

ANÁLISIS *POST-MORTEM* DE MATERIALES REFRACTARIOS ALÚMINA-MAGNESIA-CARBONO DE USO SIDERÚRGICO

***POST-MORTEM* ANALYSIS OF ALUMINA-MAGNESIA-CARBON REFRACTORY MATERIAL OF STEELMAKING USE**

Walter A. Calvo¹

(1) Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Juan B Justo 4302, Mar del Plata – Argentina
(e-mail: calvowandres@gmail.com)

Recibido: 28/12/2015 - Evaluado: 19/02/2016 - Aceptado: 05/04/2016

RESUMEN

En este trabajo se realiza el estudio *post-mortem* de un ladrillo alúmina-magnesia-carbono (AMC) usado en el piso de una cuchara de acería, utilizando microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva (MEB/EES), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ATG), y medidas de densidad y porosidad. Se cortaron muestras a diferentes distancias respecto a la cara de trabajo del ladrillo y los resultados se comparan con los obtenidos en la caracterización del material virgen (sin uso), con el objetivo de determinar la degradación del refractario en servicio. Se observó la formación de nuevas fases que evidencian la interacción con la escoria durante el servicio del material. También se determinó que la resina usada como ligante piroliza en servicio, que el material *post-mortem* conserva al menos parte del contenido inicial de grafito, y que la magnesia contenida en el refractario reacciona por completo durante el uso del ladrillo, produciendo espinela $MgAl_2O_4$.

ABSTRACT

In this work, the *post-mortem* study of an alumina-magnesia-carbon (AMC) brick that was used in the bottom of a steelmaking ladle was carried out by scan electronic microscopy coupled with X-Ray dispersive energy spectroscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction, differential thermal (DTA) and thermogravimetric (TGA) analyses, and density and porosity measurements. Samples were cut to different distances from the working face brick and the results are compared with those obtained in the characterization of the virgin material (unused), in order to determine the degradation of the refractory in service. The formation of new faces that evidences the interaction with slag during the service of material was observed. Besides, it was determined that: the resin used as binder pyrolyzes in service, the post-mortem material retains at least part of the initial content of graphite, and the magnesia contained in the refractory reacts completely during the use of brick producing $MgAl_2O_4$ spinel.

Palabras clave: refractarios siderúrgicos, ladrillos de Al_2O_3 -MgO-C, corrosión, escorias básicas
Keywords: refractory steelmaking, Al_2O_3 -MgO-C bricks, corrosion, basic slag

INTRODUCCIÓN

La industria siderúrgica ocupa el primer lugar como consumidora de refractarios, siendo el consumo de estos materiales una parte significativa en el costo de producción del acero. Las mejoras de los procesos en la industria siderúrgica y en la calidad de acero han hecho que el refractario esté en contacto con escorias cada vez más agresivas, además de mayores tiempos de residencia y temperaturas (Tassot *et al.*, 2007). Estas exigencias han llevado al diseño de materiales refractarios más aptos para resistir estas condiciones, para lo cual el desarrollo de estudios de carácter básico es fundamental.

En la industria siderúrgica, en particular, se ha extendido el uso de materiales alúmina-magnesia-carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$, AMC), especialmente como revestimiento en ciertas zonas de las cucharas de acería (Koley *et al.*, 2001; Chatterjee & Eswaran, 2009; Gupta & Vickram, 1999). Estos materiales surgieron en reemplazo de los ladrillos MgO-C y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ su principal mejora es la reducción del desgaste de juntas mediante una expansión residual controlada por la formación de espinela MgAl_2O_4 *in situ* por reacción de sus componentes principales (Sasajima *et al.*, 1989; Koley *et al.*, 2001; Quintela *et al.*, 2002).

Los materiales refractarios AMC son altamente heterogéneos y consisten de agregados ligados entre sí por una matriz más fina y porosa. Los agregados otorgan la resistencia mecánica y química al conjunto, mientras que la matriz es la zona más susceptible al ataque por escorias y gases, y más débil mecánicamente. La incorporación de grafito a estos materiales mejora su rendimiento en servicio, aumentando su tenacidad, resistencia al choque térmico y a la corrosión por escorias. Por otra parte, el agregado de antioxidantes tiene como objetivo disminuir la oxidación del grafito y crear nuevos enlaces por su reacción a alta temperatura, que reduzcan la porosidad e incrementen la resistencia mecánica (Buehner & Japason, 2011). El antioxidante más común en materiales AMC es el aluminio metálico. La presencia de alúmina en estos refractarios los hace susceptibles al ataque de fundidos de carácter básico (Chatterjee & Eswaran, 2009), por lo que no se usan en contacto permanente con la escoria. Sin embargo, la interacción entre los ladrillos AMC y la escoria ocurre en ciertas operaciones como el colado.

El desgaste de los materiales refractarios en servicio es un proceso gradual que se lleva a cabo en condiciones muy agresivas, siendo la corrosión uno de los principales factores que limitan la vida útil de los ladrillos. A su vez, la corrosión de los materiales AMC se puede llevar a cabo por el metal fundido, los gases de la atmósfera de trabajo y la escoria líquida. El análisis de ladrillos que han sido utilizados en planta (*post-mortem*) brinda información directa sobre los cambios que se producen en el material durante el uso. Esta metodología, sumada a estudios básicos a escala laboratorio, permiten una mayor comprensión de los mecanismos de corrosión que operan en el material, en vista a mejorar el diseño de los ladrillos.

En este trabajo se realiza el estudio *post-mortem* de un ladrillo AMC usado en el piso de una cuchara de acería, utilizando varias técnicas de análisis (microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, y medidas de densidad y porosidad). Los resultados se comparan con los obtenidos en la caracterización del ladrillo virgen, con el objetivo de determinar la degradación del material en servicio. El análisis llevado a cabo en este trabajo se centra en el efecto de la atmósfera, la temperatura y la escoria.

MATERIALES Y METODOS

El material estudiado, que consta de ladrillos AMC *post-mortem* (después de servicio) y virgen (sin uso), fue provisto por una empresa siderúrgica local. El material *post-mortem* fue obtenido del piso de una cuchara de acería después de la colada número 100. Durante el servicio, este ladrillo fue expuesto hasta temperaturas cercanas a 1700°C.

Para el análisis del material *post-mortem* se cortaron dos rodajas del ladrillo de aproximadamente 25 mm de espesor (Figura 1), perpendicular a la cara de trabajo. A su vez, se realizaron tres cortes paralelos a la cara de

trabajo del refractario, de aproximadamente 20 mm de espesor. De aquí resultaron cuatro probetas, denominadas PM1, PM2, PM3 y PM4, la primera de ellas conteniendo la cara de trabajo del ladrillo.



Fig. 1: Rodaja de ladrillo *post-mortem* cortada para la obtención de probetas.

Con el objeto de evaluar la degradación del ladrillo en servicio, se usaron varias técnicas de análisis sobre muestras del ladrillo virgen y aquellas obtenidas del material *post-mortem* (PM1 a PM4). Las muestras en polvo se obtuvieron por trituración y molienda, en molino planetario (Planetary-Micro Mill "pulverisette 7" Fritsch) a una velocidad de 595 rpm, hasta tamaño de partícula menor a 211 μm . Las probetas se obtuvieron por corte y mecanizado empleando discos y brocas diamantados. Por otra parte, se analizó la escoria adherida sobre la cara de trabajo del refractario *post-mortem*, que quedó de la última colada.

Se realizó el análisis químico de la escoria en polvo mediante fluorescencia de rayos X (FRX, Thermo Electron ARL, modelo 9900). El análisis cualitativo de fases de los materiales refractarios y la escoria se llevó a cabo por difracción de Rayos X (DRX; Panalytical X'PERT PRO) de muestras en polvo, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de 10°/min y monocromador. Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ATG) se llevaron a cabo hasta 1200°C, en aire, con velocidad de calentamiento de 10°C/min (Shimadzu DTA-50 y Shimadzu TGA-50). Las cantidades de grafito y resina en el material virgen se determinaron a partir de las pérdidas de peso (Balanza Shimadzu) de muestras en polvo (< 75 μm) tratadas a 400°C y 800°C (temperaturas seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos por ATD/ATG), durante 4 h. A 400°C se eliminan completamente la resina fenólica (compuestos volátiles y carbono residual) y a 800°C se suma la pérdida del grafito por oxidación (Ortega *et al.*, 2012). La densidad global (ρ_g) y la porosidad aparente (π_A) se determinaron sobre probetas del ladrillo virgen (cilíndricas) y *post-mortem* en kerosene, a temperatura ambiente. La densidad picnométrica (ρ_{pic}) se determinó también en kerosene, y con este valor y aquéllos de la densidad global y la porosidad aparente se determinaron por cálculo las porosidades verdaderas (π_V) y cerrada (π_C). El ladrillo virgen y la probeta PM1 se observaron por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (MEB/EED; Joel JSM-6460), previo embutido con resina poliéster en vacío y pulido con papeles de SiC hasta 4000 de grado abrasivo, y con pasta diamantada de 1 y 6 micras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del ladrillo AMC virgen

De acuerdo a los datos provistos por el fabricante, la composición química del ladrillo AMC virgen (en peso) es: $\text{MgO} > 4,2\%$, $\text{SiO}_2 < 4,1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$, $\text{TiO}_2 < 1,6\%$ y se encuentra ligado con resina fenólica.

En la Figura 2 se muestra el difractograma de Rayos X obtenido para el material AMC virgen. Se identificaron como fases mayoritarias corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; N° Ficha: 00-011-0661), junto con periclasa (MgO ; N° Ficha: 00-

045-0946) y grafito (C; N° Ficha: 00-041-1487). Como aditivos antioxidante se identificaron aluminio metálico (Al; N° Ficha: 00-004-0787) y silicio metálico (Si; N° Ficha: 00-027-1402). La presencia de estos metales fue confirmada en la observación por MEB/EED, la cual también permitió identificar agregados de alúmina tabular y electrofundida marrón, así como partículas gruesas de magnesia. Los resultados obtenidos son consistentes con los datos provistos en la hoja técnica del proveedor.

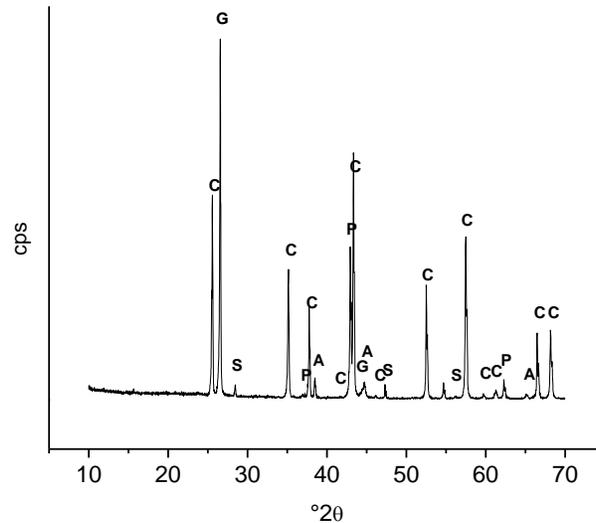


Fig. 2: Difractograma de Rayos X del ladrillo AMC (C: corindón, P: periclasa, G: grafito, A: aluminio, S: silicio)

En la Figura 3 se muestran los diagramas de ATD y ATG obtenidos para el ladrillo AMC virgen. En la curva de ATD (Fig. 3), se observa la aparición de picos entre 200 y 500°C correspondientes a la pirólisis de la resina. A 758°C se ubica la temperatura máxima del pico exotérmico correspondiente a la oxidación del grafito. Ambos eventos están acompañados por pérdidas de masa en la curva de ATG: una entre 300 y 500°C y otra entre 600 y 800°C. En el termograma de ATD, se observa además un evento endotérmico a 660°C que corresponde a la fusión del aluminio. A 975°C aproximadamente, se registra un pico exotérmico que puede asignarse a la formación de carburos y/o espinela. A partir de ~ 850°C ocurre un aumento en el peso de la muestra que puede atribuirse a varios procesos: la formación de espinela, la descomposición del carburo de aluminio por el oxígeno y/o la oxidación del Si y de las impurezas.

Los porcentajes de resina fenólica y grafito determinados por gravimetría resultaron: 4,4% p/p y 1,9% p/p, respectivamente. Teniendo en cuenta la magnitud de las pérdidas de peso registradas en el ATD entre 300 y 800°C, y el rendimiento en carbono que tienen las resinas fenólicas de acuerdo al trabajo de Buchebner *et al.* (2001), se concluye que el primer escalón en el termograma de ATG (2,3 % p/p) se debe a la eliminación de volátiles de la resina, y el segundo (3,8 % p/p), a la oxidación del grafito y del carbono residual (que se obtiene como producto de la pirólisis de la resina).

Los valores de densidad y porosidad del ladrillo AMC virgen se reportan en la Tabla 1. La densidad global y la porosidad aparente están en acuerdo con los datos provistos por el fabricante. Considerando las densidad de las fases presentes en el ladrillo: alúmina ~ 3,8 g/cm³, magnesia ~ 3,4 g/cm³, grafito ~ 1,7 g/cm³, aluminio ~ 2,7 g/cm³, Si ~ 2,3 g/cm³ y resina ~ 1,2 g/cm³, el valor de la densidad picnométrica resulta consistente, ya que la fase mayoritaria, que a su vez es la de mayor densidad, es la alúmina.

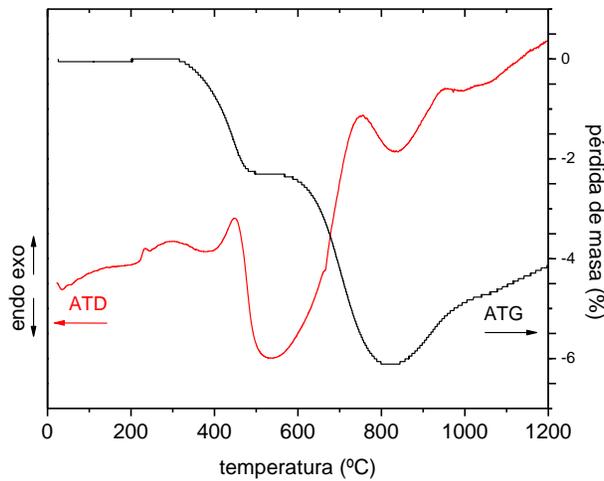


Fig. 3: Termogramas de ATD/ATG del ladrillo AMC virgen

Tabla 1: Densidad, porosidad y pérdida de peso (Δm) del ladrillo AMC virgen y *post-mortem*

	ρ_g (g/cm ³)	ρ_{pic} (g/cm ³)	π_A (%)	π_V (%)	π_C (%)	Δm^1 (% p/p)
virgen	3,33 ± 0,02	3,58 ± 0,03	3,6 ± 0,1	6,9 ± 0,6	3,3 ± 0,6	3,8
PM4	3,22	3,66 ± 0,03	9,3 ± 0,2	12 ± 1	3 ± 2	4,9
PM3	3,17	3,66 ± 0,01	11,5 ± 0,1	14 ± 1	2 ± 1	4,9
PM2	3,16	3,58 ± 0,05	12,2 ± 0,6	13 ± 2	1 ± 2	5,5
PM1	3,15	3,58 ± 0,07	14 ± 1	12 ± 2	0 ± 3	3,9

¹Pérdida de peso registrada por ATG entre 500 y 800°C.

Caracterización de la escoria

El análisis químico de la escoria (FRX) se reporta en la Tabla 2. Su basicidad, calculada como la relación en peso CaO/SiO₂ resultó de 10,6 (escoria básica).

Tabla 2: Composición química de la escoria

Compuesto	Contenido (% p/p)
MgO	7,12
Al ₂ O ₃	34,48
S	0,38
MnO	0,05
SiO ₂	4,85
Cr ₂ O ₃	0,11
CaO	51,20
FeO	0,83

Por DRX se detectaron las siguientes fases como componentes de la escoria adherida a la cara de trabajo del ladrillo: mayenita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, N° Ficha: 00-009-0413), anortita (CaAl₂Si₂O₈, N° Ficha 00-002-0523), CA₂

Por otra parte, se identificaron varios picos de aluminatos cálcicos, CA (CaAl_2O_4), CA_2 (CaAl_4O_7) y CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) sólo en la probeta PM1, que contiene la interface escoria-refractario. Estos resultados ponen en evidencia que la corrosión de las partículas de alúmina por la escoria produjo fases similares a las encontradas en ensayos de laboratorio de materiales y escorias similares (Muñoz *et al.*, 2015). Los aluminatos cálcicos se producen por reacción entre la fase corindón, que se disuelve en el fundido cuando éste penetra en el refractario a través de sus poros abiertos, incrementando la concentración local de Al_2O_3 , y el CaO proveniente de la escoria.

En la Figura 5 se muestran imágenes obtenidas por MEB/EED de la superficie pulida de la probeta PM1, que incluye la interface escoria-refractario.

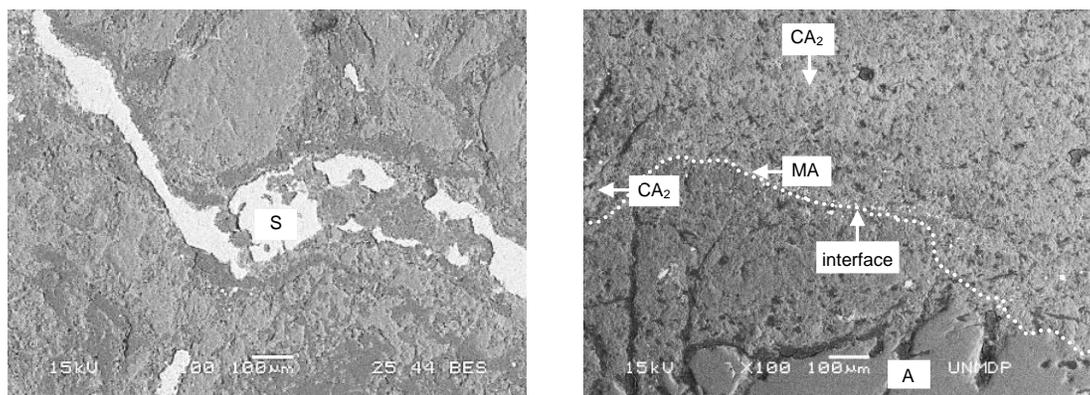


Fig. 5: Imágenes de MEB/EED de PM1 (A: agregado de alúmina atacado; S: acero; MA: espinela MgAl_2O_4 ; CA y CA_2 : aluminatos cálcicos).

Se puede observar la penetración del acero fundido y la fuerte degradación de los agregados y la fase ligante. El análisis por EED reveló la formación de aluminatos cálcicos y espinela MA en la región vecina a las partículas del refractario, en contacto con la escoria, en acuerdo con los resultados de DRX. Los aluminatos cálcicos con las mayores proporciones de Al_2O_3 , como CA_6 y CA_2 , precipitan a continuación de la partícula, y más hacia la escoria se forman fases con mayor proporción de CaO, como CA, similarmente a lo que ha sido reportado en ensayos de laboratorio (Muñoz *et al.*, 2015).

La presencia de acero se verificó por EED, resultando consistente con el análisis por DRX de esta probeta (PM1, Figura 4), en cuyo difractograma aparecen picos que pueden asignarse a hierro, principal componente del acero. El análisis de la corrosión del material por el acero fundido será abordado en mayor profundidad en una etapa futura de este trabajo.

En la Figura 6 se acoplan los termogramas de ATG de las probetas del material *post-mortem*, junto con las curvas del ladrillo AMC virgen y de la escoria. En los termogramas de las probetas del material *post-mortem* no se observa la pérdida de peso correspondiente a la eliminación de volátiles de la resina ya que el proceso ocurrió en servicio, incluso en las zonas del ladrillo más alejadas de la superficie de trabajo. Por el contrario, se observa claramente la pérdida de peso correspondiente a la oxidación del grafito y del carbono residual a temperaturas entre 500 y 800°C, en acuerdo con la difracción de Rayos X, en la que se detectan picos de grafito en todas las probetas *post-mortem* analizadas. En la Tabla 1 se reporta el valor de la pérdida de peso porcentual (Δm) en este rango de temperaturas, determinados a partir de los termogramas de ATG. Llama la atención que las probetas PM2 a PM4 presentan una pérdida de peso mayor que la registrada en el material virgen; en éste último, la reducción del peso de la muestra durante la corrida de ATG en aire se produce la oxidación del grafito original y el carbono residual (proveniente de la pirólisis de la resina). Este resultado puede explicarse si se consideran: a) la posibilidad de que ocurra *pick-up* del carbono desde el acero al ladrillo, si bien este proceso debería incrementar la pérdida de masa

en mayor medida a las probetas más cercanas a la cara de trabajo, contrariamente a lo observado, y/o b) que el ladrillo pierde componentes durante el servicio, como los volátiles de la resina, óxidos inorgánicos como el SiO_2 (formado por oxidación del Si) que se volatilizan, y el propio C que se pierde por oxidación, de tal forma que la masa de referencia en el ATG es diferente (y con menor cantidad de componentes) en las probetas *post-mortem* que en el ladrillo virgen. Durante el análisis termogravimétrico, en las probeta más cercana a la cara de trabajo, podrían superponerse procesos que llevan a un aumento de peso entre 500 y 800°C, como la oxidación del Fe (identificado por DRX), y por esta razón el valor de Δm resulta menor que en las probetas más cercanas a la superficie inferior del ladrillo (3,9 % p/p en PM1 respecto a 5,5 % p/p en PM2).

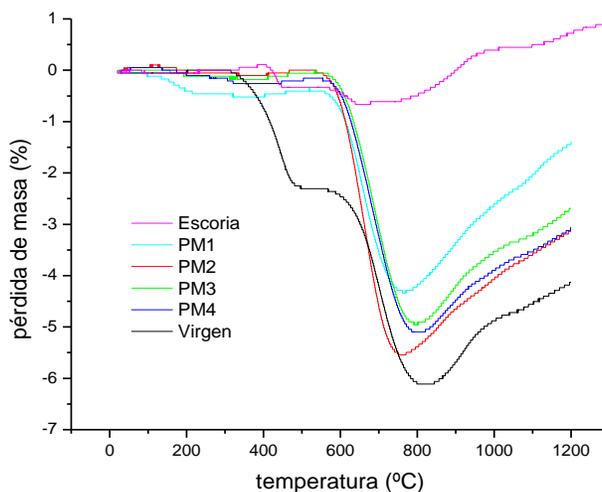


Fig. 6: Termogramas de ATG de las probetas extraídas del ladrillo *post-mortem*, junto con los del ladrillo AMC virgen y la escoria

En la Tabla 1 se reportan los valores de densidad y porosidad de las probetas obtenidas del ladrillo *post-mortem*. Se observa un aumento de la densidad real (ρ_{pic}) en las muestras más alejadas del contacto con la escoria (PM3 y PM4) que se atribuye a la pérdida de la resina, que es un componente de baja densidad, que se piroliza en servicio. En las muestras más cercanas al contacto con la escoria (PM1 y PM2) se registró una disminución de la densidad del sólido debido a la formación de compuestos de baja densidad como los aluminatos cálcicos ($CA \sim 2,95 \text{ g/cm}^3$ y $CA_2 \sim 2,88 \text{ g/cm}^3$). El incremento de la porosidad abierta en el material *post-mortem*, que llega a un valor máximo de 14 % en la probeta PM1, se produjo principalmente por la eliminación de compuestos volátiles de la resina; el aumento de poros abiertos determina la disminución de la densidad global, a pesar del aumento en la densidad del sólido. La porosidad cerrada disminuye en las muestras más cercanas al contacto con la escoria por la apertura de los poros cerrados, principalmente durante la eliminación de volátiles. El aumento en la cantidad de poros abiertos en las zonas más próximas a la cara de trabajo, producto de las mayores temperaturas que soporta esta región en servicio, favorece el ingreso de la escoria y el metal fundido, lo cual degrada fuertemente al ladrillo AMC, como ha sido observado.

CONCLUSIONES

En base a los datos obtenidos sobre el ladrillo virgen, las probetas *post-mortem* y la escoria en contacto con el ladrillo en servicio, se han constatado cambios en el refractario debido a las condiciones térmicas y la interacción con la atmósfera de la cuchara, la escoria e incluso el acero, siendo los principales indicadores de la degradación: el fuerte deterioro de los agregados, la aparición de nuevas fases sólidas, tanto producidas por reacción entre los propios componentes del ladrillo, como entre éstos y la escoria y el aumento de porosidad

total y abierta. También se ha establecido que la corrosión en servicio produce las mismas fases que las determinadas en ensayos de laboratorio en materiales y condiciones experimentales (temperatura y atmósfera) similares. Entre las fases sólidas formadas por reacción entre los componentes del refractarios y la escoria se identificaron aluminatos cálcicos (CA , CA_2 y CA_6) y espinela, la cual se forma también en el interior del ladrillo por reacción entre la periclasa y las fuentes de Al (corindón, Al y sus productos de reacción). Se constató que la resina se transformó totalmente en servicio y que el grafito no se oxidó completamente ni siquiera en las zonas del ladrillo próximas a la cara de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Pablo G. Galliano y al Ing. L. Musante por la provisión de los materiales estudiados y el análisis por FRX de la escoria.

REFERENCIAS

1. Browning, G.J., Bryantm G.W., Hurst, H.J., Lucas, J.A. & Wall, T.F. (2003). An Empirical Method for the Prediction of Coal Ash Slag Viscosity. *Energy Fuel*, 17(3), 731-737.
2. Buchebner, G. & Japases, H. (2011). *Magnesiakohlenstoffsteine*. Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe. Eds. Routschka, G.; Wuthnow, H. 5th ed. 109-118, Kap. 4.2.2.
3. Buchebner, G., Neuboek, R. & Grassegger, S. (2001). *Carbon-Bonding – a New Milestone on Low Emission Magnesia-Carbon Bricks*. Proceedings of the UNITECR'01: November 4-7 2001, Cancun, Mexico.
4. Chatterjee, S. & Eswaran, R. (2009). *Optimization of slag corrosion resistance and thermal expansion in Al_2O_3 -MgO-C brick*. Proceedings of the UNITECR'09: October 13-16, Salvador, Brazil.
5. Gupta, A.D. & Vickram K. (1999). Development of resin-bonded alumina-magnesiicarbon bricks for steel ladle applications. *Interceram*, 48, 307-310.
6. Koley, R.K., Rao, K.A.V., Askar, S. & Srivastava, S.K. (2001). *Development and application of Al_2O_3 -MgO-C refractory for secondary refining ladle*. Proceedings of the UNITECR'01: November 4-7 2001, Cancun, Mexico.
7. Muñoz, V., Galliano, P.G., Brandaleze, E. & Tomba Martinez, A.G. (2015). Chemical wear of Al_2O_3 -MgO-C bricks by air and basic slag. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35, 1621-1635.
8. Ortega, M.J., Velasco, V., Muñoz, A.G., Tomba Martinez & Pena, P. (2012). Caracterización química y mineralógica de refractarios de Al_2O_3 -MgO-C. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 51 (6), 305-312.
9. Quintela, M.A., Pessoa, C.A., Rodriguez, J.A. & Pandolfelli, V.C. (2002). A Novel methodology to evaluate the oxidation resistance of carbon containing refractories. *Refractories Application and News*, 7, 16-19.
10. Sasajima, Y., Yoshida, T. & Hayama, S. (1989). *Effect of composition and magnesia particle size in alumina-magnesia-carbon refractories*. Proceedings of the UNITECR'89: November 1-4 Anaheim, USA.
11. Tassot, P., Etienne, F., Wang, J. & Atkinson, P. (2007). *New concepts for steel ladle linings*. In: Proceedings of the UNITECR'07: September 18-21, Dresden, Germany.

