO ₄
n _D ²⁵ (CaMn) ₂ SiO ₄	≈+++	+	FFF	FF	FF	auf Grund des Bildes 311
RO	+++++	++	-	-	-	braun durchsichtig, MgO-frei 7) daher (Mn, Fe)O, R=14,8%
RO aus ff. Bau- stoffen	+++	+++	-	-	-	im Kristallinneren hellgelb und reich an MgO, R=8,0%
Spinell, eutektisch	++++	++++	-	-	-	braun durchsichtig "MgO-frei" 7)
dunkle Phase in der Restschmelze	<+		-	+	+	Fe ₂ O ₃ -Träger 7)
Restschmelze mit Spinell	+++	+	-		++	"FeAl ₂ O ₄ " 7)

- 5) Achtung: die Reihung mit der Zeichenschl. betrifft jeweils nur die be-
sprechene Schleife, da verschiedene Mischkristallzusammensetzungen ver-
schiedene Eigenschaften haben.
- 6) Zusammensetzung siehe Bild 32.
- 7) Ergänzungen mittels Elektromessende.

phasen. Bild 8 enthält polysynthetisch verzwilligtes Ca_2SiO_4 neben hellgrauem Brownmillerit = $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ und hellen Wüstit. Bild 9 zeigt, durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Ätzung dunkel gefärbtes Ca_3SiO_5 (Trikalziumsilikat), ein Wüstit- Ca_2SiO_4 -Eutektikum und $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. Bild 10 gibt die Schlacke ungeätzt wieder. Hier ist Flußspat schwarz, dunkelgrau Ca_2SiO_4 , grau $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, nur wenig heller ist Wüstit und hellweiß reflektierend metallisches Fe. Bild 11 erfaßt im linken Bildteil nicht aufgelöste CaO-Kristalle, die randlich aus dem Wüstit MnO in Lösung nahmen, erkenntlich an der randlichen Zunahme des Reflexionsvermögens. Die Silikate sind hier ausnahmslos 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 Ca_3SiO_5 war optisch nicht feststellbar, auch nicht röntgendiffraktometrisch. Der Brownmillerit entspricht der Mischkristallzusammensetzung $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, die Wüstite enthalten nachweislich außer FeO, MnO und das gesamte (5,2%) MgO. Das Ca_2SiO_4 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.	$(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$	1% HNO_3	HF	H_2O	
RO	+++	++++	-	-	-	-	isotrop, honiggelb durchsichtig $R=12.2-12.8\%$
$\alpha\text{-C}_2\text{S}$	++	+	+	FF	FF	< +	$n_{\alpha}=1.712$ $n_{\beta}=1.720$ +2Vw40° $n_{\gamma}=1.735$
C_3S	++	+	FFF	FF	F	+	
$(\text{Ca,Mn,Fe})\text{O}$	++	≈ +++	F	F	-	≈ F	
C_4AF	+	+++	-	-	-	-	im Durchlicht stark anisotrop, schwach pleochroitisch, gelb- braun, $R=11.0-12.0\%$
CaF_2	> ++	< +	-	-	-	-	
met. Fe	> +	≈++++	-	-	-	-	
(CaO	+	++	FF	FF	-	FF	zum Vergleich)

Abschließend ließe sich noch hinzufügen, daß die beiden Schlacken wegen des hohen Mangan- und niedrigen Phosphatgehaltes typisch für die Herkunft des Roheisens aus karbonatischen 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, α' - C_2S , Herzynit. In welcher Form die Phosphorsäure gebunden ist, konnte nicht ermittelt werden. Die Schlacke nach Blasende: Wüstit, α' - C_2S mit der gesamten Phosphorsäure als C_3P in fester Lösung, C_2S , C_4AF , Flußspat und met. Fe. Apatit konnte als selbstständige Phase nicht gefunden werden.
($CaO=C$, $P = P_2O_5$, $A=Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$).

Literatur

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

Text zu den Bildern

- Bild 1 Tabelle auf Seite 85
- Bild 2 Das Schmelzgleichgewicht CaO-MnO-SiO_2
- Bild 3 300 x, geätzt mit 1 % HNO_3 , grau und leistenförmig, kaum geätzt $(\text{Ca,Mn})_2\text{SiO}_4$, im Bilde schwarz $\alpha'-(\text{Ca Mn})_2\text{SiO}_4$, weiß dendritisch und globular RO, grau und geätzt "Restschmelze"
- Bild 4 300 x, gleich Bild 3, $(\text{CaMn})_2\text{SiO}_4$ -Leisten aber quergeschnitten und stärker geätzt
- Bild 5 Entwurf der optischen Eigenschaften der $(\text{CaMn})_2\text{SiO}_4$ - Mischkristalle
- Bild 6 Das Schmelzdiagramm $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}_2\text{SiO}_4$
- Bild 7 Tabelle auf Seite 88
- Bild 8 830 x, geätzt mit 1 % HNO_3 , dunkel gefärbt sind $\alpha'-\text{C}_2\text{S}$ (verzwillingt), hellgrau RO und grau C_4AF
- Bild 9 280 x, geätzt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, dunkel gefärbt ist jetzt nur C_3S , RO hellgrau globular, C_4AF grau im Eutektikum mit C_3S .
- Bild 10 830 x, ungeätzt. Hellweiß met. Fe, schwarz Flußapat, dunkelgrau C_2S , grau C_4AF und hellgrau RO
- Bild 11 320 x, ungeätzt. Links $(\text{Ca,Mn,Fe})\text{O}$, im Kristallinneren etwas dunkler, Bildmitte restierendes $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, dunkelgrau C_3S , hellgrau RO und grau C_4AF
- Bild 12 Tabelle auf Seite 90

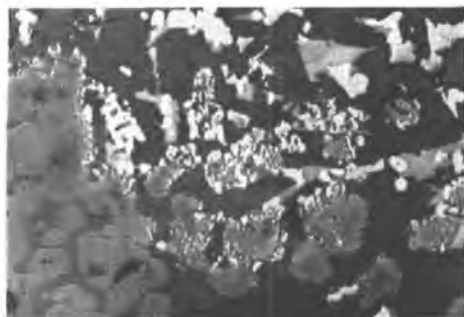
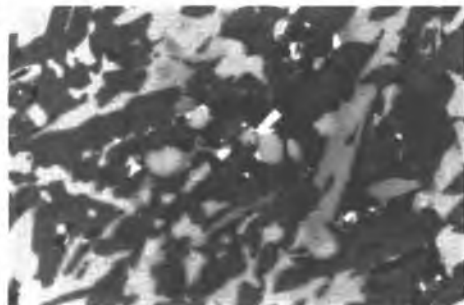
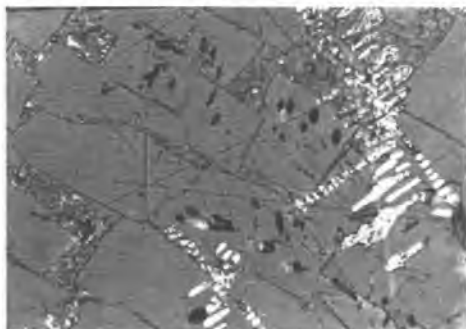
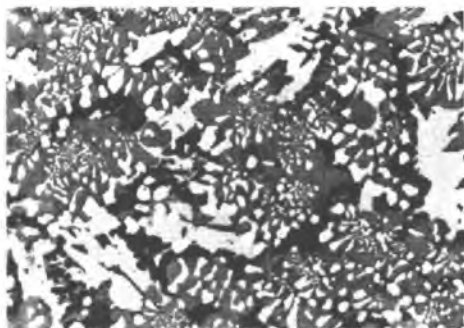
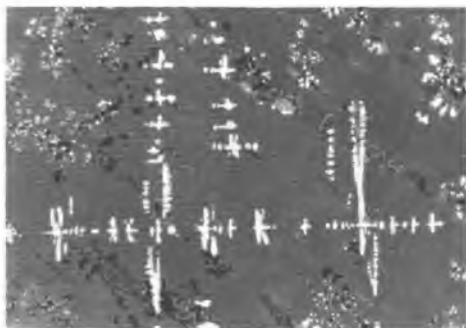


Bild 3

Bild 4

Bild 8

Bild 9

Bild 10

Bild 11