

Zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken

Einige Bemerkungen zum Beitrag „Säureangriff und Feinstruktur glasiger Hochofenschlacken“ in diesem Heft [1]

Von HANS-ERNST SCHWIETE, WOLFGANG KRÖNERT UND MANFRED NUSSELEIN, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 4. August 1969)

Im folgenden Beitrag nehmen die Autoren zu den Bemerkungen von A. PETZOLD und H. BUSCH Stellung. Die Ergebnisse [2] der Strukturuntersuchungen werden noch einmal kurz erläutert und die wesentlichen Unterschiede in der Probenvorbereitung der Hochofenschlacke dargestellt. Das Auslaugverhalten glasiger und kristalliner Hochofenschlacken wird durch neue Versuchsergebnisse bestätigt.

In einer Bemerkung von PETZOLD und BUSCH [1] zu der Arbeit „Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken“ der Autoren [2] wurde die Strukturanalogie zwischen technischen Gläsern und glasigen Hochofenschlacken im wesentlichen bestätigt und auf weitere entsprechende Veröffentlichungen hingewiesen.

Die Untersuchungen von PETZOLD und BUSCH wurden an mehreren industriellen und wassergranulierten Schlacken durchgeführt, die von verschiedenen hohen Schmelztemperaturen abgeschreckt wurden.

Diese Schlacken zeigen eindeutige Phasentrennungen, die in ihren Dimensionen und ihrem Löslichkeitsverhalten von der chemischen Zusammensetzung, der thermischen Vergangenheit und der Schmelzatmosfera abhängen. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Autoren über das hydraulische Verhalten glasiger Hochofenschlacken [3] sowie über den Säure- und Laugenangriff [5] an Gläsern, bei denen die Autoren zu prinzipiell ähnlichen Ergebnissen kamen.

Der Unterschied zu den bisherigen Versuchen anderer Verfasser besteht darin, daß neben den wassergranulierten — industriell und synthetisch — erschmolzenen Schlacken auch Schlacken untersucht wurden, die auf einer wassergekühlten Stahlplatte abgeschreckt wurden. Die Proben waren also nicht mit Wasser in Berührung gekommen. Es ließen sich dadurch drei Stufen des Oberflächenangriffs unterscheiden, die man bei wassergranulierten Schlacken nur schwer feststellen kann, weil der erste Oberflächenangriff bereits beim Granulieren eintritt und die Schlacken darüber hinaus eine porige bzw. gestörte Oberfläche erhalten. Man erfaßt durch das wasserfreie Granulieren auf der Stahlplatte Vorgänge, die für die Beurteilung der Struktur einer Schlacke wichtig sind.

Diese drei Stufen des Oberflächenangriffs sind zwar auf Phasentrennungen zurückzuführen, jedoch nicht nur

mit mikroheterogenen Phasen in der glasigen Schlacke zu erklären, da ihre Ursachen unterschiedlich und ihre Dimensionen verschieden sind.

Die lichtmikroskopischen, rasterelektronenmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden alle von einer Schlacke angefertigt. Aus den Vergrößerungen geht hervor, daß die Aufnahmen untereinander nicht vergleichbar sind und somit verschiedene Phänomene des Oberflächenangriffs wiedergeben.

Bezeichnet man die Ursachen der drei Stufen des Oberflächenangriffs der Deutlichkeit halber mit Überstruktur, Makrostruktur und Mikrostruktur, so ist die Überstruktur (lichtmikroskopische Aufnahme) auf ungleichmäßige Abkühlverhältnisse, bedingt durch Eiseneinschlüsse, zurückzuführen.

Die Makrostruktur (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme) ist durch die wabenförmige Struktur, bedingt durch die Alkalianreicherungen an der Oberfläche, gekennzeichnet, während die mikroheterogenen Phasen bei dieser Schlacke (elektronenmikroskopische Aufnahme) eine Zehnerpotenz kleiner waren.

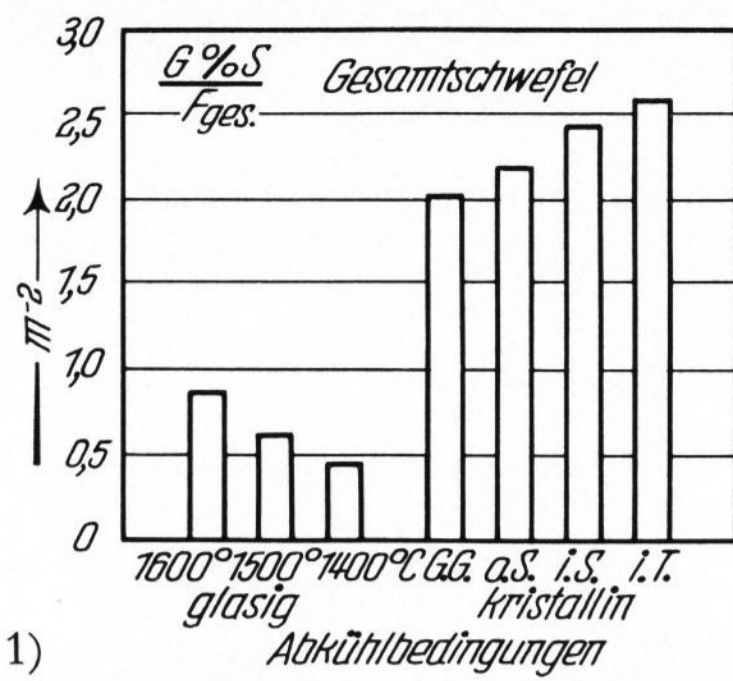
Der Anstieg in den Auslaugwerten bei den schrittweise getemperten Schlacken beruht nach der Ansicht der Autoren auf der Diffusion der Alkalien [6] an die Oberfläche bzw. bei teilweise kristallisierten Schlacken auch an die Korngrenzen. Die Diffusion wird durch Verbindungsbildung mit dem zu Sulfat oxydierten Sulfid-Schwefel aufrechterhalten, so daß es zu dieser Anreicherung kommt. Es handelt sich den Beobachtungen der Autoren nach um ähnliche Vorgänge wie bei der Oberflächenhärtung von Gläsern mit SO_3 -haltigen Gasen [7, 8, 9].

Aus den Temperversuchen allein läßt sich noch nicht schließen, daß das Auslaugverhalten der Schlacken mit steigendem Kristallanteil zunimmt. Deshalb wurde eine

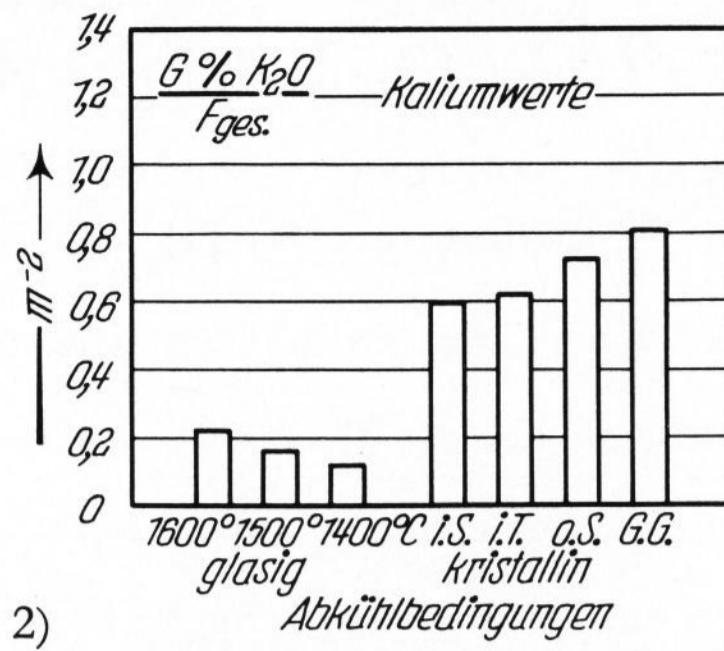
Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der umgeschmolzenen Schlackenproben in Gew.-%

Probe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ges.	MnO	S ges.	Na ₂ O	K ₂ O	GV*)
1	34,35	41,00	7,92	12,22	0,74	0,43	0,60	1,17	0,84	0,80	0,27
2	34,50	40,80	7,85	12,10	0,71	0,48	0,58	1,20	0,91	0,96	0,30
3	34,34	40,90	7,80	12,25	0,73	0,40	0,58	1,34	0,86	0,88	0,30
4	34,05	40,45	8,65	12,02	0,63	0,27	0,61	1,24	0,92	0,90	0,65
5	34,30	40,40	8,70	11,85	0,60	0,25	0,61	1,40	0,95	0,96	0,60
6	34,12	40,30	8,80	11,78	0,61	0,25	0,61	1,37	0,93	0,98	0,75
7	34,22	40,35	8,73	11,90	0,62	0,17	0,64	1,37	0,88	0,70	1,00

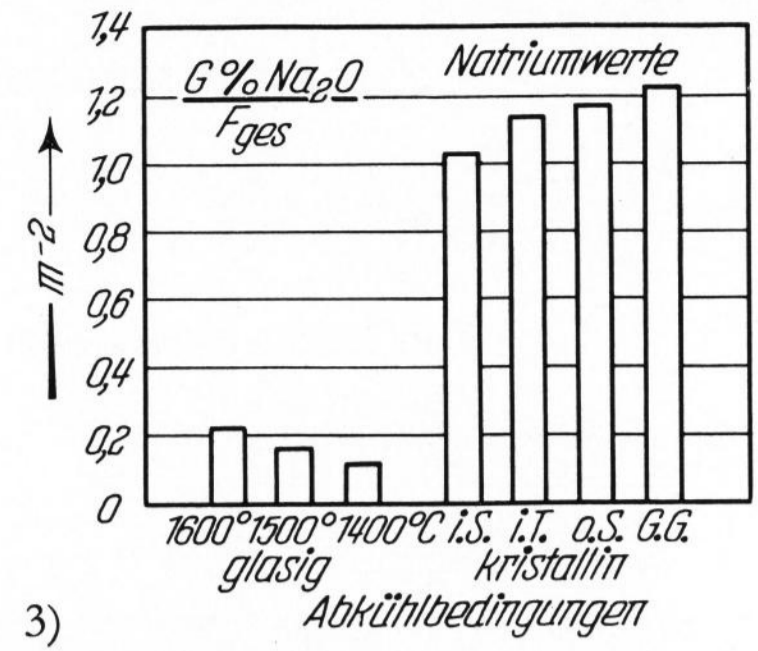
*) GV = Glühverlust.



1)



2)



3)

Bild 1. Auslaugbare Menge an Schwefel. Bild 2. Auslaugbare Menge an Kalium. Bild 3. Auslaugbare Menge an Natrium.

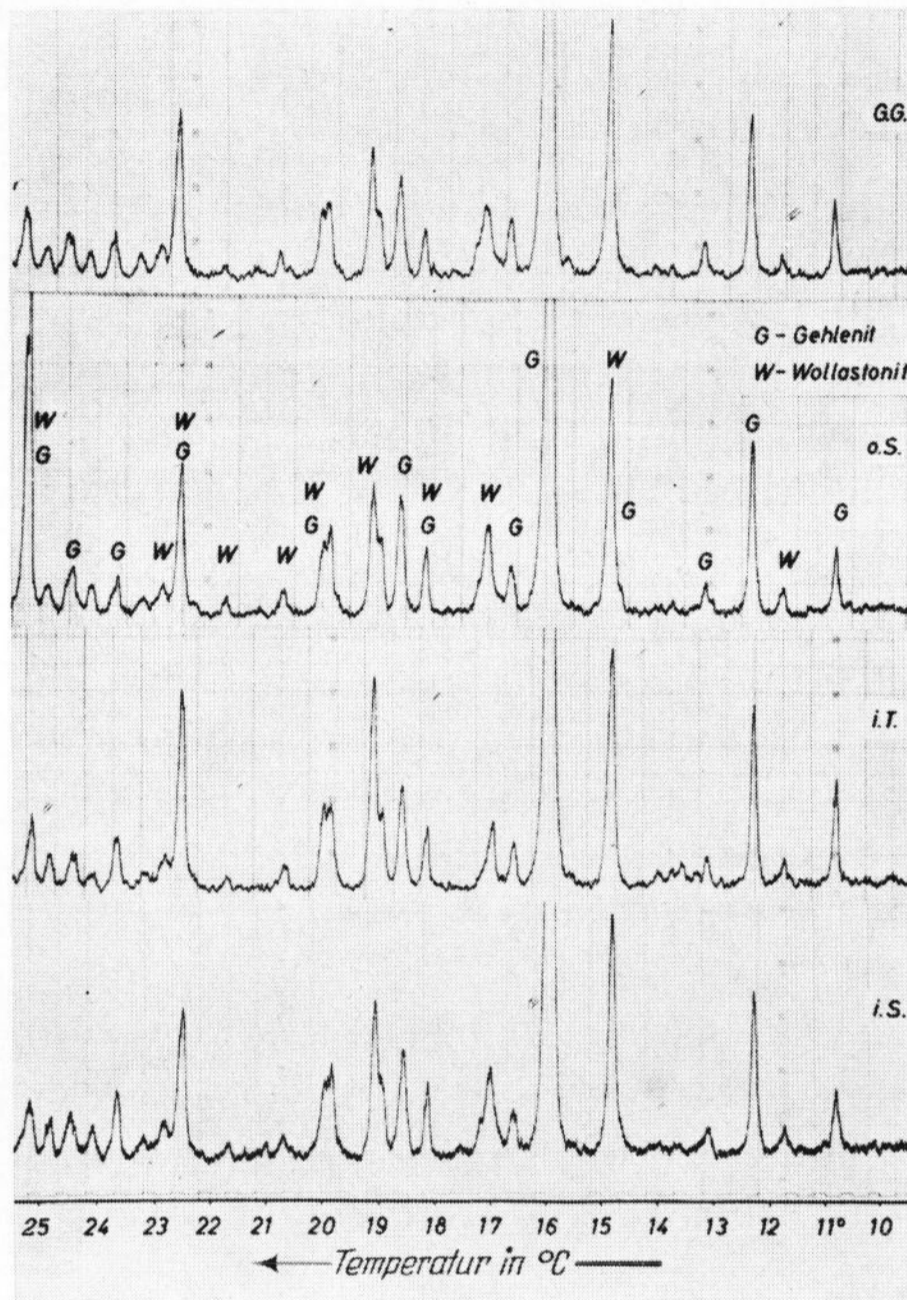


Bild 4. Röntgenbeugungsaufnahme der untersuchten Schlacken.

Schlacke unter verschiedenen Bedingungen abgekühlt und anschließend mit destilliertem Wasser ausgelaugt:

- Schlacke 1: bei 1600 °C granuliert,
- Schlacke 2: bei 1500 °C granuliert,
- Schlacke 3: bei 1400 °C granuliert,
- Schlacke 4: in einer Graugußkokille erstarrt (GG),
- Schlacke 5: im Sandbad erstarrt (i. S.),
- Schlacke 6: im Eisenrohr erstarrt, das im geheizten Sandbad eingesetzt war (o. S.),

Schlacke 7: im Kohletiegel im Tammanofen erstarrt (i. T.).

Tabelle 1 enthält die chemische Analyse der umgeschmolzenen Schlackenproben. Die auslaugbaren Mengen sind in den Bildern 1 bis 3 wiedergegeben.

Danach liegt ein Auslaugminimum zwischen den glasigen und kristallinen Schlacken vor. Mit steigender Granulationstemperatur und mit steigendem Kristallanteil nehmen die Mengen der auslaugbaren Bestandteile zu, wobei die Werte bei den kristallinen Schlacken generell eine Zehnerpotenz größer sind. Da es, wie aus den Röntgenbeugungsaufnahmen (Bild 4) hervorgeht, trotz verschiedener Abkühlbedingungen sehr schwierig ist, eine stufenweise teilkristallisierte Schlacke herzustellen, geben die Temperversuche die Tendenz im Auslaugverhalten vom glasigen zum kristallinen Zustand gut wieder. Die Absolutwerte können jedoch nicht miteinander verglichen werden, da die Temperung eine nachträgliche Kristallisation bewirkt, die mit einer Spontankristallisation nicht verglichen werden kann.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen und früheren Ergebnissen folgendes über die Struktur und das Auslaugverhalten glasiger Hochofenschlacken sagen:

1. Es lassen sich drei Stufen des Oberflächenangriffs an glasigen Hochofenschlacken, die noch nicht mit Wasser in Berührung gekommen waren, unterscheiden. Sie lassen sich auf drei Strukturstufen zurückführen, die sich in ihrer Ursache und Dimension unterscheiden.
2. Mit steigender Granulationstemperatur (glasige Schlacken) und mit steigendem Kristallanteil nimmt das Auslaugverhalten zu.
3. Zwischen dem glasigen und kristallinen Strukturzustand liegt ein Auslaugminimum vor.
4. Die Mengen der auslaugbaren Bestandteile können bei den kristallinen Schlacken bis zu einer Zehnerpotenz höher als bei den glasigen liegen.

Literatur

- [1] PETZOLD, A. und BUSCH, H.: Säureangriff und Feinstruktur glasiger Hochofenschlacken. Glastechn. Ber. 42 (1969) Nr. 11, S. 469—470.
- [2] SCHWIETE, H.-E., KRÖNERT, W. und NUSSELEIN, M.: Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken. Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 451—455.
- [3] SCHWIETE, H.-E. und DÖLBOR, C.: Einfluß der Abkühlbedingungen und der Zusammensetzung auf die hydraulischen Eigenschaften von Hämatitschlacken. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1963. (Forschungsber. d. Landes Nordrhein.-Westf. Nr. 1186.)
- [4] SCHWIETE, H.-E. und KARSCH, K. H.: Untersuchung über die Kristallisation glasig erstarrter Hochofenschlacken verschiedener Granulationstemperaturen. Archiv Eisenhüttenwes. 35 (1964) S. 21—26.
- [5] SCHWIETE, H.-E. und BONEFF, S.: Beobachtungen über die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 120—128. SCHWIETE, H.-E. und SCHUMACHER, L.: Beitrag zum Laugenangriff auf feuerpolierte Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 33 (1960) S. 1—7.

- [6] DIETZEL, A.: Zusammenhänge zwischen der Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. *Kolloid-Z.* **100** (1942) S. 368—380. [Ref. *Glastechn. Ber.* **21** (1943) S. 17.]
- [7] KEPPELER, G.: Chemische Widerstandsfähigkeit der Gläser. *Glastechn. Ber.* **5** (1927/28) S. 97—112.
KEPPELER, G.: Kühlgaswirkung bei Flachglas. *Glastechn. Ber.* **8** (1930) S. 398—401.
- KEPPELER, G.: Chemische Wirkung der Glaskühlung. *Sprechsaal* **61** (1928) S. 300—305.
- [8] KEPPELER, G. und HECKTER, H.: Temperaturabhängigkeit der Alkalität von Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **10** (1932) S. 37—40.
- [9] SCHWIETE, H.-E. und ŽAGAR, L.: Die Bindung und das Verhalten des Schwefels in Hochofenschlacken und Hüttenwolle. *Archiv Eisenhüttenwes.* **25** (1954) S. 195—206. (40435)

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 539.213.1

Vitroidzustände. (Orig. engl.) B. ECKSTEIN. — *Mater. Res. Bull.* **3** (1968) Nr. 2, S. 199—207.

Mit Hilfe der Konfigurationstemperatur können alle unter dem Sammelbegriff „Vitroide“ zusammengefaßten glasigen Stoffe beschrieben werden. Ein Defektmodell der Vitroidstrukturen verbindet die Vitroide und Schmelzen mit den zugehörigen Kristallen und stellt ihre atomare Anordnung als parakristallines Netzwerk dar. (*50164/1b)

DK 666.11.01:53:539.213.1:536.421.4:532.132:536.75
536.36:548.5

Verschiedene Aspekte des Bereichs der Glaseigenschaften. ANIUTA WINTER. — *Silikattechn.* **20** (1969) Nr. 1, S. 10—13. 5 Lit.

Der Übergang einer flüssigen Phase in den festen Zustand wird unter verschiedenen Aspekten behandelt, wobei Volumenänderung und Fluidität im Mittelpunkt stehen. Die rechnerischen Ergebnisse einer Studie über die Beweglichkeit einer Kugelpackung weisen ein charakteristisches Grenzverhältnis auf. Verhält sich das Packungsvolumen der Kugeln zum Packungsvolumen größter Ordnung wie 1:1,15, so entspricht die Anordnung dem Glaszustand für starre Kugeln. Die ungeordnete Struktur weist dann die meisten Packungsfehler auf und bewahrt ein flüssigkeitsartiges Verhalten. Definiert man die reziproke Viskosität als Fluidität, so liegt eine Fluiditätsgrenze zwischen Festkörper und Flüssigkeit verabredungsgemäß bei 10^{-15} und der Übergang in den Glaszustand bei 10^{-13} P^{-1} . Bei einem Phasenübergang fest-flüssig nimmt das spezifische Volumen um das „freie Volumen“ zu.

Untersuchungen der Verfasserin an einem Borosilicatglas zeigen eine gleichlaufende Abnahme der Fluidität und des spezifischen Volumens mit der Temperatur. Der Bereich der glasigen Erstarrung wird zwischen Fluiditäten von 10^{-15} und 10^{-8} P^{-1} entsprechend $T_S = 700$ und $T_F = 500$ °C angenommen. Die ermittelte Kristallisationstemperatur liegt bei $T_F = 900$ °C. Als wesentliches Kriterium für die Glasbildung wird eine hinreichend geringe Fluidität bzw. ein hoher Temperaturgradient der Fluidität bei T_F erwartet und an einigen Beispielen von SiO_2 bis NaCl zahlenmäßig belegt.

K. GROSSKOPF (49972/1b)

DK 546.23-161.6:536.425

Transformationspunkt des glasigen Selens. G. GATTOW und B. BUSS. — *Naturwiss.* **56** (1969) Nr. 1, S. 35—36. 7 Lit. (49402/1b)

DK 666.113.289'22:666.113.48'289:666.11.01:539.213.1
532.13:537.311.3

Herstellung, Struktur und Eigenschaften von neuen Sulfid- und Selenidgläsern (New sulfide and selenide glasses: Preparation, structure, and properties). E. R. PLUMAT. — *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) Nr. 9, S. 499—507. 14. Lit.

Bei Bildung des Verhältnisses vom Radius des Anions (R_a) zu dem des Kations (R_c) sowie des Verhältnisses der Wertigkeiten (V_a, V_c) bestimmt die Formel

$$\frac{R_a}{R_c} + 2 \frac{V_c}{V_a} = A$$

bei binären Verbindungen deren Verhalten bei der Glasbildung ($A = 6$ bis 10 Netzwerkbildner, $A = 5$ bis 6 sowohl Netzwerkbildner als auch -wandler, $A = 5$ bis $2,4$ Netzwerk-wandler).

Um eine Analogie zwischen Silicat- und Chalcogenidgläsern aufzuzeigen, werden die Systeme zwischen GeS_2 bzw. GeSe_2 und einigen Metallsulfiden untersucht. GeS_2 kristallisiert bei Zugabe von ZnS , CdS oder FeS . Mit PbS und Alkalisulfiden bilden sich leicht Gläser. Die Aktivierungsenergie für das viskose Fließen wurde für $80 \text{ GeS}_2 \cdot 5 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 15 \text{ CdS}$ zu 102 kcal/Mol bei 540 bis 570 °C und 54 kcal/Mol bei 570 bis 610 °C bestimmt. Phasentrennungen im Mikrobereich konnten nachgewiesen werden in den Gläsern $90 \text{ GeS}_2 \cdot 10 \text{ Li}_2\text{S}$, $80 \text{ GeSe}_2 \cdot 20 \text{ Li}_2\text{S}$ und nach einer Temperung von 3 h bei 400 °C für $80 \text{ GeS}_2 \cdot 5 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 15 \text{ CdS}$. Na_2S -haltige Gläser leiten den Strom ionisch (Abscheidung von Na).

In Gläsern folgender Zusammensetzungen: $70 \text{ GeS}_2 \cdot 30 \text{ Na}_2\text{S}$, $80 \text{ GeS}_2 \cdot 20 \text{ Li}_2\text{S}$, $90 \text{ GeS}_2 \cdot 10 \text{ Li}_2\text{S}$, $80 \text{ GeS}_2 \cdot 5 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 15 \text{ CdS}$, $80 \text{ GeS}_2 \cdot 5 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 15 \text{ CdS}$, $80 \text{ GeS}_2 \cdot 10 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 10 \text{ CdS}$ wurde eine Ausscheidung von Kristallen nach thermischer Behandlung bei Temperaturen zwischen 525 und 650 °C festgestellt. Für die Kristallisationsgeschwindigkeit gibt es wie bei Silicatgläsern eine optimale Temperatur.

H. KREBS (50074/1b)

DK 666.113.683'24'23'19:535.343.2-15:535.323:539.533
531.754:539.213.1

Untersuchung von As-, Se-, Te- und Tl-Gläsern (Étude de verres à base d'arsenic, de sélénium, de thallium et de tellure). F. PERNOT. — *Verres et Réfract.* **22** (1968) Nr. 6, S. 595—603. 12 Lit.

Es werden die Infrarotabsorption, die Dichte, die Refraktion und die Mikrohärtigkeit nach VICKERS von Gläsern der Zusammensetzung: $\text{As}_{0,115}\text{Tl}_{0,03}\text{Se}^{*}_{0,855-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ und $0,30$) bestimmt.

Der Austausch des Se durch Te vermindert die Intensität der Absorptionsbande bei $12,7 \mu\text{m}$ und erhöht diejenige der Bande bei $15,8 \mu\text{m}$. Die kurzwellige Absorptionskante verschiebt sich von etwa $4 \mu\text{m}$ bei $x = 0$ bis $1,15 \mu\text{m}$ bei $x = 0,10$ und $0,15$ und wandert dann wieder zu längeren Wellenlängen ($1,35 \mu\text{m}$ bei $x = 0,30$).

Die Dichte, der Brechungsindex, die Molekularrefraktion und die Mikrohärtigkeit nach VICKERS ändern sich linear mit dem Te-Gehalt x . Bei $2,5$ und $3 \mu\text{m}$ steigt der Brechungsindex mit größer werdendem Te-Gehalt stärker an als bei 5 bis $10 \mu\text{m}$. Es wird angenommen, daß der teilweise Ersatz des Se durch Te die Art der Vernetzung der Atome im Prinzip nicht ändert.

H. KREBS (50068/1b)

DK 546.723-36:53:54

Chemische und physikalische Eigenschaften von Eisen(III)-oxidhydrat (Chemical and physical properties of iron(III)-oxide hydrate). A. A. VAN DER GIESSEN. — *Philips Res. Repts. Suppl.* (1968), Nr. 12, 88 S., zahlr. Abb. u. Lit. (49842/1b)

DK 666.1.031.13:541.57:539.213.1:537.311.3:541.253

Schmelzen und chemische Bindung (Melting and chemical bond). B. F. MARKOV und A. F. POLISHTSHUK. — *Silic. ind.* **34** (1969) Nr. 2, S. 47—53. 19 Lit.

Bis heute existiert keine Theorie, die den Vorgang des Schmelzens aller Substanzen und die Struktur der Schmelzen zufriedenstellend beschreiben könnte. Nach der Fehlstellen-theorie von Schmelzstrukturen müßte der Verlauf von elektrischer Leitfähigkeit und Molvolumen proportional sein und am Schmelzpunkt sprunghaft ansteigen. Bei AgNO_3 und CaCl_2 z. B. steigt zwar die elektrische Leitfähigkeit am Schmelzpunkt sprunghaft an, das Molvolumen bleibt jedoch konstant, beim Schmelzen von AlCl_3 sinkt sogar die elektrische Leitfähigkeit, während das Molvolumen plötz-