

DK 666.1.031.2:66.042.875:620.193.4:666.763/.764:666.11.019.245:546.284-161.6

Der Oberbau des Glasschmelzofens als Quelle typischer Glasfehler

Von JACQUES DAUDANS, Paris, ARTUR KRINGS, Köln, und ANDRÉ SEVIN, Le Pontet (Frankreich)

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

Nach einer allgemeinen Betrachtung über die Herkunft von Glasfehlern werden die angewendeten Untersuchungsmethoden erwähnt. Die wichtigsten Korrosionserscheinungen im Oberbau und die daraus resultierenden Glasfehler werden diskutiert, um zeigen zu können, wie man bei der Ermittlung der Fehlerquellen vorgehen muß. An Hand von Beispielen wird dies näher erläutert. Zum Abschluß werden die Maßnahmen erörtert, die man treffen kann, um die Entstehung der Fehler zu vermeiden oder die Einschlüsse und Schlieren im Glas aufzulösen.

1. Allgemeine Betrachtung über den Ursprung von Einschlüssen und Schlieren

Der Ursprung von Einschlüssen, Knoten und Schlieren ist häufig im feuerfesten Material oberhalb des Glasspiegels zu suchen. Fehler dieser Art haben in der Regel ein charakteristisches Aussehen, so daß sie leicht von den Fehlern, die im Kontakt zwischen Glas und feuerfestem Material entstehen, unterschieden werden können.

Unterhalb der Badoberfläche entstehen meist Steinchen oder undurchsichtige Einschlüsse, die in ihrem Innern oft noch das unveränderte Feuerfestmaterial aufweisen, das von dünnen Zonen umgewandelten bzw. aufgelösten Materials umgeben ist. Der kristalline Bereich ist größer als der glasige. Diese Fehler entstehen dadurch, daß z. B. die durch Al_2O_3 und Na_2O umgewandelten Grenzschichten der Steine durch die Strömung des Glases erodiert oder daß einzelne Körner aus dem Verband herausgelöst werden. Störende Schlieren sind relativ selten.

Tropfen, Knoten, Würmer und Schlieren stammen in der Regel vom feuerfesten Material oberhalb des Glasspiegels. Sie können klar, mit oder ohne kristalline Einschlüsse oder undurchsichtig sein. Ihre Größe und Form ist charakteristisch für den Entstehungsort.

Der glasige oder Feldspatanteil ist wesentlich größer als der kristalline.

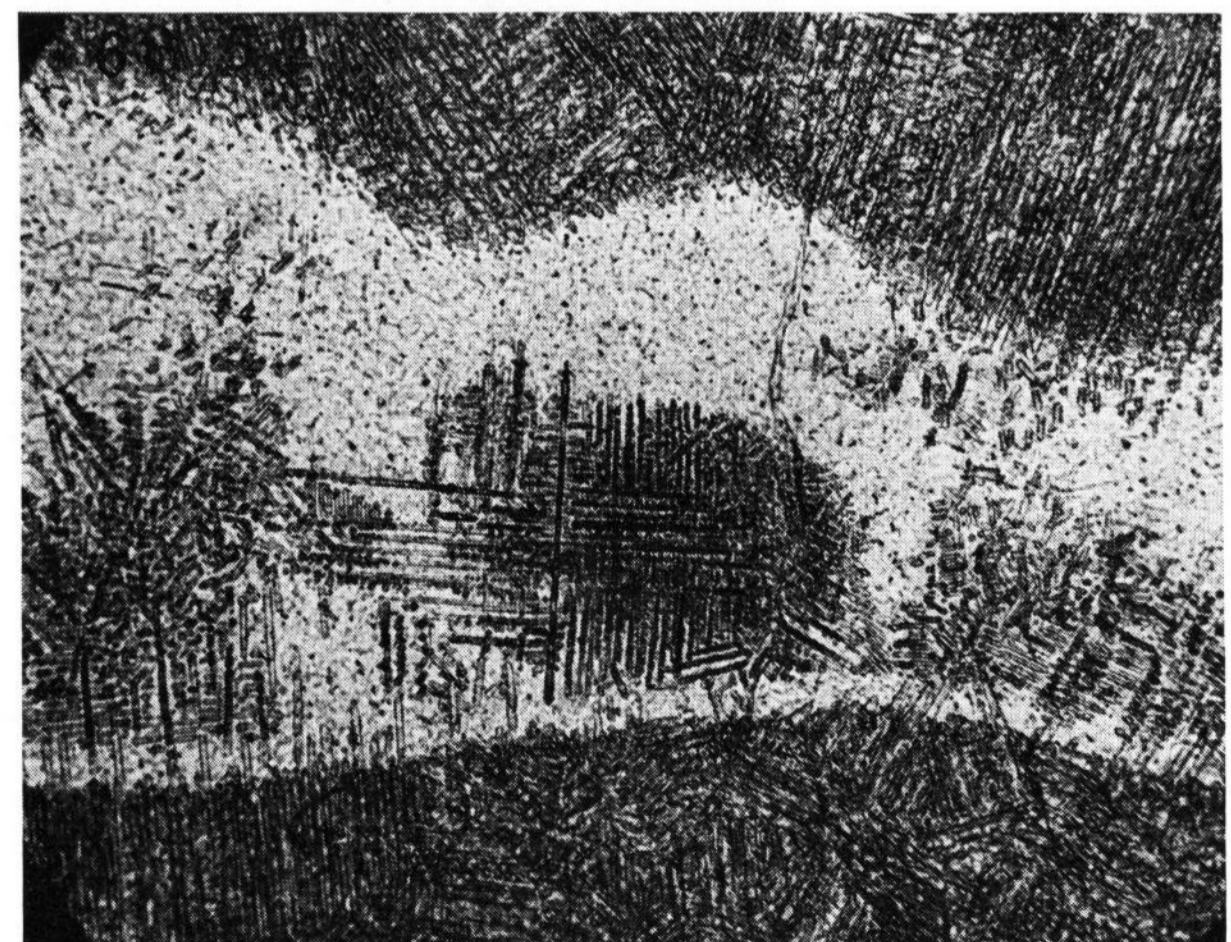
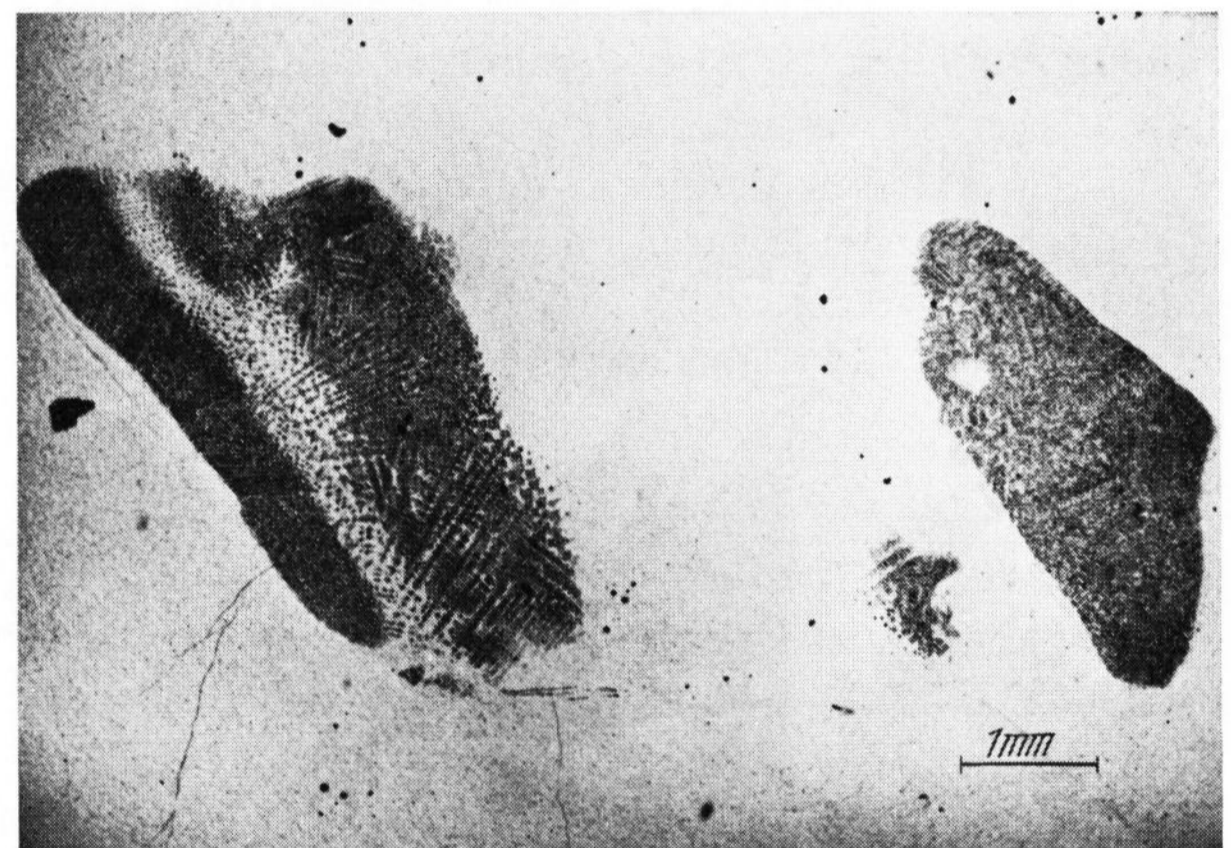
2. Bildung einer kieselsäurereichen Glasur als wichtigste Ursache für den Angriff auf das feuerfeste Material oberhalb des Glasspiegels

Durch Verstaubung des Gemenges und Verdampfung der Bestandteile des Glases bilden sich an der Oberfläche oder in den Fugen der feuerfesten Bauelemente oberhalb des Glasspiegels häufig Glasuren, die einen hohen Gehalt an Kieselsäure haben. Da sie oft Glasfehler verursachen, soll im folgenden ihre Entstehung und ihre Einwirkung auf die wichtigsten Baustoffe des Oberbaus behandelt werden.

2.1. Einwirkung auf Silikamaterial

Beim Silikamaterial kann sich eine kieselsäurereiche Glasur durch Kondensation von Alkalidämpfen in offe-

nen Fugen oder durch Ablagerung von Gemengestaub, wie Soda, Sand, Tonerde oder Feldspat, auf der Oberfläche bilden. Läuft diese Glasur direkt ins Glas, so wird sie im allgemeinen aufgelöst, so daß man sehr selten „Silikatropfen“ findet. Tropfen dieser Art können Cristobalit (Bild 1) und Tridymit enthalten.



Bilder 1 a und b. Kieselsäurereicher Tropfen mit Cristobalit, a) Übersicht, b) Ausschnittvergrößerung.

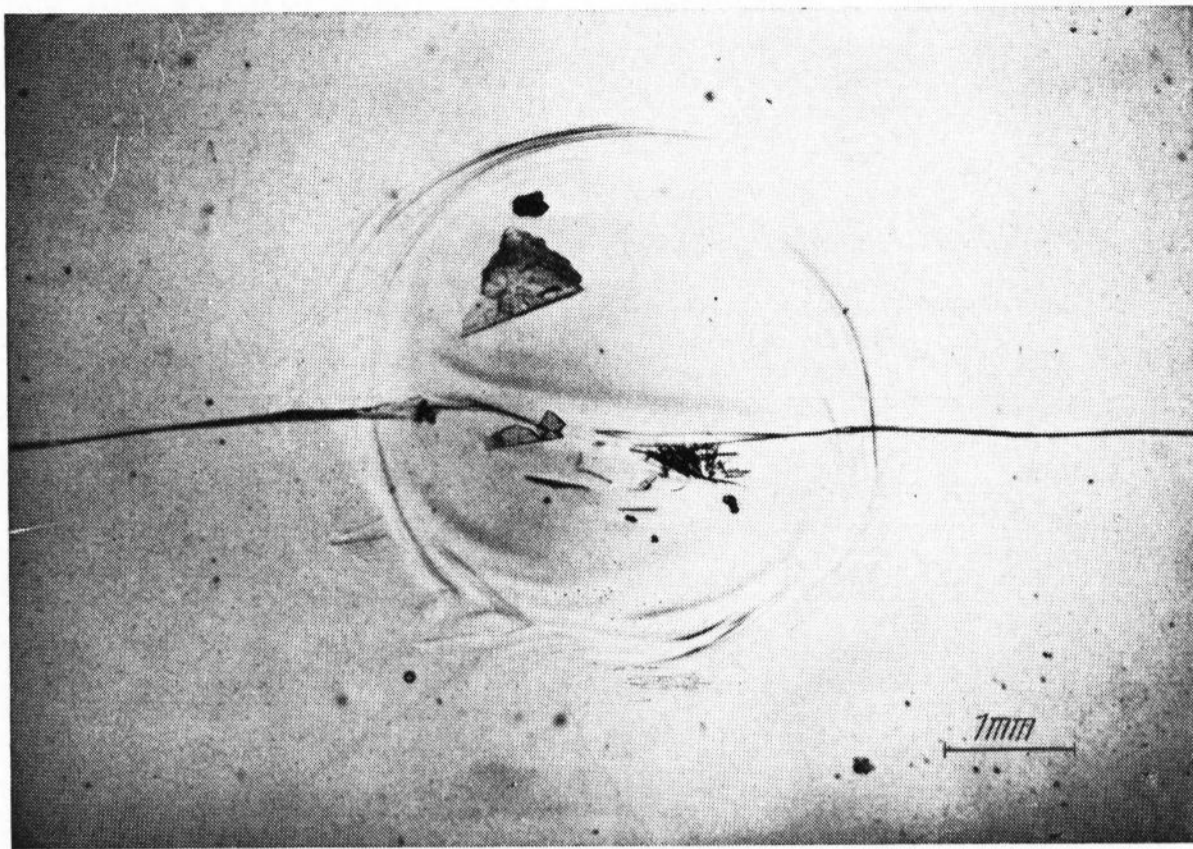


Bild 2. Tonerdehaltiger Tropfen mit Korund und sekundärem Mullit.



a)

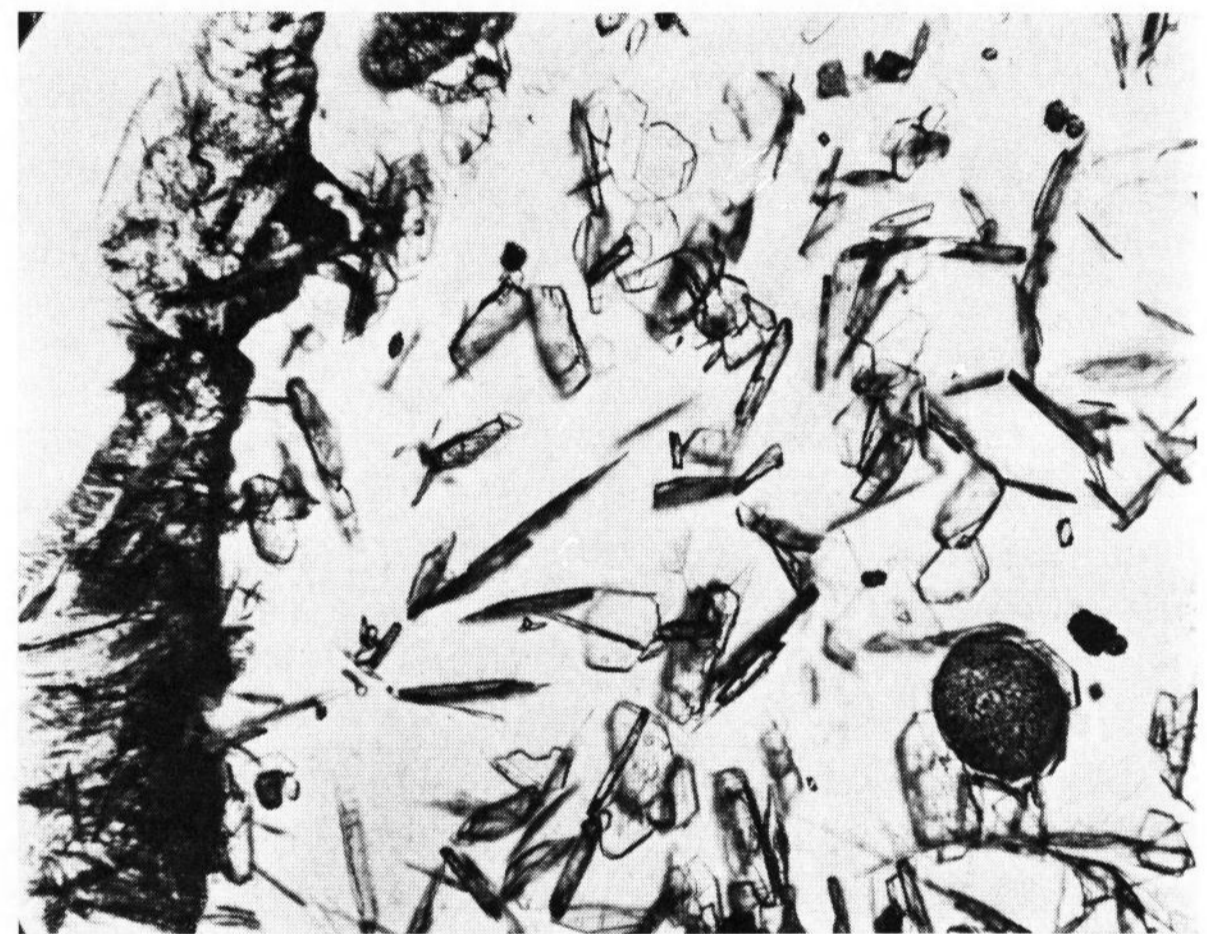
2.2. Einwirkung auf keramisch gebundene, mullitische feuerfeste Materialien, wie Schamotte oder Sillimanit

Eine Glasur, wie unter 2.1. beschrieben, kann über mullitische Baustoffe laufen, oder sie kann sich auf Grund der Ablagerungen von Gemengestaub auf der Oberfläche dieser Materialien bilden. Dabei tritt eine Anreicherung an Tonerde ein. Je größer der Gehalt an Tonerde, um so kleiner ist die Löslichkeit im normalen Glas. Tropft diese Glasur ins Glas, so findet man oft Einschlüsse, die sekundären Korund (Bilder 2 und 3) und Feldspatvertreter (Bild 4) enthalten. Sie lösen sich relativ langsam im Glas auf.

In den kälteren Bereichen des Oberbaus kann sich eine solche Glasur dadurch bilden, daß Alkalikondensat mit der im Material enthaltenen Kieselsäure reagiert. Man findet dann die gleichen Fehler wie oben beschrieben.

2.3. Einwirkung auf schmelzflüssig gegossene Zirkonoxid-Korund-Steine

Hinsichtlich des Ursprungs der Glasur gilt das gleiche wie in Abschnitt 2.2. beschrieben. Beim Angriff auf das



b)

Bilder 3a und b. Tonerdehaltiger Tropfen mit sekundärem Korund,

a) Übersicht, b) Ausschnittvergrößerung.

schmelzflüssig gegossene Material nimmt sie sowohl Tonerde als auch Zirkonoxid auf, wobei der Anteil an Tonerde höher ist, als es dem Verhältnis Tonerde zu



a)

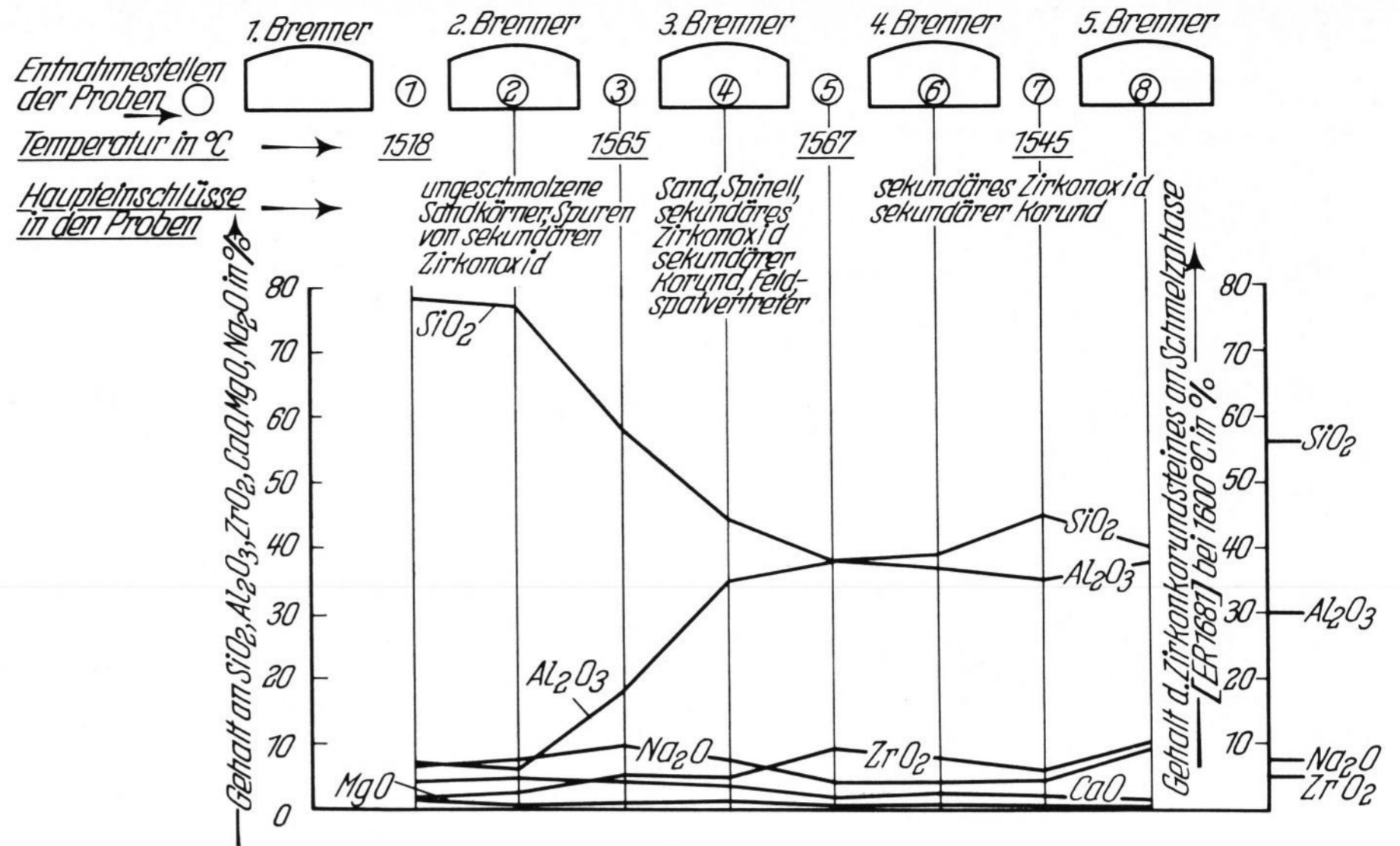


b)

Bilder 4a und b. Nephelinwurm,

a) Übersicht, b) Ausschnittvergrößerung.

Bild 5. Einwirkung von Gemengestaub und Kondensat auf ER 1681 in einer Flachglaswanne. Analyse der Tropfen, die unterhalb der Nasensteine an den Stellen 1 bis 8 entnommen wurden.



Zirkonoxid im Zirkonoxid-Korund-Stein entspricht. Die durch Verstaubung und Verdampfung verursachte Glasur hat eine für den Entstehungsort charakteristische Zusammensetzung. Um dies zu zeigen, wurden in einer querbeheizten Wanne an verschiedenen Stellen unterhalb der Nasensteine die auf diese Art entstandenen Tropfen gesammelt und analysiert. Die Brenner und die Seitenwände waren vollständig aus einem schmelzflüssig gegossenen Zirkonoxid-Korund-Stein aufgebaut; das Wannengewölbe war aus Silika. Die Ergebnisse sind Bild 5 zu entnehmen. Man kann deutlich den Einfluß der Temperatur, der Verstaubung und der Verdampfung erkennen.

Bis zum zweiten Brenner ist die Verstaubung normalerweise am größten. In diesem Bereich findet man eine sehr kieselsäurereiche Glasur, die relativ dünnflüssig und sehr aggressiv ist. Wegen der kurzen Einwirkungszeit auf das feuerfeste Material ist die Anreicherung an Tonerde und Zirkonoxid gering. Man findet in

der ablaufenden Glasur große Mengen ungeschmolzenen Sandes und etwas sekundäres Zirkonoxid.

Zum dritten Brenner hin nimmt die Verstaubung merklich ab. In der sich bildenden Glasur steigt der Gehalt an Tonerde fast bis zur Sättigung an. In den Tropfen findet man noch geringe Mengen an ungeschmolzenem Sand, Spinelle, sekundäres Zirkonoxid und sekundären Korund sowie Feldspatvertreter.

Hinter dem heißen Punkt des Ofens bildet sich die Glasur fast nur noch durch Einwirkung von Dämpfen. Wegen der langen Einwirkungszeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern ein, so daß die Zusammensetzung der Glasur sehr der Zusammensetzung der Schmelzphase im Zirkonoxid-Korund-Stein bei 1600 °C ähnelt (Bild 5). Der Hauptunterschied besteht darin, daß die Schmelzphase praktisch kein MgO und CaO enthält. In der Glasur findet man sekundäres Zirkonoxid und sekundären Korund.



Bild 6. Tonerdehaltiger Tropfen mit sekundären Zirkonoxidkristallen im Innern, umgeben von Nephelinkristallen.



Bild 7. Tonerdehaltiger Tropfen mit sekundärem Zirkonoxid.

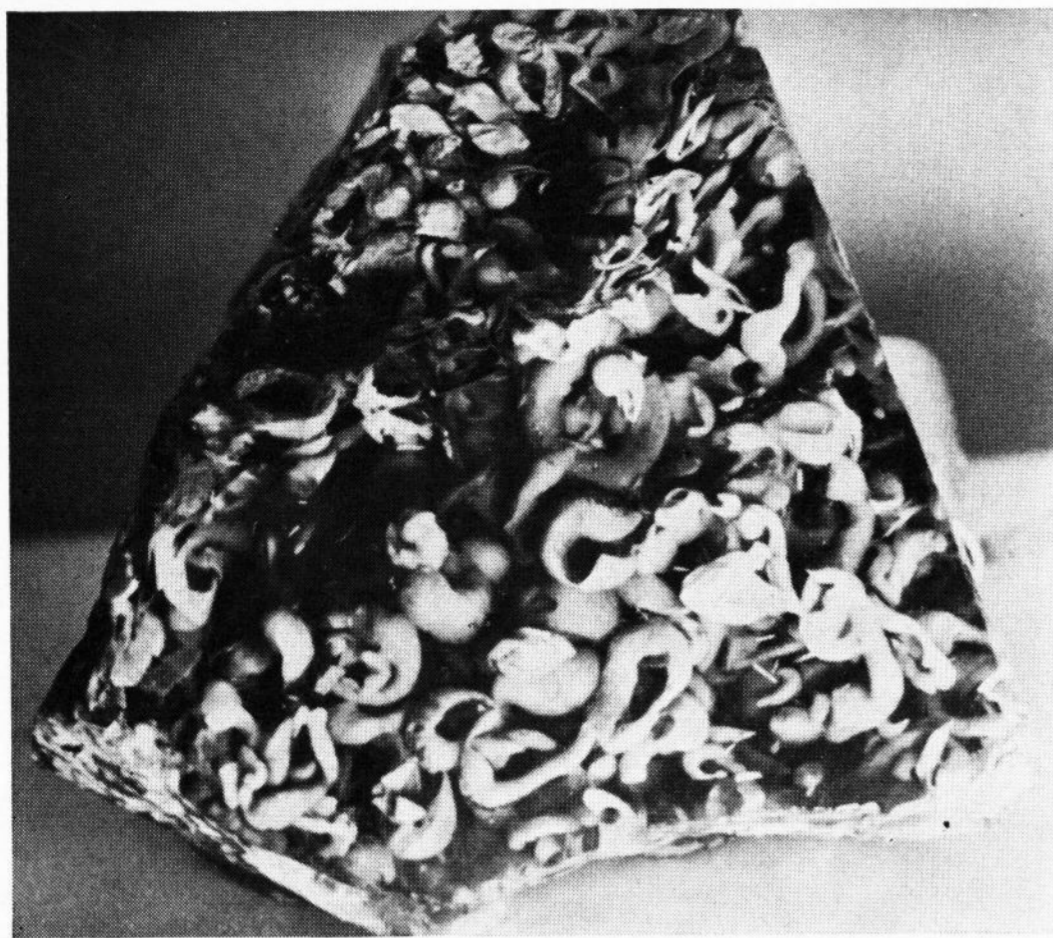


Bild 8. Ansammlung von Nephelinwürmern im Bodenglas.

Gelangen Tropfen dieser Glasur ins Glas, so findet man entsprechend dem Weg, den sie zurücklegen, und entsprechend der Temperaturkurve, die sie durchlaufen, häufig Einschlüsse aus Nephelin mit sekundärem Zirkonoxid (Bild 6) oder auch nur sekundäres Zirkonoxid (Bild 7), das von tonerdehaltigem Glas umgeben ist.

2.4. Aufeinanderfolgende Einwirkung auf ein keramisch gebundenes, mullitisches Feuerfestmaterial und einen schmelzflüssig gegossenen Zirkonoxid-Korund-Stein

Läuft eine Glasur, die sich im Kontakt mit einem keramisch gebundenen, mullitischen Stein schon an Tonerde angereichert hat, anschließend über einen Zirkonoxid-Korund-Stein, so steigt der Al_2O_3 -Gehalt fast immer bis zur Sättigung. Fehler, die auf diese Art entstehen, sind immer gefährlich, weil sie sich nur schwer im normalen Glas auflösen. Sie enthalten fast immer sekundäres Zirkonoxid.

2.5. Einwirkung auf einen schmelzflüssig gegossenen β -Tonerde-Stein

Sind diese Steine in einem Bereich eingebaut, wo sich eine kieselsäurehaltige Glasur bilden kann, so nimmt diese die in der β -Tonerde enthaltenen Alkalien auf. Dies hat eine Umwandlung in α -Tonerde zur Folge, die mit einer erheblichen Volumenverminderung verbunden ist. Die Steine werden stark angegriffen. Bei den daraus resultierenden Glasfehlern handelt es sich häufiger um ausgespülte Korundkörner als um Tropfen, die durch die Glasur verursacht wurden.

3. Untersuchungsmethoden

Um eindeutige Rückschlüsse auf die Fehlerquelle ziehen zu können, ist es wichtig, daß eine genügend große Anzahl an Einschlüssen zur Verfügung steht und daß beim Sammeln keine Auswahl getroffen wird.

Zunächst werden die Fehler mit dem Binokular in Gruppen eingeteilt. Dabei ist es in der Regel möglich, schon einen Teil der kristallinen Einschlüsse zu bestimmen.

Die Identifizierung der übrigen Steinchen und opaken Einschlüsse erfolgt nach der klassischen Methode, indem man Dünnschliffe anfertigt und diese mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Dabei wird der

Morphologie der Einschlüsse besondere Beachtung geschenkt, denn gerade die Dünnschliffmethode gestattet es, die verschiedenen Stadien der Transformation oder der Auflösung, vom Kern der Einschlüsse ausgehend, bis zum umgebenden Glas zu erkennen.

Die glasigen Einschlüsse ohne Kristalle, wie Schlieren, Knoten, Rampen und Tropfen, werden fast ausschließlich mit der Mikrosonde untersucht.

4. Ermittlung der Fehlerquelle

Die Einschlüsse vom Oberbau sind im allgemeinen stark umgewandelt, so daß es meist unmöglich ist, eine direkte Verbindung zwischen Fehler und Feuerfestmaterial zu finden. Ausgehend von den möglichen Fehlerquellen, muß man alle Umwandlungen, Rekristallisationen und Auflösungserscheinungen der in Frage kommenden Feuerfestmaterialien in Betracht ziehen. Außerdem ist es von großer Bedeutung, sämtliche Einzelheiten hinsichtlich Konstruktion und Wannenföhrung zu kennen. Eine besondere Hilfe bei der Suche nach dem Entstehungsort stellen die Elemente TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 und ZrO_2 dar. Ihr Anteil bzw. ihr Verhältnis zu den Werten für das normale Glas geben häufig den entscheidenden Hinweis.

An Hand einiger Beispiele soll gezeigt werden, welche Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Fehlerquellen auftreten können.

4.1. Abschlußsteine aus Sillimanit als Fehlerquelle in einer querbeheizten Braunglaswanne

In dieser Wanne verursachten Einschlüsse während der ersten 3 Monate nach Inbetriebnahme etwa 50% Produktionsausfall. Es handelte sich im wesentlichen um Nephelintropfen mit sekundärem Zirkonoxid (Bild 6). Einige enthielten kieselsäurehaltige Zonen, in anderen fand man Cristobalit.

Die wahrscheinlichste Hypothese war, daß Glasur, die sich auf dem Silikamaterial gebildet hatte und über Zac-Steine ins Glas abließ, diese Fehler verursachte. Bei einer Überprüfung des in Betrieb befindlichen Ofens konnte dies aber nicht bestätigt werden.

Da man die Fehlerquelle nicht ermitteln konnte, hat man versucht, die Einschlüsse aufzulösen. Es ist bekannt, daß die Nephelintropfen, die auf den Boden absinken (Bild 8) und von dort aus in die Entnahmeströmung gelangen, besonders gefährlich sind, weil die Temperatur dort zu niedrig ist, um sie aufzulösen. Deshalb wurde der Farbton des Glases etwas heller eingestellt. Die Bodentemperatur stieg an, und die Fehler verschwanden.

Nach der Wannelöschung stellte man fest, daß man zur Abdichtung der Fuge zwischen Bassin und Oberbau Sillimanitsteine auf die Palisaden aus Zac aufgelegt hatte, derart, daß diese vor den Nasensteinen aus Zac lagen. Diese Sillimanitsteine waren fast vollkommen verschwunden. Mehr als 1000 kg Sillimanit waren ins Glas gelaufen. Auf Grund dieses Befundes konnten die Fehler dadurch erklärt werden, daß sich durch Verstaubung Sand auf die Abschlußsteine abgelagert hatte. Dieser hatte an der Oberfläche eine Glasur gebildet, die beim Abfließen über die Palisaden aus Zac 1681 Zirkonoxid aufgenommen hatte, das in den Tropfen wieder kristallisierte.

Erschwerend bei der Festlegung der Fehlerquelle war in diesem Falle, daß man in den Tropfen keine Spur von Quarz fand, d. h. der Sand war vollkommen umgewandelt worden. Weiterhin hatte der Sillimanitstein keinerlei Spuren von Mullitkörnern oder sekundärem Korund zurückgelassen. In einem solchen Fall ist es notwendig, eine große Anzahl von Fehlern zu untersuchen, weil damit die Wahrscheinlichkeit steigt, die oben erwähnten, für die Fehlerquelle typischen Einschlüsse zu finden.

4.2. Schamotteplatten als Fehlerquelle in einer Flachglaswanne

Nach einer gewissen Laufzeit der Wanne wurde die Produktion durch braune Knoten mit einer Länge von 3 bis 5 mm, ohne Einschlüsse, empfindlich gestört. Die Ergebnisse einer Analyse mit der Mikrosonde sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das Aussehen und der Gehalt an Vanadiumoxid zeigten eindeutig, daß die Fehler vom Oberbau kamen. Für die Bestimmung des Entstehungsortes war der Gehalt an Titanoxid von entscheidender Bedeutung. Keramisch gebundene, tonerdehaltige Materialien können einen so hohen Gehalt an TiO_2 haben. Nach Überprüfung aller im Oberbau eingebauter Feuerfestmaterialien fand man, daß die Platten, die den Abschäumvorgang der Schmelzwanne oberhalb des Glasspiegels abschlossen, 1,6% TiO_2 enthielten. Eine Erhöhung der Schmelzleistung und der damit verbundene Temperaturanstieg in diesem Bereich hatten das Abfließen einer tonerdehaltigen Glasur, die sich auf den Platten gebildet hatte, begünstigt. Diese Glasur lief über die oberen Bereiche der Seitenwände des Schmelzbeckens aus Zac 1681 ins Glas. Nachdem die Schamottesteine durch Quarzglasplatten ersetzt worden waren, verschwand der Fehler. An diesem Beispiel ist deutlich zu erkennen, wie wichtig die Berücksichtigung der Verunreinigungen ist.

5. Vermeidung der Fehler

Man sollte die Fehler in zwei Gruppen einteilen: 1. Fehler, die bei gegebenen Qualitätsanforderungen in einer bestimmten Größe und Anzahl zugelassen werden können, 2. Fehler, die zufällig in großer Anzahl über eine gewisse Periode auftreten und die Produktion erheblich stören.

Es ist offensichtlich, daß die ersteren mehr und mehr reduziert werden müssen, je höher die Qualitätsanforde-

Tabelle 1. Analyse von braunen Knoten mit der Mikrosonde

Bestandteil	normales Glas in Gew.-%	Knoten in Gew.-%
Al_2O_3	0,5	20
ZrO_2	—	1
V_2O_5	—	0,7
TiO_2	—	1,2
Fe_2O_3	0,09	2

rungen werden. Fehler dieser Art sind meist durch vom Oberbau abtropfende Glasur bedingt, die durch Verstaubung des Gemenges und Reaktion der Ablagerungen mit dem Feuerfestmaterial entsteht. Haben die Tropfen nicht genügend Zeit, sich aufzulösen, weil z. B. die Temperaturverteilung in der Wanne ungünstig ist, so treten sie als Fehler in Erscheinung.

Um diese Fehlerart zu vermeiden, kann man die Verstaubung verringern, indem man die Richtung, die Form und die Lage der Flamme in Relation zur Badoberfläche verändert. Man kann aber auch den Feuchtigkeitsgehalt des Gemenges und die Einlegeart modifizieren.

Wenn trotzdem Abtropfungen nicht zu vermeiden sind, muß man den Einschlüssen Zeit geben, sich aufzulösen, indem man ihre Aufenthaltsdauer im Ofen verlängert. Hierzu stehen verschiedene Mittel zur Verfügung, wie z. B. Einsatz von elektrischer Zusatzbeheizung und Einblasen von Luft oder Veränderung der Temperaturverteilung in der Wannenlängsachse oder konstruktive Maßnahmen. Damit erzielt man gleichzeitig eine bessere Homogenität des Glases.

Die zweite Fehlerquelle ist wegen des damit verbundenen Produktionsausfalls wesentlich gefährlicher. Hat man die Ursache und die Fehlerquelle ermittelt, so kann man entweder direkt darauf einwirken, indem man z. B. das Feuerfestmaterial austauscht oder indem man — wie bei der ersten Fehlergruppe — versucht, die Auflösung zu verbessern. Dieser Weg muß immer dann beschritten werden, wenn es nicht gelingt, die genaue Ursache zu klären.

6. Zusammenfassung

Mit den obigen Ausführungen sollte gezeigt werden, welche Faktoren zur Bestimmung der Glasfehler vom Oberbau und zur Ermittlung ihres Ursprungs wichtig sind, und was man tun kann, um diese Fehler zu vermeiden.

7. Literatur

- [1] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Eine pathologische Technologie des Werkstoffes Glas. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 262.]
- [2] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Die Glasschmelze mikroskopisch gesehen. Frankfurt (Main): Verl. d. Dt. Glastechn. Ges. 1951.
- [3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Habitus und Indikation zirkonoxidhaltiger Einschlüsse im Glas. Sprechsaal 93 (1960) S. 383—388. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 331.]
- [4] TAYLOR, H. E. und HILL, D. K.: The identification of stones in glass by physical methods. Sheffield: Glass Delegacy of the University of Sheffield 1952. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 221.]
- [5] JOHNSON, D. M.: Preparation and identification of glass stones. Louisville: Corhart 1962. [Ref. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 202.]
- [6] MAC GOVERN, D.: The formation of nepheline and glassy inclusions in a dark green glass. Vortrag auf dem Symposium of Refractory Materials for Glass Melting Furnaces, veranstaltet von Pilkington Brothers Ltd., Oktober 1964.
- [7] SEVIN, A. und DAUDANS, J.: An attempt to trace the origin of crystalline inclusions in glass. Glass Technol. 8 (1967) S. 103—107. [Ref. Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 461.] (50380)