

DK 666.1.031.2: 66.042.886.4: 666.762.34: 666.762.4: 666.762.36: 620.193.4

Korrosionsverhalten feuerfester Steine in den mittleren Lagen von Regeneratoren ölbefeuertter Flachglaswannen – Eine Pilotstudie

Von Dieter Küstner, Erlangen; Franz Gebhardt, Aachen; Gerald Routschka; Aleksander Majdič, Bonn, und Walter Zednicek, Radenthein (Österreich)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Heribert J. Oel zum 60. Geburtstag gewidmet

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, dem Zentrallabor der Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen, dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, und der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG, Radenthein (Österreich))

(Eingegangen am 18. Januar 1985)

In einem praxisnahen Verschlackungstest wurden vier feuerfeste Steinsorten, deren Hauptbestandteile Forsterit, Chromit und Periklas, Picrochromit und Magnesium-Aluminiumspinnell waren, auf ihre Eignung für die mittleren Lagen der Regeneratoren von ölbefeuerten Kalk-Natronglaswannen untersucht. Dazu wurde aus 65 Steinen eine fünfflagige, liegende Teilgitterung errichtet und diese mit einem Gemisch aus NaHSO_4 , Na_3VO_4 und SO_2 beaufschlagt. Die korrosiven Stoffe wurden dabei direkt der

Erdgasbrennerflamme zugesetzt. Ziel des Verschlackungsversuches war es, neue Anhaltspunkte bezüglich des Mineralphasenbestands und Gefügebau eines feuerfesten Steines mit verbesserten thermomechanischen und -chemischen Eigenschaften für diesen Gitterbereich zu erhalten. Die verschlackten Steine wurden chemisch, physikalisch und mineralogisch untersucht, um die steinspezifisch abgelaufenen Korrosionsreaktionen klären zu können.

Corrosion of refractory blocks in the middle regions of the regenerators of oil fired flat glass tanks – A pilot study

Four types of refractory with forsterite, chromite and periclase, picrochromite and magnesium-aluminium spinel as major phases were tested by a slagging test representing operating conditions to determine their suitability for the middle regions of the regenerators of oil fired tanks melting soda-lime-silica glass. A five layered regenerator section was constructed using 65 bricks and subjected to slagging by a mixture of NaHSO_4 , Na_3VO_4 and

SO_2 which was added directly to the natural gas flame. The purpose of the experiment was to obtain new information besides mineral constitution and microstructure in seeking to produce a refractory with improved thermo-mechanical and chemical properties for use in this region of the regenerator. The slagged refractories were investigated chemically, physically and mineralogically to clarify the slagging corrosion reactions specific to the refractories.

Résistance à la corrosion de briques réfractaires situées dans la partie médiane de régénérateurs de fours à bassin de verre plat chauffés au mazout – Etude pilote

Au moyen d'un test de corrosion proche des conditions réelles, on étudie l'aptitude de quatre types de briques réfractaires – dont les principaux composants sont la forstérite, la chromite et le périclase, la picrochromite et le spinelle aluminomagnésien – à être disposées dans la partie médiane des régénérateurs de bassins de fusion de verre sodocalcique chauffés au mazout. On construit dans ce but un empilage en cinq couches constituées de 65 blocs que l'on soumet à une attaque d'un mélange de NaHSO_4 , Na_3VO_4

et SO_2 . Les substances corrosives sont ajoutées en outre directement à la flamme du brûleur à gaz. Le but de cet essai est d'obtenir de nouvelles données sur la composition minéralogique et la texture d'une brique réfractaire aux propriétés thermomécaniques et thermochimiques améliorées pour cette zone d'empilage. On procède à l'étude chimique, physique et minéralogique de ces briques corrodées pour pouvoir clarifier les réactions de corrosion spécifiques aux réfractaires qui ont eu lieu.

1. Einleitung

Die Feuerfestmaterialien in den Regenerativkammern ölbefeuertter Glasschmelzanlagen sind bekannterweise einer erheblichen thermochemischen und -mechanischen Belastung ausgesetzt. Diese hat im Verlauf der letzten Jahrzehnte auf Grund der kontinuierlich gesteigerten Schmelzleistung der Wannens stark zugenommen. Die deutlich unterschiedlichen physikochemischen Bedingungen innerhalb der Regenerativkammern infolge des Temperaturgradienten über die Kammerhöhe ließen eine stratigrafische Gliederung der Gitterungen in drei Hauptbereiche als gerechtfertigt erscheinen, für die jeweils lagen-spezifische Beanspruchungsarten des Feuerfestmaterials kennzeichnend sind.

Die chemische Korrosion der Gittersteine im oberen Lagenbereich durch die Gemengeverstaubung und den Angriff von V_2O_5 sowie gefügebewerbende Prozesse, z. B. Sammel- und Rekristallisation, mit starkem Kornwachstum führten früher zu einer relativ raschen Änderung der thermomechanischen Eigenschaften der Steine und damit zu einer schnellen Materialermüdung. Durch die Entwicklung von hochgebrannten, eisenarmen Magnesit- bzw. Magnesitchromsteinen [1 bis 3] konnte diesen gefügeschwächenden Prozessen zufriedenstellend entgegengetreten und die Standzeiten dieses Gitterbereichs erheblich verbessert werden.

Damit verlagert sich die Problematik der Regenerativkammern verstärkt auf den mittleren Kam-

merbereich. Das Feuerfestmaterial ist hier einem kombiniert sauren (SO_3) und basischen (Na_2O) Angriff ausgesetzt, weiterhin einer hohen Temperaturwechselbeanspruchung und einer Auflast durch darüberliegende Gittersteine. Hinzu kommt der chemische Angriff durch flüssige Schlacken (Erdalkalivanadate), die von den oberen Gitterbereichen abfließen können. Thermodynamisch gesehen befinden sich die Steine im Bildungs- und Zerfallsbereich der Erdalkalisulfate [3], so daß während des Heiß- und Kaltblasens eine erhebliche Beanspruchung des Steingefüges durch Aufschmelz- und Kristallisationsvorgänge im Porenraum vorliegt. Über weitere mögliche gefügezerstörende Prozesse gibt [4] einen umfassenden Überblick.

Die in der Vergangenheit im mittleren Lagenbereich bevorzugt eingesetzten tonerdereichen Steine wurden durch das sogenannte Alkaliburstring rasch zerstört. Forsteritsteine [5], die sich wegen ihrer chemischen Zusammensetzung für den Einsatz anbieten, konnten bislang nicht in allen Fällen die Probleme in diesem Lagenbereich zufriedenstellend lösen.

Nachdem in neuerer Zeit ein Testaggregat für einen praxisnahen Verschlackungstest (GGFT = Glasgitterfunktionstest) zur Verfügung steht [6], war die Gelegenheit gegeben, verschiedene Steinsorten auf ihre Eignung für den mittleren Kammerbereich einer ölbefeuerten Flachglaswanne im Rahmen eines Kurzzeittests zu untersuchen. Das Ziel war, auf diese

Weise Mineralphasen mit optimaler Stabilität gegenüber einem kombiniert sauren und alkalischen Angriff zu ermitteln sowie Hinweise auf einen geeigneten Gefügebau von Gittersteinen zu erlangen.

2. Experimenteller Teil

Für den Verschlackungstest wurden folgende vier Steinsorten ausgewählt: ein Forsterit-, ein Chrommagnetit-, ein Picrochromit- und ein Magnesiumaluminatpinellstein (im folgenden kurz MA-Spinellstein genannt). Die physikalischen und chemischen Kennwerte der Steine sind in Tabelle 1 angegeben.

Gründe für die Auswahl dieser vier Steinsorten lagen einmal in der chemischen Beständigkeit der Spinelle (Picrochromit, Chromit und MgAl_2O_4). Im Fall des Chrommagnetitsteins sollte weiterhin getestet werden, wieviel freier Periklas im Stein bei einem SO_3 -Angriff vertretbar ist. Der Forsteritstein wurde aus bereits erwähnten chemischen Überlegungen in den Test miteinbezogen. Außerdem liegen bei diesem Stein Praxiserfahrungen vor, so daß durch das Verhalten dieser Steinsorte eine Bewertungsgrundlage für die Praxisbezogenheit dieses Tests gegeben war.

Aus 65 Steinen (Normalsteinformate) wurde eine liegende, fünfflagige Teilgitterung (Bild 1) aufgebaut und die vier Steinsorten nach statistischen Gesichts-

Tabelle 1. Prüfdaten (Herstellerangaben) der vier im Verschlackungstest untersuchten Steinsorten

	Forsteritstein	Chrommagnetitstein	Picrochromitstein	MA-Spinellstein
Rohdichte in g/cm^3	2,69	3,18	3,80	2,91
offene Porosität in %	18,6	22,7	16,1	18,7
Kaltdruckfestigkeit in N/mm^2	37,3	48,2	30,8	88,5
Heißbiegefestigkeit in N/mm^2				
bei 1260 °C	11,1	6,8	2,5	9,8
bei 1480 °C	5,0	1,2	1,5	2,4
Temperaturwechselbeständigkeit (Luftabschreckungen)	n.b.	21	14	18
<u>Zusammensetzung (Massengehalt in %)</u>				
SiO_2	32,36	2,48	0,48	0,22
Fe_2O_3	6,37	16,14	2,23	1,16
Al_2O_3	5,61	8,80	0,98	68,50
Mn_3O_4	0,12	—	—	0,02
Cr_2O_3	0,74	44,09	78,93	0,29
CaO	0,76	0,45	0,50	0,28
MgO	54,15	28,04	16,88	29,53

Hinweise zur Herstellung der Steine

Forsteritstein:	gebrannter Stein, hergestellt aus Olivin mit MgO - und Al_2O_3 -Zusatz
Chrommagnetitstein:	gebrannter Stein, hergestellt aus Simultansinter mit etwa 5 bis 10 % freiem Periklas, forsteritische Bindephe
Picrochromitstein:	gebrannter Stein, hergestellt aus geschmolzenem Picrochromit, Bindephe: CaSiO_3
MA-Spinellstein:	gebrannter Stein aus geschmolzenem Magnesium-Aluminatpinell mit niedrigem Fe_2O_3 -Gehalt

Erläuterung: n.b. = nicht bestimmt.

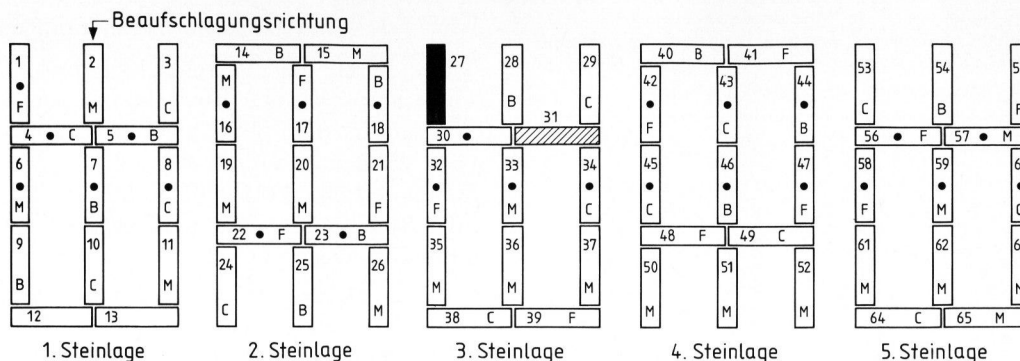


Bild 1. Schematischer Aufbau der Versuchsgitterung im Verschlackungstest (GGFT). F: Forsteritstein, C: Chrommagnesitstein, B: Picrochromitstein, M: MA-Spinellstein.

punkten über die Gitterpositionen verteilt. Die korrosiven Stoffe wurden direkt der Erdgasbrennerflamme zugesetzt. Die Mengen sind neben den anderen Versuchsdaten in Tabelle 2 angegeben. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem PtRh/Pt-Thermoelement, dessen heiße Lötstelle sich in der Mitte des Steins Nr. 27 befand. Abgasanalysen während des Verschlackungstests ergaben, daß etwa 50 % des eingeblasenen SO₂ zu SO₃ oxidiert waren. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, daß die Entnahmestelle für die Rauchgasanalyse bei niedrigerer Temperatur lag, als es den jeweiligen Verhältnissen in dem Testaggregat entsprach. Damit war prinzipiell eine Verschiebung des SO₃/SO₂/O₂-Gleichgewichts zur SO₃-Seite hin gegeben. Trotzdem kann von einer stärkeren SO₃-Beanspruchung der Steine im Test als in der Praxis üblich ausgegangen werden. Die Versuchsdauer wurde durch das erste erkennbare Auftreten von Zerstörung an einer der vier Steinsorten vorgegeben.

3. Versuchsergebnisse

Als Bewertungskriterien für den Verschlackungsgrad der Steine wurden ihre makroskopischen, chemischen, physikalischen und mineralogischen Veränderungen herangezogen.

3.1. Makroskopische Veränderungen

In Abhängigkeit von der Position in der Versuchsgitterung wiesen die Steine von einer praktisch unbeschädigten Oberfläche bis zum völligen, würfelförmigen Zerfall sämtliche Übergangsstufen auf. Innerhalb einer Lage waren die als Prallwand benutzten Steine sowie die mittleren Steine deutlich stärker beansprucht als der Rest der Steine. Makroskopisch zeigte der Picrochromitstein die höchste Verschleißresistenz; hier war bevorzugt eine Ribbildung um das Grobkorn (bis zu 15 mm Korngröße) herum im Gefügeverband zu beobachten.

Bei den MA-Spinell- und den Forsteritsteinen traten deutlich stärkere Verschleißerscheinungen auf, das Verhalten beider Steinsorten konnte als ähnlich beurteilt werden. Charakteristisch für den Forsteritstein waren Netzzrisse an der Oberfläche. Der stärkste Verschleiß in Form eines vollständigen Zerfalls wurde bei einem Chrommagnesitstein (Nr. 43) festgestellt. In anderen Gitterpositionen verhielt sich diese Steinsorte jedoch äquivalent den Forsterit- und MA-Spinellsteinen.

3.2. Chemische Veränderungen

Das Ausmaß der Infiltration der verschlackten Steine mit den korrosiven Stoffen wurde durch

Tabelle 2. Versuchsdaten des durchgeführten Verschlackungstests

eingesetzte korrosive Stoffe:	
NaHSO ₄ (als 40%ige wäßrige Lösung):	26,4 kg/m ² Heizfläche ¹⁾
Na ₃ VO ₄ (als 40%ige wäßrige Lösung):	2,2 kg/m ² Heizfläche ¹⁾
SO ₂ :	199,4 kg/m ² Heizfläche ¹⁾
beaufschlagte Steinoberfläche:	3 m ²
Temperaturzyklus:	685 bis 1080 °C (Mittelwert)
erreichte Grenzwerte beim Aufheizen:	980 bis 1120 °C
erreichte Grenzwerte beim Abkühlen:	650 bis 730 °C
Anzahl der Zyklen:	105
Umsteuerintervall:	30 min
Versuchsdauer:	8 d

¹⁾ Diesen Angaben liegen Berechnungen für eine ölbefeuerte (1,5 % S und 50 ppm V) Flachglaswanne mit einer Tagesleistung von 600 t Glas bei einem Gittervolumen von 1400,5 m³, einer freien Steinoberfläche von 6014 m² und einer Abgasmenge von 100 000 m³/h zugrunde. Die daraus resultierende Menge an korrosiven Stoffen für ein Jahr Laufzeit wurde während des Verschlackungstests innerhalb von 8 d eingesetzt. Im Fall von SO₂ konnte aus technischen Gründen der berechnete Sollwert von 287,2 kg/m² Heizfläche nicht verwirklicht werden.

Tabelle 3. Gehalt an den im Verschlackungstest eingesetzten korrosiven Stoffen Na_2O , SO_3 und V_2O_5 (Massengehalt in %) in ungebrauchten und verschlackten Steinen

Steinsorte und Stein Nr.	Na_2O	SO_3	V_2O_5
Forsterit			
unverschlackt	0,17	0	0,1
1 A	3,17	7,62	0,94
1 K	3,26	5,60	0,31
17 A	1,63	3,30	0,20
17 K	0,63	2,40	0,05
32 A	0,13	0,80	0,02
32 K	0,02	0,30	0
42 A	4,87	6,26	0,91
42 K	3,82	5,25	0,69
47 A	2,82	3,40	0,36
47 K	1,15	1,90	0,08
56 A	3,16	5,78	0,46
56 K	2,74	4,37	0,30
58 A	0,70	3,16	0,02
58 K	0,57	1,67	0,02
Chrommagnetit			
unverschlackt	0	0,1	0,14
8 A	0,70	3,43	0,05
8 K	0,74	1,20	0
34 A	0,31	1,79	0,12
34 K	0	0,31	0,12
45 A	0,21	2,92	0,14
45 K	0,56	1,58	0,14
60 A	0,21	2,49	0,03
60 K	0,16	0,70	0,02
Picrochromit			
unverschlackt	0	0,05	0,16
18 A	3,28	4,02	0,51
18 K	1,10	1,74	0,49
46 A	1,31	1,96	0,32
46 K	0,36	1,30	0,22
MA-Spinell			
unverschlackt	0,02	0	0
6 A	3,70	6,00	0,54
6 K	2,64	4,95	0,15
33 A	0,41	1,50	0,03
33 K	0,08	0,16	0
57 A	4,62	5,78	0,80
57 K	0,80	4,40	0,40

Erläuterungen: A = Probe vom Steinrand, K = Probe vom Steinkern.

chemische Zonenanalysen untersucht. Dazu wurden jeweils aus der Randpartie und dem Steinkern entsprechende Proben entnommen. Die korrosiven Stoffe waren grundsätzlich in den Randbereichen angereichert. SO_3 - und Na_2O -Gehalte bis zu Massengehalten von 7,6 bzw. 4,87 % (Tabelle 3) wiesen darauf hin, daß die Gittersteine während der relativ kurzen Verschlackungszeit Mengen an korrosiven Stoffen aufgenommen hatten, die durchwegs mit jenen vergleichbar sind, die von Gittersteinen in den Regenerativkammern nach mehrjährigem Einsatz erreicht werden. In fast allen Fällen lag bei den Proben aus dem Test ein SO_3 -Überschuß in Relation zu Na_2O vor, so daß neben Na_2SO_4 auch andere Sulfate bzw. Sulfatmischkristalle zu erwarten waren.

3.3. Physikalische Veränderungen

Die durch den Verschlackungsprozeß und die Temperaturwechselbeanspruchung verursachten Änderungen in den physikalischen Kennwerten der Steine wurden durch die Messung folgender Eigenschaften erfaßt: *E*-Modul, Rohdichte, Druckfließ- und -erweichungsverhalten, Kaltbiegefestigkeit und Heißspaltzugfestigkeit.

Diese Messungen wurden mit Ausnahme der Heißspaltzugfestigkeit an Steinen (Nr. 25, 32, 33, 34, 44, 58, 59 und 60 in Bild 1) durchgeführt, die an der Oberfläche keine sichtbare Rißbildung aufwiesen. Die Kaltbiegefestigkeit wurde am ganzen flachgelegten Stein ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 angegeben. Außer beim Picrochromitstein (Nr. 25) wurde bei den verschlackten Proben als Folge der Sulfatinfiltration eine Zunahme der Rohdichte festgestellt. Die Füllung des Porenraums bzw. während des Tests entstandener Mikrorisse mit Sulfat führte bei den Forsteritsteinproben (Nr. 32 und 58) zu einer erheblichen Zunahme des *E*-Moduls, während diese bei den Chrommagnetitsteinen (Nr. 34 und 60) im Verhältnis dazu gering ausfiel. Eine uneinheitliche Tendenz zeigten die Meßergebnisse bei den beiden Picrochromitsteinproben (Nr. 25 und 44). Bei den MA-Spinellsteinen (Nr. 33 und 59) dagegen wurde eine Abnahme des *E*-Moduls festgestellt, verbunden mit einem erheblichen Verlust der Kaltbiegefestigkeit um den Faktor 10. Bei keiner der untersuchten Proben konnte ein Druckfließen bei 1300 °C unter einer Last von 0,4 N/mm² beobachtet werden.

Von je vier neuen und vier verschlackten Steinen (Nr. 25, 32, 33 und 34) wurde das Druckerweichungsverhalten geprüft und mit dem Verhalten je einer unverschlackten Probe, die 5mal bei 950 °C für 20 min erhitzt und anschließend an Luft abgeschreckt wurde, verglichen. Nur im Fall der MA-Spinellsteinsorte war ein früheres Absinken der Druckerweichungskurve ab etwa 1550 °C sowohl bei der verschlackten (Nr. 33) als auch bei der allein durch Temperaturwechsel beanspruchten Probe festzustellen.

Weiterhin wurde an einigen Proben (Durchmesser etwa 30, Länge 30 mm) die Heißspaltzugfestigkeit bei 1020 °C bestimmt. Die Spaltzugfestigkeit kann nach [7] annähernd gleich der Zugfestigkeit gesetzt werden. Im Fall der Forsteritsteinsorte standen zusätzlich Gittersteine zum Vergleich zur Verfügung, die über mehrere Jahre in Regenerativkammern von erdgasbeheizten Flachglaswannen im Einsatz waren. Diese Untersuchungen sollten klären, in welchem Ausmaß eine langzeitige Temperaturwechselbeanspruchung einerseits und der Verschlackungsgrad andererseits steinspezifisch zu einer Festigkeitsverringerung bei Anwendungstemperaturen führen. Die Ergebnisse der Heißspaltzugfestigkeitsprüfungen sind in Tabelle 5 bzw. Bild 2 zusammengefaßt. Auf

Tabelle 4. Physikalische Kennwerte der unverschlackten und der verschlackten Steine

Steinsorte und Stein Nr.	Rohdichte (in g/cm ³)	E-Modul ²⁾ (in 10 ⁴ N/mm ²) gemessen in Richtung der			Kaltebiegefestigkeit (in N/mm ²)	Gehalt an korrosiven Stoffen ⁵⁾ (Massengehalt in %)		
		Steinlänge mit US ³⁾	Steinhöhe US ³⁾ und GS ⁴⁾	Steinbreite US ³⁾ und GS ⁴⁾		Na ₂ O	SO ₃	V ₂ O ₅
Forsterit								
unverschlackt	2,68	1,4	1,2 / 1,5	1,3 / 1,3	4,3	0,17	0	0,01
32	2,72	6,2	3,9 / 4,9	4,4 / 5,5	7,1	0,07	0,55	0,01
58	2,76	6,3	6,4 / 5,8	6,2 / 5,9	4,5	0,63	2,41	0,02
Chrommagnesit								
unverschlackt	3,16	4,3	4,1 / 4,6	4,9 / 4,5	9,6	0	0,1	0,14
34	3,22	5,8	6,9 / 6,7	6,8 / 7,1	10,8	0,15	1,05	0,12
60	3,27	5,0	5,4 / 4,0	6,3 / 5,3	Riß	0,18	1,60	0,02
Picrochromit								
unverschlackt	3,89	7,7	6,5 / 6,7	7,7 / 6,4	8,3	0	0,05	0,16
25	3,82	8,2	5,6 / 5,4	7,7 / 7,4	4,1	n.b.	n.b.	n.b.
44	3,92	8,4	5,8 / 4,9	8,3 / 7,3	5,8	n.b.	n.b.	n.b.
MA-Spinell								
unverschlackt	2,88	9,1	7,3 / 9,7	10,4 / 9,0	17,0	0,02	0	0
33	2,92	8,7	5,8 / 5,4	8,7 / 7,2	1,7	0,24	0,83	0,02
59	3,03	8,2	6,4 / 4,2	8,3 / 5,6	1,5	n.b.	2,33	n.b.

²⁾ Die Werte sind teilweise Mittelwerte mehrerer Messungen.

³⁾ US = Ultraschall (40-kHz-Gerät, Schalllaufzeitmessung).

⁴⁾ GS = Grindo-Sonic-Gerät (Resonanzfrequenzmessung).

⁵⁾ Mittelwert aus je einer Probe von Steinrand und -kern.

n.b. = nicht bestimmt.

Tabelle 5. Heißspaltzugfestigkeit von Feuerfeststeinen vor und nach dem Verschlackungstest bzw. Gebrauch in Regenerativkammern

Steinsorte und Stein Nr.	SO ₃ (Massengehalt in %)	Heißspaltzugfestigkeit (in N/mm ²)		Bemerkungen
		20 °C	1020 °C	
Forsterit				
unverschlackt	—	5,00	6,50	—
32	{	0,15	6,90	—
		0,25	5,2/4,6	—
		0,40	3,8	—
42	6,21	1,2	—	—
47	3,11	1,7	—	—
im Anlieferungszustand für Regenerativkammern				
verschlackt aus Regenerativkammern	{	—	6,9/7,2	—
		0,02	5,5	Stück mit Kornwachstum, keine Verfärbung
		0,25	5,0/5,1	Stück mit Kornwachstum, keine Verfärbung
		4,05	2,5	weißliches Steinstück
		4,7/6,7	< 1	in Stücke zerfallener Stein
4,95	12,8	2,0/2,5	Steinstück, stark verdichtet	
Chrommagnesit				
unverschlackt	—	5,6	4,8	—
34	0,47	—	4,4	—
45	5,36	—	1,1	—
Picrochromit				
unverschlackt	—	4,1	4,1	—
25	1,18	—	2,3	Probe aus Steinecke, grobes Korn
MA-Spinell				
unverschlackt	—	8,9	4,3	—
33	0,4	—	5,5	—
59	{	0,5	5,7	—
		2,33	1,2	starke Mikrorißbildung

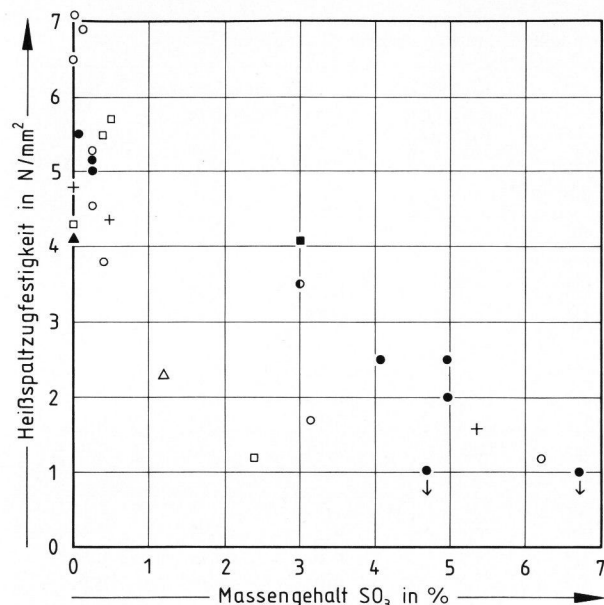


Bild 2. Heißspaltzugfestigkeit bei 1020 °C von neuen und verschlackten Proben aus dem GGFT sowie von Forsteritsteinen aus Regenerativkammern erdgasbeheizter Glaswannen.

○: Forsteritsteine neu und aus dem GGFT; ●: Forsteritsteine aus den Regenerativkammern; ○: Forsteritstein, bei 900 °C kurzzeitig mit 5,3 % Na₂SO₄ getränkt ohne Temperaturwechselbeanspruchung; □: MA-Spinellsteine neu und aus dem GGFT; ■: MA-Spinellstein, bei 900 °C kurzzeitig mit 5,3 % Na₂SO₄ getränkt ohne Temperaturwechselbeanspruchung; +: Chrommagnetitsteine neu und aus dem GGFT; △: Picrochromitsteine neu und aus dem GGFT.

Grund der geringen Menge an makroskopisch rißfreiem Material konnten nur wenige Probenzylinder pro Gitterstein untersucht werden. Die SO₃-Gehalte wurden direkt an den Probekörpern nach der Messung bestimmt und sind wegen der inhomogenen Verschlackung innerhalb eines Steins nicht unbedingt identisch mit den Analysenwerten in den Tabellen 3 und 4.

Im unverschlackten Zustand zeigt der Forsteritstein eine Zunahme der Festigkeit mit steigender Temperatur, während bei den anderen Steinsorten eine Abnahme bzw. eine Konstanz zu verzeichnen ist. Bereits bei geringen SO₃-Gehalten ($\leq 0,4$ %) tritt bei den Forsteritproben sowohl aus dem Verschlackungstest als auch aus den Regeneratoren eine deutliche Abnahme der Heißspaltzugfestigkeit auf. Bei diesem Verschlackungsgrad weist der MA-Spinellstein noch eine Verfestigung auf, während beim Chrommagnetit keine Änderung festgestellt wurde. Im Fall des Picrochromitsteins ist die Interpretation der Meßergebnisse wegen der bereits angesprochenen Gefügeinhomogenität unsicher. Bei hohen SO₃-Werten trat bei allen Steinsorten eine deutliche Verringerung der Heißspaltzugfestigkeit auf. Diese kann bei etwa 6 % SO₃-Aufnahme auf annähernd 1 N/mm² und darunter absinken und liegt damit im Bereich der mechanischen Belastung der Gittersteine in den mittleren Lagen. Bei einer Diskussion der Ergebnisse in Bild 2 muß berücksich-

tigt werden, daß der Verlust in der Heißspaltzugfestigkeit auf eine Kombination von Temperaturwechselbeanspruchung und chemischem Angriff im Verschlackungstest zurückzuführen ist. Deswegen wurde zur Klärung der Frage, inwieweit die Tränkung mit den korrosiven Stoffen einerseits und eine Mikrorißbildung wegen eines schlechten thermischen Verhaltens der Steine andererseits im einzelnen die Heißspaltzugfestigkeit beeinflussen, mit dem Forsterit- und dem MA-Spinellstein ein zusätzlicher Test durchgeführt. Es wurde jeweils eine Probe kurzzeitig bei 900 °C mit 5,3 % Na₂SO₄ (Massengehalt in %) getränkt, wobei durch langsames Aufheizen und Abkühlen eine schädigende Temperaturwechselbeanspruchung vermieden wurde. Die anschließenden Heißspaltzugfestigkeitsmessungen ergaben im Fall der Forsteritsteinprobe (● in Bild 2) eine Abnahme um nahezu 50 % des ursprünglichen Wertes, während beim MA-Spinellstein (■ in Bild 2) die Festigkeit kaum beeinflusst wurde. Daraus kann gefolgert werden, daß bei der MA-Spinellsteinsorte primär die Temperaturwechselbeanspruchung im Test für das Absinken der Heißspaltzugfestigkeit verantwortlich war, während sich beim Forsteritstein bereits ein kurzzeitiger chemischer Angriff erheblich auf die Festigkeit des Materials bei höheren Temperaturen auswirkt.

3.4. Mineralogische Veränderungen

Prinzipiell sind die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der verschlackten Steine auf die Veränderung ihrer Gefügeeigenschaften zurückzuführen. Deshalb wurden ausgewählte Steine aus dem Verschlackungstest phasen- und gefügeanalytisch untersucht mit dem Ziel, die steinspezifisch abgelauenen Korrosionsreaktionen sowohl vom Typus als auch vom Ausmaß her zu klären. Besondere Beachtung wurde dabei dem Verhalten der Bindephasen gezollt. Aber auch die Analyse gefügeverändernder Prozesse wie Re- und Sammelkristallisationsvorgänge und Mikrorißbildung geben wichtige Hinweise auf das thermische Verhalten der Steine bei einem Langzeiteinsatz in der Praxis.

Von den verschlackten Steinen wurde jeweils aus dem Rand- und Kernbereich eine etwa 1 cm große Probe senkrecht zur Steinoberfläche für einen Anschlag entnommen und dieser auflicht- und rasterelektronenmikroskopisch für ein Korrosionsprofil ausgewertet. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen sind steinspezifisch abgelauenen, waren aber in ihrer Intensität erheblich von der Steinposition im Versuchsgitterwerk abhängig.

3.4.1. Korrosionsvorgänge beim Forsteritstein

Merkliche Veränderungen im Gefügebau konnten bei dieser Steinsorte als Folge der Verschlackung festgestellt werden. Es kam zu einer Reihe von Mineralneubildungen, die primär auf die

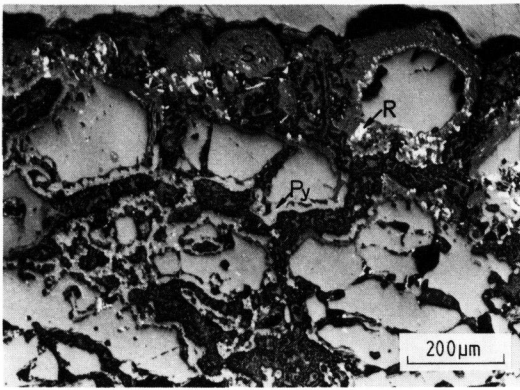


Bild 3. Starke Olivinkorrosion unter SiO_2 (S)-, Pyroxen (Py)- und R_2O_3 (R)-Bildung in der Randzone eines verschlackten Forsteritsteines (Nr. 1) (Auflichtaufnahme).

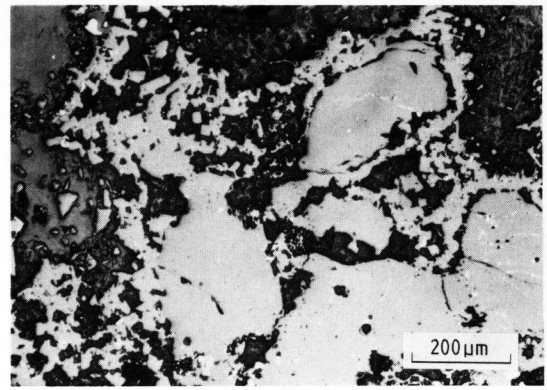


Bild 4. Idiomorphe Pyroxenkristalle am Rand korrodierter Olivinkristalle und in der Sulfatmatrix (Auflichtaufnahme).

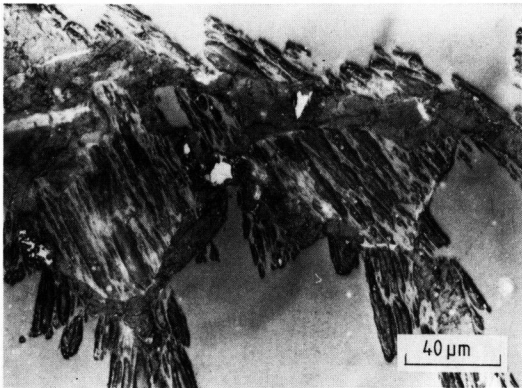


Bild 5. Vergrößerter Ausschnitt aus einem Bereich mit fortgeschrittener Olivinkorrosion im Stein Nr. 42 (Auflichtaufnahme).

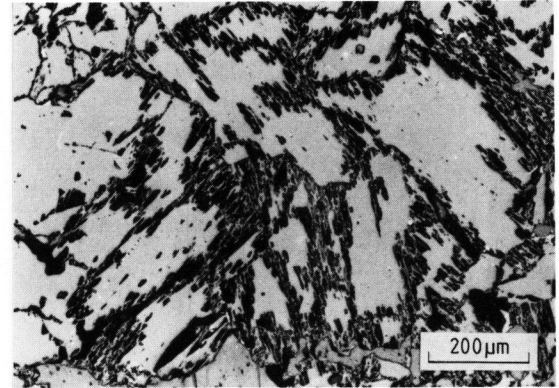


Bild 6. Gefüge eines Forsteritsteines nach mehrjährigem Einsatz in einer Regenerativkammer einer gasbefeuerten Flachglaswanne (Auflichtaufnahme).

Auflösung des Olivins in der Sulfatschmelze, untergeordnet aber auch auf die Instabilität der Fayalitkomponente im Olivin, unter den vorgegebenen, leicht oxidierenden Bedingungen zurückzuführen sind. Bei stark verschlackten Steinen wurde der Olivin in den Steinrandzonen erheblich unter SiO_2 -Bildung (Bild 3) zerstört. Auch in weiter innen liegenden Steinpartien konnten partielle SiO_2 -Anreicherungen in der Sulfatmatrix nachgewiesen werden. Der fayalitische Anteil des Olivins wurde dabei am Steinrand bevorzugt als R_2O_3 (R: Fe (Hauptkomponente), Cr, \pm Al, \pm V) ausgeschieden, im Steininneren teilweise auch als Ferrit.

Auf Grund des SiO_2 -Überschusses bildeten sich um die korrodierten Olivinkristalle herum Pyroxensäume. Diese Kristalle lagen oft idiomorph vor, wie Bild 4 zu entnehmen ist. Die Olivinkorrosion verlief bevorzugt längs der Korngrenzen und von interkristallinen Rissen. Dadurch wurde relativ rasch die Bindung der Körner untereinander zerstört. Dieser Effekt konnte bereits bei gering verschlackten Proben beobachtet werden. In Bild 5 ist der vergrößerte Ausschnitt eines Olivinkorngrenzenbereichs zu sehen. Tiefe Korrosionsbuchten reichen ins Korninnere

hinein, partiell sind noch Reste des Orthosilicats filigranartig im Sulfat erkennbar. Zum Vergleich ist in Bild 6 das Gefüge eines Forsteritsteines zu sehen, der mehrere Jahre lang in der Regenerativkammer einer erdgasbefeuerten Flachglaswanne im Einsatz war. Hier liegt das analoge Korrosionsbild vor.

Neben der Möglichkeit, eigene Mineralphasen (Ferrit, R_2O_3) zu bilden, kann das Eisen aus dem Olivin in den bei dieser Steinsorte vorhandenen MA-Spinell diffundieren. Der MA-Spinell wurde in den Randzonen der Steine bisweilen durch das aus dem Olivin freigesetzte SiO_2 und das Na_2O aus den Verschlackungsmedien unter Nephelinbildung (Bild 7) angegriffen.

Bei stärkerer chemischer Beanspruchung wurde in den äußeren Steinzonen der freie Periklas offensichtlich durch den unmittelbaren SO_3 -Angriff korrodiert. Weiter innen im Stein erfolgte die Periklaszerstörung durch Vanadin unter Magnesiumvanadatbildung. Diese Phase lagerte sich dann im Intergranularraum vorwiegend als zwickelfüllende Masse ab. Die ursprünglich im Periklas vorliegenden Ferritausscheidungen erwiesen sich in der Sulfat- bzw. Vanadatmatrix als stabil.

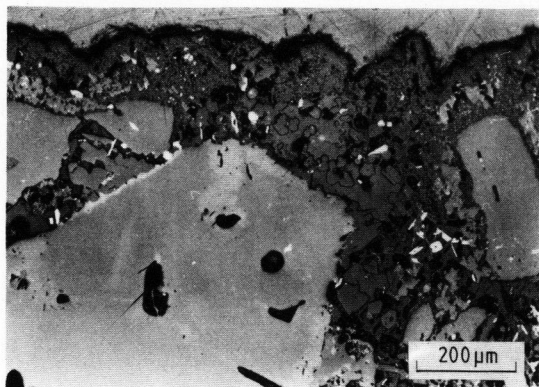


Bild 7. Nephelin- bzw. Carnegieitbildung am Rand eines MA-Spinellkorns in der Randzone eines verschlackten Forsteritsteins (Auflichtaufnahme).

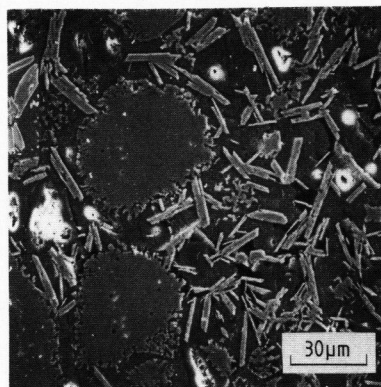


Bild 8. Durch die Korrosion von Chromit neugebildete R_2O_3 -Mischkristalle (längstafelig) am Rand eines verschlackten Chrommagnetsteins (Auflichtaufnahme).

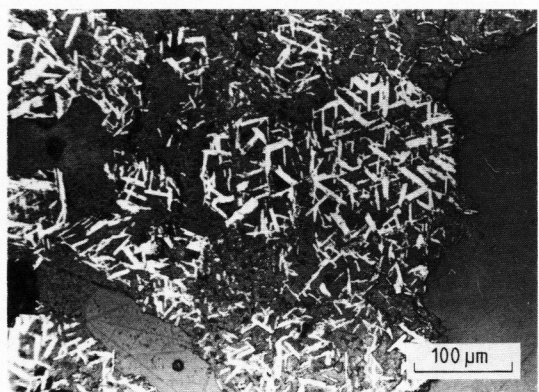


Bild 9. Vororientierung von R_2O_3 -Täfelchen zu einem Hexagon am Rand eines verschlackten Chrommagnetsteins (Auflichtaufnahme).

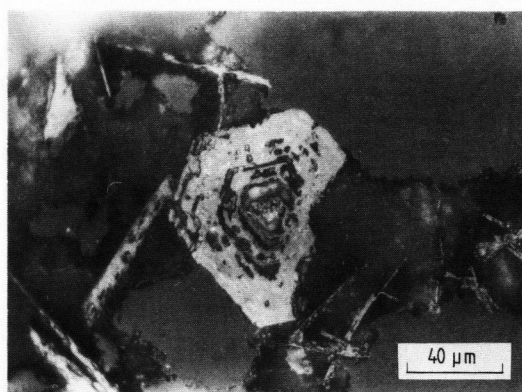


Bild 10. Zonar gebauter R_2O_3 -Mischkristall, gebildet durch Sammelkristallisation (Auflichtaufnahme).

3.4.2. Korrosionsvorgänge beim Chrommagnetstein

Bei dieser Steinsorte wurde am Rand der Gittersteine der Chromit unter R_2O_3 -Bildung (Bild 8) zerstört, wobei es zu einer Eisenverarmung und einer Aluminium- und Vanadinanreicherung am Chromitkornrand kommt. In einigen Partien am Steinrand ließ sich in der Sulfatmatrix, vorwiegend Na_2SO_4 mit Calcium und Magnesium als Begleitelemente, eine Vororientierung der neugebildeten, längstafeligen R_2O_3 -Mischkristalle zu einem Hexagon (Bild 9) erkennen. Die Ordnung dieser Kriställchen durch eine Sammelkristallisation führte partiell zu zonar gebauten Einkristallen (Bild 10) mit diesem Habitus. Die globularen Chromitentmischungen der in den Steinrandzonen korrodierten Periklase erlangten durch Sammel- und Rekristallisation in Richtung zur Feuerseite hin wieder kristallografisch vorgegebene Umrisse (Bild 11). Zusätzlich konnte bei einigen Proben eine Rekristallisation der primären Chromite unter partiellem Einbau von Vanadin ins Spinellgitter beobachtet werden. Bevorzugt direkt am Steinrand erfolgte die Bildung einer noseartigen Phase. Diese Schmelzphase fördert die Bildung von Sekundärspinellen (Bild 12). Als SiO_2 -Lieferant für diese

Schmelzphase ist die zerstörte forsteritische Bindephase anzusehen, wobei Mg^{2+} und Ca^{2+} bevorzugt in das Sulfat abgeführt wurden, das geringfügig immer etwas Cr^{3+} enthält. Lokal lag reines SiO_2 vor, wobei an diesen Stellen zumeist eine erhöhte Vanadinkonzentration festzustellen war. Vereinzelt waren enstatitische Zwickelfüllungen mit variierenden Vanadinhalt vorhanden. Folgende Sulfate konnten im Intergranularraum nachgewiesen werden: Na-, (NaCa)-, Mg-, (NaKCa)-, (KCa)- und (NaMgKCa)-Sulfat.

Die Periklaskorrosion erfolgte am intensivsten in der Randzone der Steine, wobei sich Mg^{2+} zum Teil als Vanadat in weiter innen liegenden Steinzonen sammelte bzw. als Sulfatbestandteil vorlag. Primär läuft die Periklaszerstörung in Analogie zum Forsteritstein über das Vanadin ab, wie Bild 13 zeigt. Die Kernzone (dunkelgrau) ist unkorrodiertes Periklas, der hellgraue Saum Magnesiumvanadat mit in dieser Matrix offensichtlich stabilen Chromeisenspinellmischungen aus dem Periklas. Im Steinkern verhielt sich der Periklas stabil.

Beim Chrommagnetstein erwies sich die forsteritische Bindephase neben dem Periklas als weitere

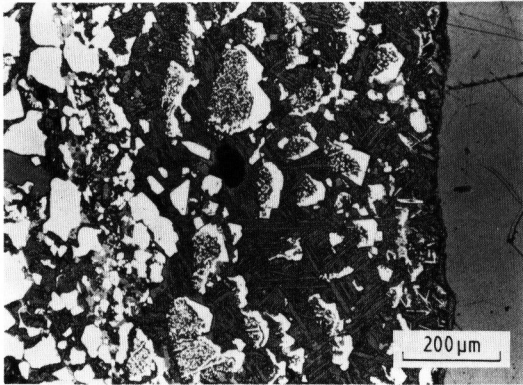


Bild 11. Periklaskorrosion sowie Sammel- und Rekrystallisation der Chromitmischungen aus dem Periklas in der Randzone eines Chrommagnetsteines (Auflichtaufnahme).

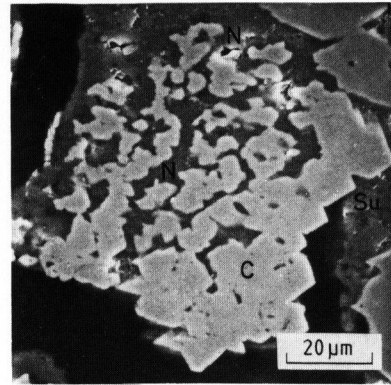


Bild 12. Bildung von Sekundärchromeisenspinell in der Randzone eines korrodierten Chrommagnetsteines (Auflichtaufnahme). Su: Sulfat; N: noseanähnliche Schmelzphase; C: Sekundärchromit.

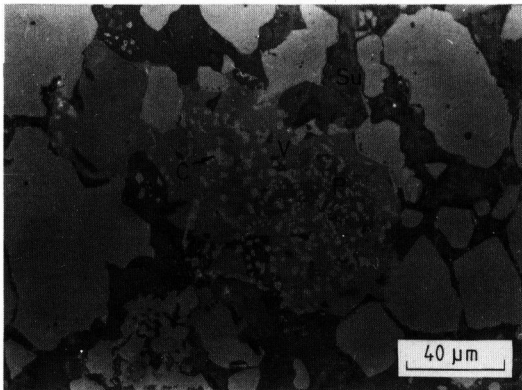


Bild 13. Partielle Periklaszerstörung unter Magnesiumvanadatbildung in einem Chrommagnetstein (Nr. 43) (Auflichtaufnahme). P: Periklas; V: Mg-Vanadat; Su: Sulfat; C: Chromit.

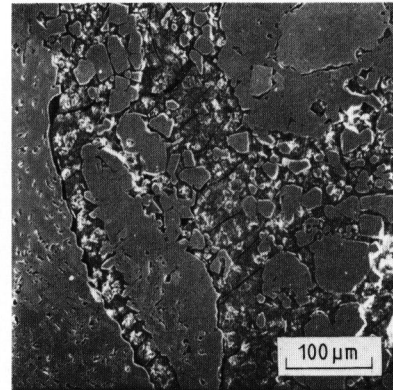


Bild 14. Natriumsulfat (mit Calcium als Begleitelement) im Porenraum eines verschlackten Picrochromitsteines (Steinkern) (Auflichtaufnahme).

Schwachstelle im Gefüge. Die Korrosion der Bindephase erfolgte bei stärker verschlackten Steinen weitreichend ins Steininnere (6 bis 7 mm), so daß sich bei ihrem partiellen Abbau ein Sulfatfilm zwischen Korn und Bindephase schieben konnte bzw. diese stellenweise völlig durch das Sulfat verdrängt wurde.

3.4.3. Korrosionsvorgänge beim Picrochromitstein

Analog zum Chrommagnetstein konnte bei dieser Steinsorte in Abhängigkeit von der Gitterposition in einer etwa 0,5 bis 1 mm dicken Zone am Steinrand eine Zerstörung des Picrochromits unter Bildung von R_2O_3 -Mischkristallen beobachtet werden. Die R_2O_3 -Mischkristalle enthalten im Gegensatz zu den primär im Picrochromit ausgeschiedenen Eskolaitkristallen als weitere Kationen Al^{3+} und Fe^{3+} . Zusätzlich kann auch Vanadin ins Gitter des Sesquioxids in variabler Menge eingebaut werden. Der Hauptangriff der korrosiven Stoffe war bei dieser Steinsorte auf die Bindephase, bestehend aus $CaSiO_3$, gerichtet, die fast bei allen hier untersuchten Steinproben bis ins Steininnere hinein zerstört wurde. Als Reaktionsprodukt lagen im Intergranular-

raum zumeist Glauberit ($(Na_2Ca)(SO_4)_2$) (Bild 14), Anhydrit und SiO_2 vor, lokal konnten aber auch andere Sulfatmischkristallreihen nachgewiesen werden. Während die $CaSiO_3$ -Bindephase rasch im Picrochromitstein korrodiert wurde, ließen sich in den Zwickelräumen partiell forsteritische bzw. enstatitische Füllungen nachweisen. Dies könnte auf eine bessere thermochemische Stabilität dieser beiden Phasen im Vergleich zu $CaSiO_3$ hindeuten. Bevorzugt am Steinrand hatte sich stellenweise eine Schmelzphase mit noseanartiger Zusammensetzung (Komponenten: Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SO_3 und V_2O_5) gebildet.

Die offensichtlich starke Temperaturwechselbeanspruchung während des Tests führte bei dieser Steinsorte zu einer Lockerung des Grobkorns im Gefügeverband. Die Risse um die Körner herum waren zumeist mit Sulfat gefüllt.

3.4.4. Korrosionsvorgänge beim MA-Spinellstein

Bei stark verschlackten Steinen trat innerhalb einer etwa 0,5 bis 1 mm breiten Zone am Steinrand eine Zerstörung des MA-Spinells (Bild 15) unter Bildung von Korund auf. Die Korrosion des Spinells

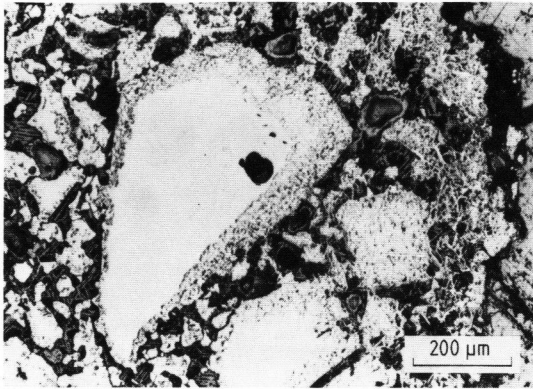


Bild 15. Korrosion des MA-Spinells am Rand des Steins Nr. 6 (Auflichtaufnahme).

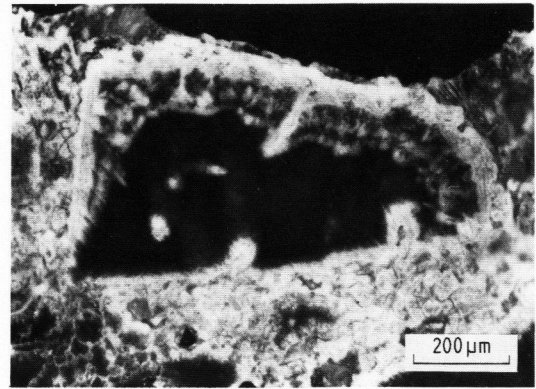


Bild 16. Durch Vanadinangriff randlich zerstörtes MA-Spinellkorn (Auflichtaufnahme, gekreuzte Polarisatoren).

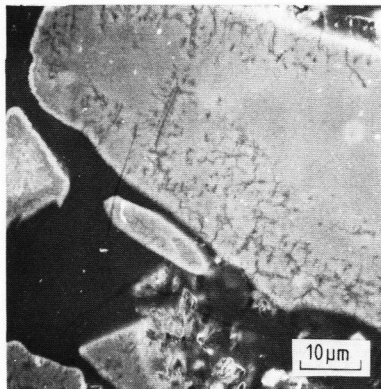


Bild 17. Fortgeschrittene Mikrorißbildung in einem MA-Spinellkorn, verursacht durch Vanadinangriff (Auflichtaufnahme).

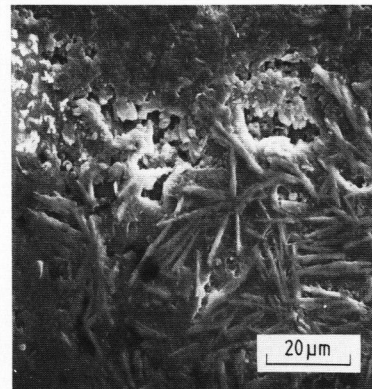


Bild 18. Durch die Korrosion von MA-Spinell neugebildete Al_2O_3 -Kriställchen (Auflichtaufnahme).

wurde dabei offensichtlich durch den Angriff des Vanadins unter Ausbau von Mg^{2+} aus dem Spinellgitter verursacht. Die Korrosionsfront schreitet „achtmusterartig“ ins Korninnere vor (Bild 16) und führt im mittleren Stadium zu einer intrakristallinen Rißbildung im Spinellkorn (Bild 17). In den Rissen läßt sich zumeist eine erhöhte Vanadinkonzentration feststellen. Durch den Mg^{2+} -Ausbau entstand eine intermediäre Spinellphase (ASTM-Karte 10-238) mit MgO -Unterschub, die in den Randbereichen stark verschlackter Steine mit der Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen werden konnte. Bei fortgeschrittener Korrosion lag im Randbereich der Steine ein Geflecht von leistenförmig ausgebildeten Al_2O_3 -Kristallen (Bild 18) vor, die im Gitter etwas V^{5+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} gelöst haben können. Als weitere Phasenbildungen am Steinrand konnten in Analogie zum Picrochromitstein eine noseartige Glasphase mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse sowie mit der Röntgenbeugungsanalyse $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ und $\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (eventuell Sekundärbildung) als weitere Phasen nachgewiesen werden, die in den auf der Steinoberfläche angebackenen Krusten zu finden waren. Auflichtmikroskopische Untersuchungen ergaben, daß auch in weiter innen liegenden Steinpartien der MA-Spinell randlich in geringem Ausmaß von der Sulfatschmelze angelöst wurde. Dies führte

lokal zur Abscheidung von Mg^{2+} - und Al^{3+} -haltigen Sulfaten im Porenraum. Folgende Sulfate bzw. -mischkristalle konnten identifiziert werden: (NaMgCa) -, (NaMgCaK) -, (NaAlK) -, Na- und vereinzelt auch Ca-Sulfat.

Eine weitere, für den Vanadinangriff bevorzugte Komponente war der im Stein dispers vorliegende Periklas. Das daraus entstandene Magnesiumvanadat füllte teils xenomorph die Poren und interkristallinen Mikrorisse, war aber ebenso idiomorph (Bild 19) ausgebildet und bis in den Steinkern hinein nachweisbar.

Bis auf einen schmalen Randbereich der Steine konnte der MA-Spinell als gut korrosionsbeständig gegenüber dem hier praktizierten chemischen Angriff bewertet werden. Bei einigen Steinen wurde eine intrakristalline Rißbildung bei großen Spinellkörnern sowie eine ausgeprägte interkristalline Mikrorißbildung im Feinkornbereich festgestellt. Dies deutet auf eine geringe Beständigkeit dieser Steinsorte gegenüber Temperaturwechseln hin.

4. Diskussion und Ausblick

Der hier beschriebene Verschlackungstest wurde durchgeführt, um neue Hinweise auf einen zweckmäßigen Gefügebau eines Feuerfeststeines mit

verbesserten thermomechanischen und -chemischen Eigenschaften für den mittleren Lagenbereich zu erhalten, wobei nochmals betont werden muß, daß die Verhältnisse für eine ölbefeuerte Glaswanne simuliert wurden. Für die Beurteilung der Praxisnähe dieses Tests kann das Verhalten der Forsteritsteinproben herangezogen werden. Das identische Verschlackungsbild der Proben aus dem Verschlackungstest und den Regenerativkammern deutet auf einen praxisnahen chemischen Angriff hin.

Grundsätzlich ist bei einer Diskussion der vorliegenden Ergebnisse zu beachten, daß es sich bei den Meßwerten oft zwangsläufig um Einzelwerte handelt und ein direkter, qualitativer Vergleich der vier Steinsorten untereinander nicht möglich war.

Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Steine sind einerseits die Konsequenz des zyklischen Temperaturwechsels, andererseits des chemischen Angriffs, wobei sich beide Beanspruchungsarten unterschiedlich auf die vier Steinsorten auswirkten und im jeweiligen Ausmaß stark abhängig von der Steinposition im Gitterwerk waren. Gemeinsam ist allen vier Steinsorten ein erheblicher Verlust in der Heißspaltzugfestigkeit bei höheren SO_3 -gehalten ($> 1\%$), wobei der Auflastwert im mittleren Lagenbereich von etwa 1 N/mm^2 nahezu erreicht bzw. auch unterschritten wurde.

Im Bereich geringer Verschlackung fällt der starke Heißspaltzugfestigkeitsverlust beim Forsteritstein im Vergleich zu den anderen Steinsorten auf. Ebenso erheblich wirkt sich bei dieser Steinsorte bereits eine sehr kurzzeitige Tränkung mit 3% SO_3 ohne jegliche Temperaturwechselbeanspruchung aus. Als Ursache können die rasche Korrosion und Reaktionsvorgänge entlang der Korngrenzen sowie von interkristallinen Rissen angesehen werden, wodurch die Bindung der Körner untereinander zerstört wird. Bei dieser Steinsorte ist infolge zahlreicher Phasenneu- bzw. -umbildungen mit einer starken Änderung der thermischen Eigenschaften bei einem Langzeiteinsatz zu rechnen.

Beim MA-Spinellstein kann die schlechte Temperaturwechselbeständigkeit als Schwachstelle angesehen werden. Das Gefüge aus dem Schmelzkorn verhielt sich bei einem zyklischen Temperaturwechsel zu unelastisch. Dies führt bei den großen Spinellkörnern zu intrakristallinen Rissen bzw. zu einer ausgeprägten interkristallinen Mikrorißbildung im Feinkornbereich. Die chemische Resistenz gegen die hier eingesetzten korrosiven Stoffe ist vergleichbar mit der des Chromits.

Bei den beiden anderen Steinsorten können wegen der geringen Anzahl an ausgewerteten Proben nur eingeschränkt Aussagen über das Verschlackungsverhalten gemacht werden. Der Chrommagnetitstein scheint eine etwas bessere Temperaturwechselbeständigkeit zu besitzen als der Forsteritstein, da die Heißspaltzugfestigkeit bei geringer Verschlack-

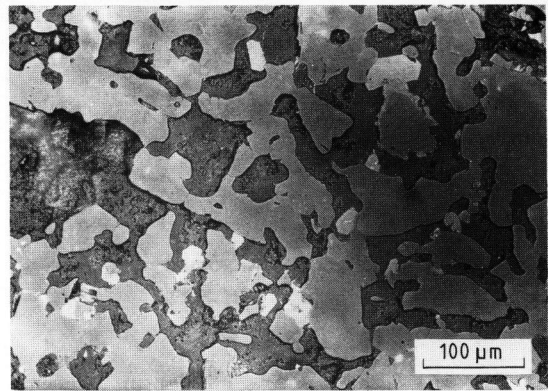


Bild 19. Idiomorphe Magnesiumvanadatkristalle in einem verschlackten MA-Spinellstein (Auflichtaufnahme).

kung im GGFT nur sehr wenig abfällt im Vergleich zum neuen Stein. Hohe Gehalte an Korrosivstoffen verursachen jedoch dieselben Festigkeitsverluste wie beim Forsteritstein. Verantwortlich ist dafür einmal die Zerstörung der forsteritischen Bindephase, zum Teil auch die Korrosion des Periklases. Da ein Teil der Chromitkörner direkt gebunden ist, fällt bei einem niedrigen Verschlackungsgrad der Festigkeitsabfall nicht so deutlich aus wie beim Forsteritstein. Bei einem Langzeiteinsatz ist auf Grund der Re- und Sammelkristallisationsvorgänge bei den Chromiten, die z. T. an die Zerstörung des Periklases gebunden sind, mit einer stärkeren Änderung der thermomechanischen Eigenschaften zu rechnen.

Verantwortlich für die Änderung der Heißspaltzugfestigkeit beim Picrochromitstein ist die rasche Zerstörung der CaSiO_3 -Bindephase bis in den Steinkern hinein. Gefördert wird dieser Prozeß durch den bevorzugten Angriff des Vanadins auf die Calciumsilicatphase, weiterhin aber auch durch den nahezu monomineralischen Aufbau dieser Steinsorte. Durch das einheitliche Benetzungsverhalten wird wie im Falle des MA-Spinellsteins eine rasche Infiltration des Steins mit der Sulfatschmelze begünstigt. Ein zusätzlicher Faktor ist das stark inhomogene Gefüge. Durch die Bildung von Rissen um das Grobkorn herum wird der Gefügeverband deutlich geschwächt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für die Weiterentwicklung eines Feuerfeststeines für den mittleren Lagenbereich sich u. a. der MA-Spinell anbietet, wobei ein Gefüge aus einem Sinterkorn thermoelastischer sein sollte als das hier getestete Schmelzkorn. Der monomineralische Aufbau dieser Steinsorte, wie er im Verschlackungstest vorgelegen hat, sollte durch die Zugabe einer Bindephase (eventuell Periklas oder Silicat) abgeändert werden. Die silicatische Bindephase muß aber unter den physikalisch-chemischen Bedingungen des mittleren Lagenbereiches möglichst stabil sein, da sonst bei einem Na_2O -Angebot durch eine Nephelinbildung eine raschere Zerstörung des MA-Spinells bewirkt werden kann.

Damit kommt der Auswahl der Bindephase besonders unter dem Aspekt der in Zukunft mit Sicherheit vermehrt angestrebten Mischfeuerung eine große Bedeutung zu. Deswegen wurden nach Abschluß des in dieser Arbeit durchgeführten Forschungsvorhabens am Institut für Werkstoffwissenschaften III, Erlangen, folgende Feuerfestphasen einem Korrosionstest in der von [8] beschriebenen Weise unterzogen: Forsterit Mg_2SiO_4 (eisenfrei), Enstatit MgSiO_3 , Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, CaZrO_3 und Ba_2SiO_4 .

Diese Phasen wurden bei den entsprechenden Temperaturen synthetisiert, nach dem Zerkleinern eine Korngröße kleiner als 0,125 mm abgesiebt und ebenso wie zwei Pulverproben eines MA-Spinell- und eines Forsteritsteines im Verhältnis 4 : 1 mit Na_2SO_4 gemischt. Die Proben wurden dann jeweils für 24 h einer SO_2/O_2 -Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 900 und 1100 °C ausgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden qualitativ auf den Mineralbestand geprüft bzw. naßchemisch auf ihre wasserlöslichen Bestandteile analysiert. Wenn auch die SO_2/O_2 -Mischungsverhältnisse von Versuch zu Versuch nicht exakt reproduziert werden konnten, ließen sich doch zwei oder drei Proben pro Versuch unter identischen Bedingungen testen. Von allen hier untersuchten Proben verhielten sich der MA-Spinell in Analogie zum Verschlackungstest mit der Versuchsgitterung

und der Cordierit mit Abstand am stabilsten. Ba_2SiO_4 wurde bevorzugt zu BaSO_4 , CaZrO_3 zu ZrO_2 und CaSO_4 abgebaut. Die Zerstörung des Forsterits erfolgte nahezu quantitativ unter Pyroxenbildung, die Enstatitprobe wurde größtenteils in Cristobalit umgewandelt unter Sulfatbildung.

Die Herstellung eines MA-Spinellsteines mit Cordierit als Bindephase wäre auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wünschenswert. Das ternäre Eutektikum im System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit Cordierit, Enstatit und Forsterit liegt bei etwa 1365 °C und damit etwa 200 K oberhalb der höchsten Temperatur im mittleren Lagenbereich. Wegen seiner günstigen thermischen Eigenschaften könnte Cordierit als Bindephase eines MA-Spinellsteines dessen Temperaturwechselbeständigkeit positiv beeinflussen. Untersuchungen in dieser Richtung werden am Institut in Erlangen fortgeführt.

Als Folge der vorliegenden Ergebnisse wird eine Fortsetzung der Untersuchungen im Rahmen einer weiteren Testfahrt angestrebt.

Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, über die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), finanziell gefördert, wofür an dieser Stelle besonders gedankt wird.

5. Literatur

- [1] Naefe, H.; Schulte, K.: Weiterentwicklung basischer Steinarten für Gitterwerke von Natronkalkglaswannen. *Sprechsaal* **107** (1974) S. 883–892. [Ref. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) 75R1004.]
- [2] Gebhardt, F.; Horn, H.: Über das Verhalten keramisch gebundener Magnesitchromsteine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) S. 129–133.
- [3] Gebhardt, F.: Über das Verhalten basischer Steine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) S. 53–59.
- [4] Barthel, H.: Über den Verschleiß von Magnesitsteinen in Gitterungen von Glasschmelzöfen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) S. 134–140.
- [5] Gebhardt, F.; Arnolds, J.: Einsatz von Forsteritsteinen in den mittleren Lagen von Regenerativkammern. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 344–347.
- [6] Grabner, B.; Zedniecek, W.: Beitrag zur Ermittlung haltbarkeitsbestimmender Einflüsse auf basische feuerfeste Produkte in Glaswannengitterungen. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 329–343.
- [7] Bonzel, J.: Biegezug- und Spaltzugfestigkeit des Betons. Düsseldorf: Beton-Verl. 1965. S. 66 ff.
- [8] Busby, T. S.; Carter, M.: The effect of SO_3 , Na_2SO_4 and V_2O_5 on the bonding minerals of basic refractories. *Glass Technol.* **20** (1979) S. 67–69. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R1736.] 85R0785