

CaO und MgO für die quasieutektische Schmelze „übrig“ geblieben wäre. Es wäre wohl interessant gewesen, eine Proberechnung dieser Art auszuführen, aber eine solche Rechnung hätte eine Basis mit sehr vielen Unbekannten gehabt. Wäre sie hier ausgeführt worden, hätte sie vielleicht falsche Vorstellungen über ihren Aussagewert hervorgerufen. Sicher ist jedoch — eine Folgerung aus den Analysen, Überlegungen und Rechnungen —, daß ein Rest der oben genannten Art in jedem Fall vorgelegen hat, und daß er etwa die aus dem Diagramm hergeleitete Zusammensetzung haben mußte.

Zusammenfassung

1. Bei der Reaktion zwischen Corhart-Standard (alter Zusammensetzung ohne ZrO) und Fourcault-Glas erfolgt ebenfalls wie bei der mit Schamotte, eine Zuwanderung von Alkali auf diejenige Schicht zu, in der die Tonerde in die Viererkoordination des Glasnetzwerkes übergeht.

2. Es bildet sich zunächst, hauptsächlich unter Aufzehrung des im Corhart-Standard vorhandenen Mullits, Nephelin-Carnegieit. Der in den Analysen reichlich gefundene Korund war so grobkörnig, daß man ver-

muten kann, er stamme noch aus dem Stein und sei nicht angegriffen.

3. Daneben bilden sich Substanzen, die glasig sind, die erheblich mehr Kieselsäure enthalten, als dem Nephelin und die etwa einer eutektischen Schmelze im System $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ entsprechen.

4. Die für die Reaktionen 2 und 3 benötigte Kieselsäure dürfte in Form von Glas, d. h. verknüpft mit CaO und MgO, festgehalten werden.

5. In allen Schichten bildet sich etwas Wollastonit.

6. Die Reaktion von Glas mit Corhart-Standard (alter Zusammensetzung) endet, sobald alles Al_2O_3 in Nephelin mit beigemischter quasieutektischer Schmelze verwandelt ist. Die vom Corhart-Standard ausgehenden Schlieren gleichen demgemäß den Nephelin-Schlieren, sind aber immer etwas kieselsäurereicher.

Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL, Direktor des Max-Planck-Institutes für Silikatforschung, der mit seinen Röntgenuntersuchungen über die Kristallphasen in den Zwischenschichten die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, sei auch hier der beste Dank des Autors ausgesprochen.

Literatur

- [1] LÖFFLER, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil 1: Schamotte-Wände und Kalk-Natron-Glas. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 405—411.
- [2] KÖPPEN, N.: Analbit in der Reaktionszone zwischen saurem feuerfestem Stein und Glasschmelze. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 169—170.
- [3] LÖFFLER, J.: Reaktion von Schamotte mit einer begrenzten Menge Glasschmelze. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 281—283.
- [4] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitssporen als Folge „negativer Grenzflächenspannung“. Kolloid-Z. **111** (1948) S. 46—53. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1948/49) S. 428.]
- [5] STEINHOFF, E.: Auflösungsvorgänge an Wannensteinen. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 309—319.
- [6] KONOPICKY, K.: Über die Zonenbildung bei der Reaktion von Glas mit feuerfesten Steinen, vorzugsweise Schamotte-Wannensteine. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 37 bis 51.
- [7] SCHWIETE, H.-E. und DASGUPTA, N. B.: Über die Wechselwirkung der Glas- bzw. Schmelzphase in schmelzgegossenen Wannensteinen mit technischem Bleisilicat-, Borosilicat- und Natron-Kalk-Gläsern bei hohen Temperaturen. Köln, Opladen: Westdt. Verl. 1968. (Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westf. Nr. 1885.) [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 428.]
- [8] ANGENOT, P.: Contribution à l'étude des réactions entre réfractaire et verre. In: Travaux du IV^e Congrès International du Verre, Paris 1956. S. 73—78. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 34.]
- [9] LÖFFLER, J.: Beitrag zur Blasenbildung bei der Reaktion der Glasschmelze mit feuerfesten Stoffen. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 177—181.
- [10] LYLE, A. K.: Some common sources and causes of stones in glass from continuous melting furnaces. Bull. Amer. ceram. Soc. **31** (1952) S. 240—243. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 50.]
- [11] FABIANIC, W. L.: Where do stones come from? Some pretty unusual places. Ceram. Ind. **76** (1961) S. 106 bis 107, 136, 137, 141, 143, 145. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 301.]
- [12] 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.]
- [13] LÖFFLER, J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. Teil 2. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 457—463.
- [14] KONOPICKY, K.: Zur Kenntnis der Verschlackungsvorgänge. In: Abhandlungen des Internationalen Keramischen Kongresses in Paris 1952. S. 205—210. (49977)

DK 620.193.46:620.193.53:666.763.46:666.11.019.245:546.76:66.042.886.46

Störungen in Glaswannen durch Chromerzeinschlüsse

Von KAMILLO KONOPICKY, Bonn, HENRY LINDLEY, Aachen, FRANZ GEBHARDT und MANFRED BAUM, Aachen

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, dem Institut für Mineralogie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und dem Zentrallabor der Vereinigten Glaswerke Aachen)

(Eingegangen am 11. Juni 1969)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß während einer Wannenreise die Chrommagnesitsteine der obersten Lagen der Regenerativkammern stark angegriffen werden. Der Angriff erfolgt durch den Gemengestaub und durch die im Abgas des Heizöles enthaltenen Schwermetalloxide. Dabei kann die Zerstörung mit der Zeit so weit fortschreiten, daß sowohl abgeplattetes Steinmaterial als auch Ablagerungen in die Glasschmelze gelangen und dort zur Bildung von Einschlüssen führen, die Anlaß zu Betriebsstörungen geben.

Nach einer längeren Ofenreise traten Störungen im Glas durch chromhaltige Einschlüsse auf. Die Magnesit-chromsteine in den obersten Lagen der Regenerativkammern waren unter dem Einfluß von Ofentemperatur,

Ofenatmosphäre, Gemengestaub und Temperaturwechsel stark verändert worden. Es ergab sich die Frage, ob die Störungen durch Chromeinschlüsse aus einem evtl. Gehalt des Sandes an Chromit oder durch herabfallende

Teile aus den Regenerativkammern stammen. Ist ihre Herkunft aus den Kammern gesichert, so wäre damit auch bewiesen, daß Reaktionsprodukte aus Gemengestaub, Ofenatmosphäre und Feuerfeststoffen als Ablagerungen der Kammern in die Glaswanne gelangen. Bild 1 zeigt einen Magnesitchromstein der obersten Lage der Kammer nach siebenjähriger Wannenreise.

Um zu klären, ob die Chromitkörner aus den Regenerativkammern stammen oder durch den Sand in die Glasschmelze gelangten, ist zu berücksichtigen, daß sich die Chromitkörner in der Glasschmelze meist so weit auflösen, daß nur noch das Gerüst von Eskolait (Cr_2O_3) übrig bleibt. Man mußte daher Chromite aussuchen, die im Glas noch nicht vollständig aufgelöst waren und einen unversehrten Kern aufwiesen.

Zu diesem Zweck haben die Autoren etwa 300 Einschlüsse aus der Produktion angeschliffen und auf einen unversehrten Kern geprüft. Gleichzeitig wurden Chromite aus den gebrauchten und ungebrauchten Magnesitchromsteinen und aus dem Schmelzsand präpariert und analysiert (Tabelle 1). Die Analyse der Körner zeigte folgende Ergebnisse: Die Chromgehalte der Chromite des Sandes und der ungebrauchten Magnesitchromsteine sind nahezu gleich. Der Eisengehalt der Chromite des Sandes ist höher als jener der Chromite aus dem angelieferten Magnesitchromstein, allerdings niedriger als der Eisengehalt im Korn des gebrauchten Magnesitchromsteines. Die Al_2O_3 - und MgO -Gehalte der Chromite

mit dem ungebrauchten und gebrauchten Radexsteines liegen wesentlich über denjenigen des Sandes, da in der Feuerfest-Industrie magnesiumhaltige Chromite verwendet werden.

Will man eine Entscheidung über die Herkunft der Chromite im Glas fällen, so läßt sich diese nur über einen Vergleich der Aluminium- und Magnesiumgehalte des Kerns der Chromerzkörner erreichen. Wie Elektronenstrahl-Mikroanalysen zeigten, ist der Magnesium- und Aluminiumgehalt der aus Proben der Produktion stammenden Einschlüsse und der in Laborversuchen aus gebrauchten und ungebrauchten Kammersteinen eingeschmolzenen Chromite vergleichbar.

Bei den im Glas eingeschmolzenen aus dem Sand stammenden Chromiten ist jedoch die Konzentration dieser Elemente weit geringer. Über die Eisengehalte läßt sich keine differenzierende Entscheidung fällen, da einerseits der Periklas im Magnesitchromstein gewisse Mengen an Eisen-Magnesium-Chromspinell aufnahm und andererseits sich mit der Zeit in den Chromiten Eisenoxide lösen. Daher ist der Eisengehalt der Chromitkörner in den Steinen nach siebenjähriger Wannenreise höher als in den Steinen im Anlieferungszustand.

Die Mikrosondenergebnisse stehen in Einklang mit naßchemischen und emissionsspektroskopischen Analysen.

Um die Vorgänge zu belegen, wurden Chromitkörner aus dem angelieferten und gebrauchten Stein in Glas über einen Zeitraum von 56 Stunden eingeschmolzen.

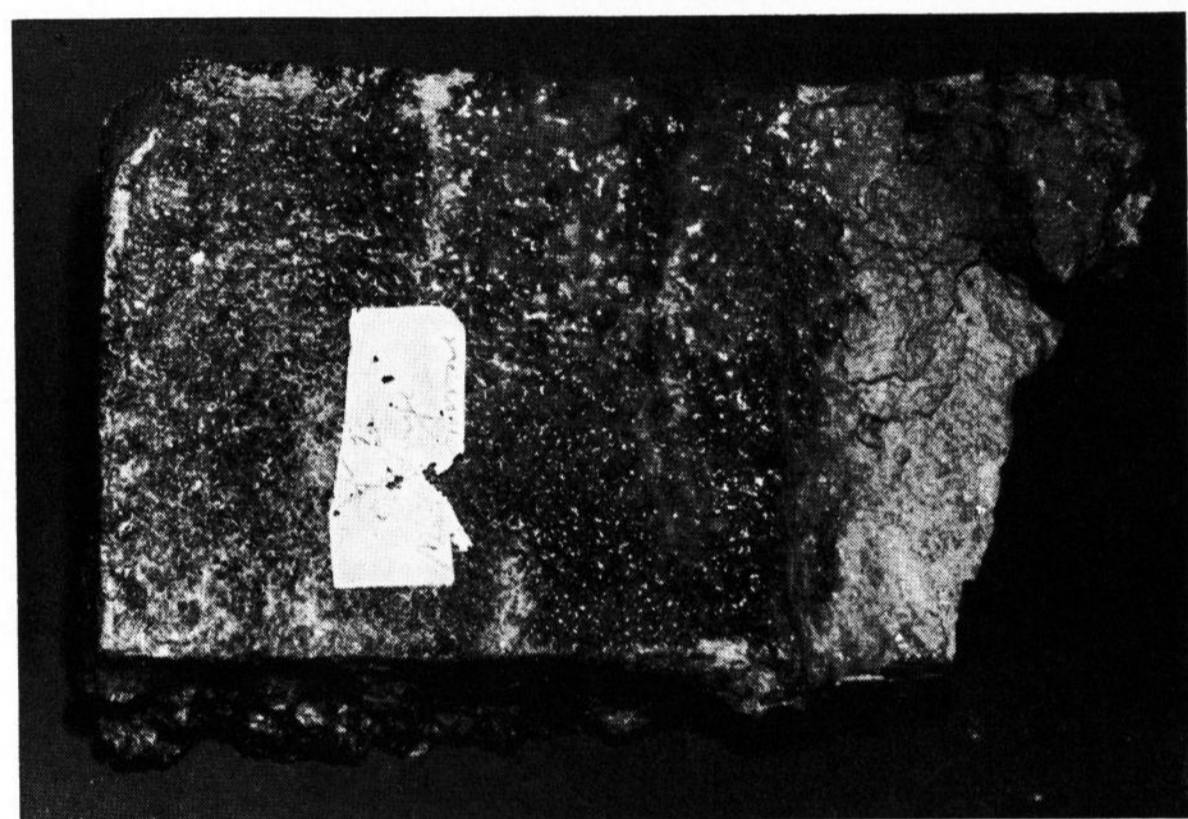


Bild 1. Magnesitchromstein der Regenerativkammer nach siebenjähriger Wannenreise.



Bild 2. Vollständig aufgelöstes Chromitkorn in einem Kalk-Natron-Glas.

Tabelle 1. Zusammensetzung der aus gebrauchten und ungebrauchten Magnesitchromsteinen isolierten Chromite in Gew.-%¹⁾

	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
gebraucht, mit HNO ₃ isoliert	24,12	30,68	33,93	11,40
ungebraucht, mit HNO ₃ isoliert	22,20	56,37	10,06	12,33

¹⁾ Die Chromite von Sand wurden mit der Mikrosonde analysiert, da für eine analytische Bestimmungsmethode zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

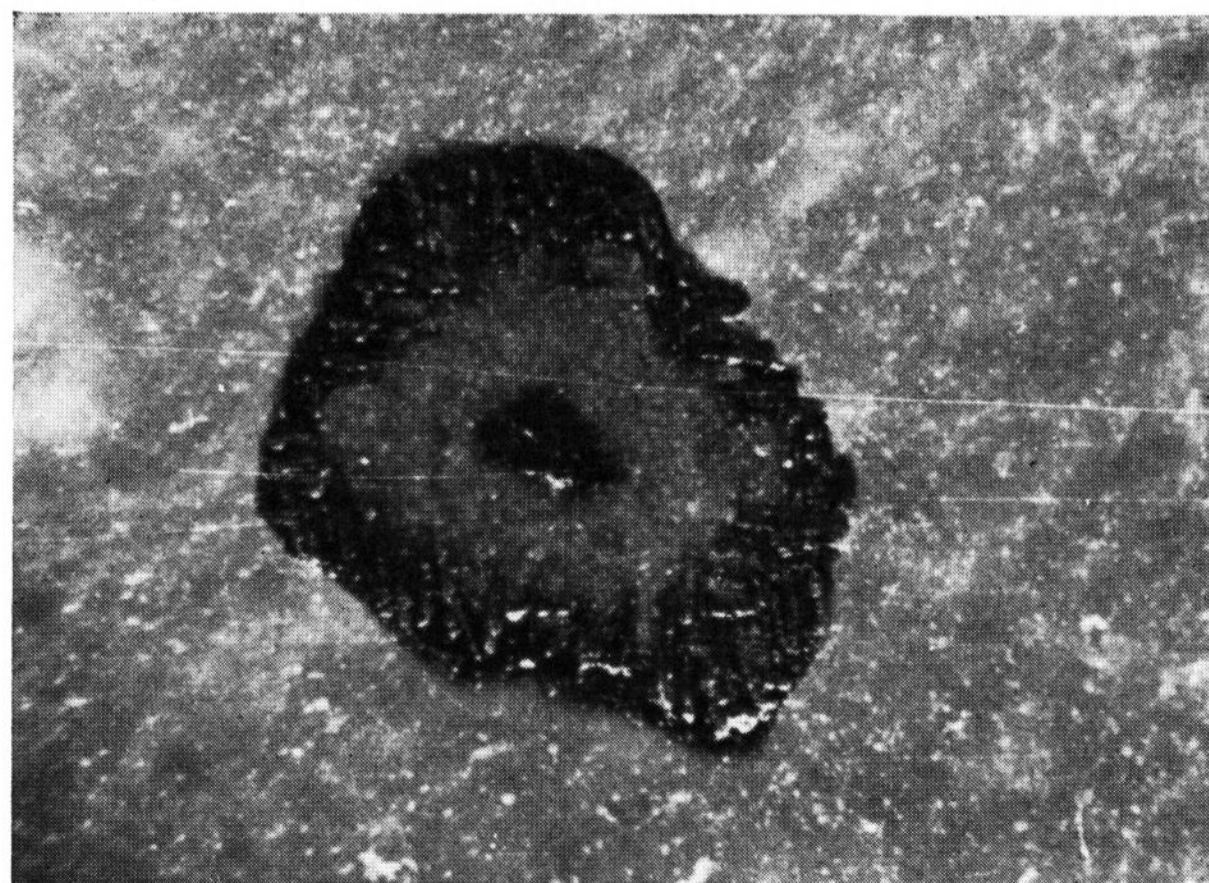


Bild 3. Chromitkorn aus einem ungebrauchten Magnesitchromstein, in Natron-Kalk-Kieselglas eingeschmolzen (56 h, 1300 °C).

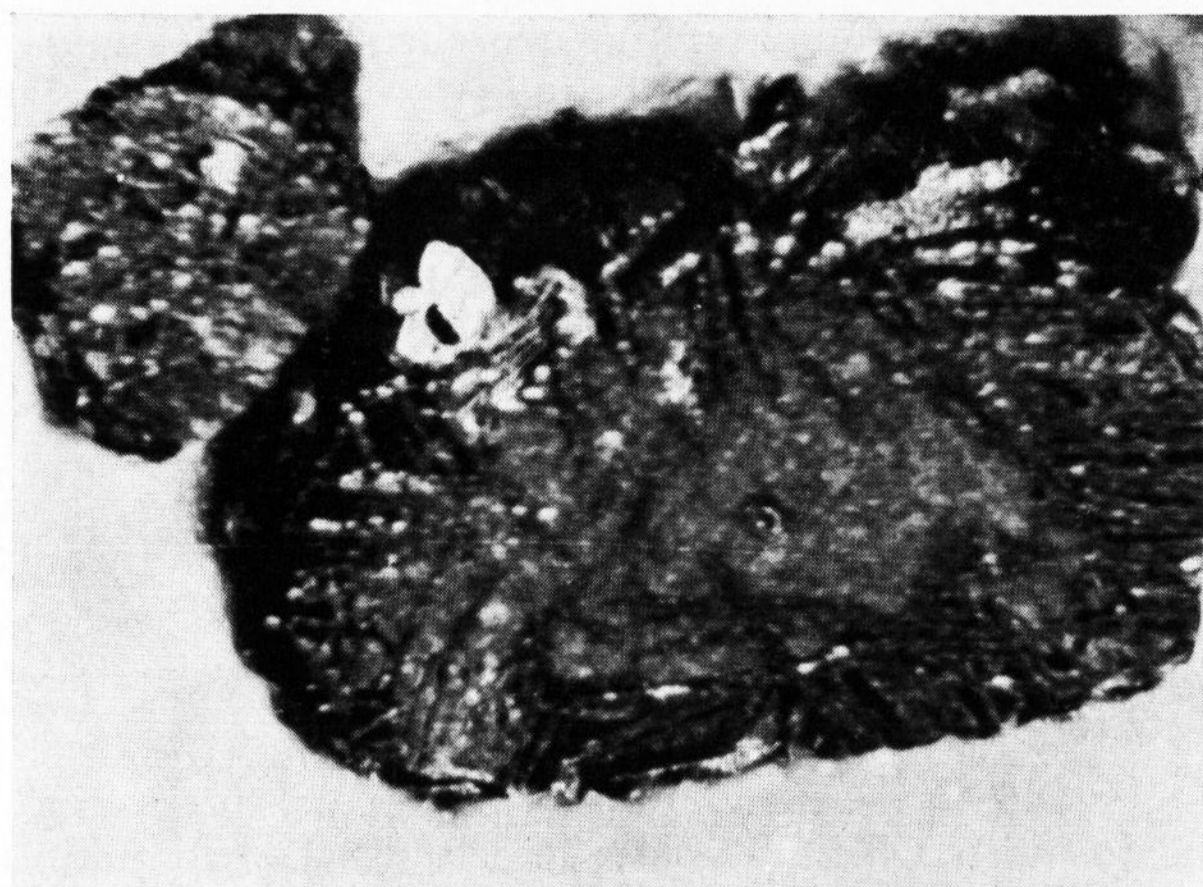


Bild 4. Chromitkorn aus einem gebrauchten Magnesitchromstein in Natron-Kalk-Kieselglas eingeschmolzen (56h, 1300°C).

Die Bilder 2, 3, 4 und 5 zeigen den Zerfall der Chromitkörner in der Glasschmelze. Eine weitere Unterscheidung der Chromite ist über ihre Längenausdehnung möglich. Aus dem Schmelzsand der Hütte, welche die Schwierigkeiten mit Chromiteinschlüssen hatte, wurden Chromerzkörner aus dem Sand isoliert. Ihre Länge schwankte zwischen 138 und 380 μm . Die in der Produktion nachgewiesenen Chromite hatten zumeist eine

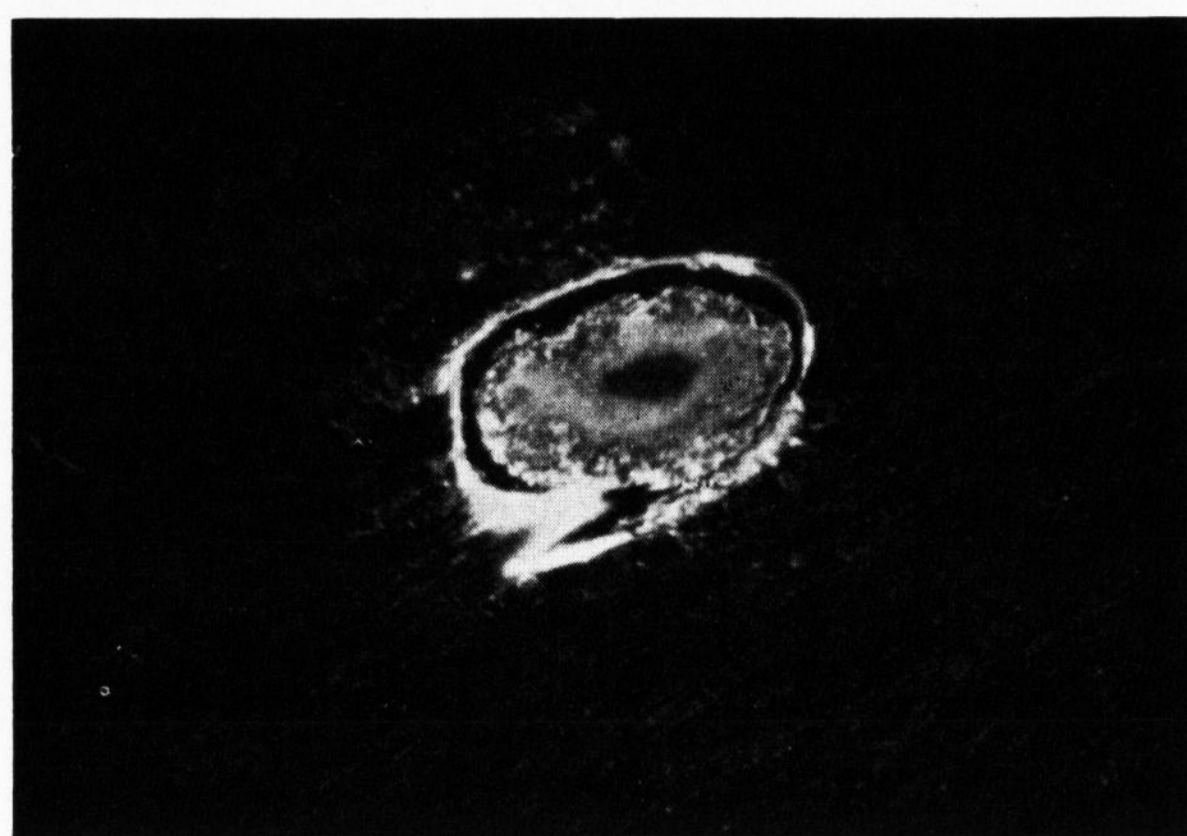
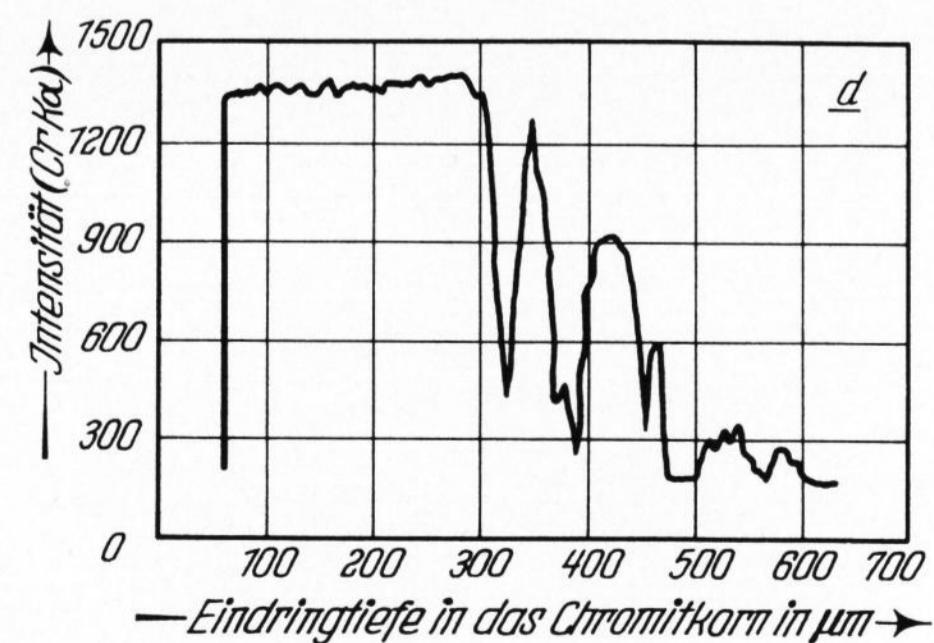
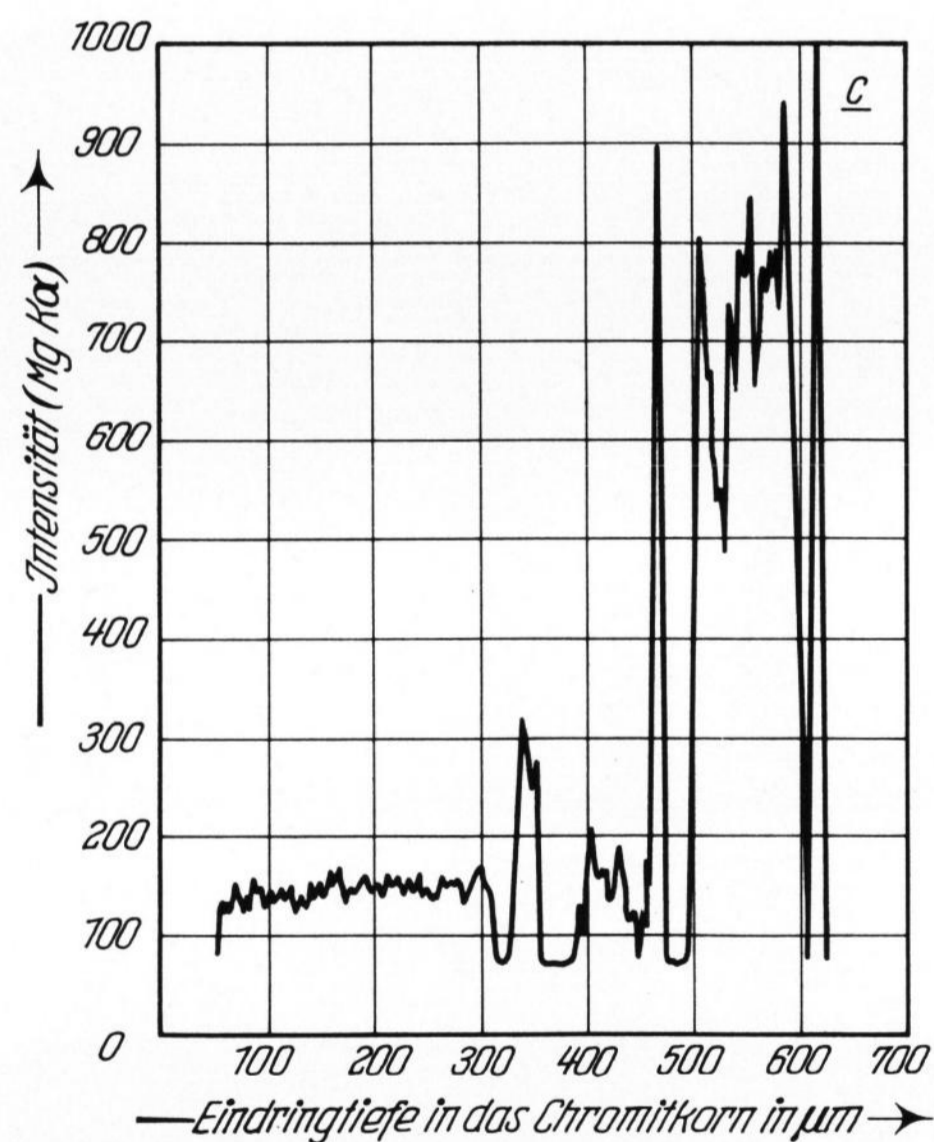
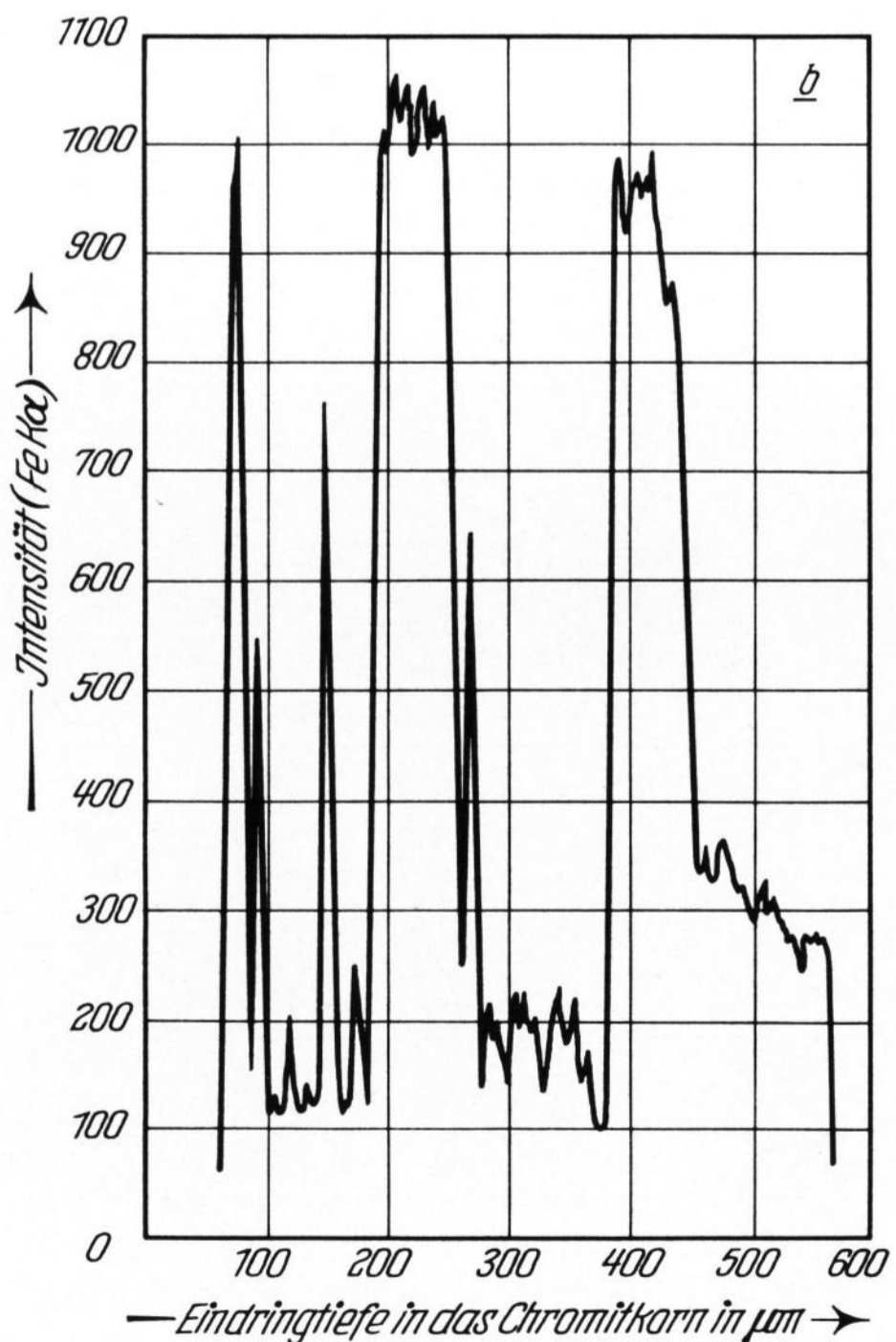
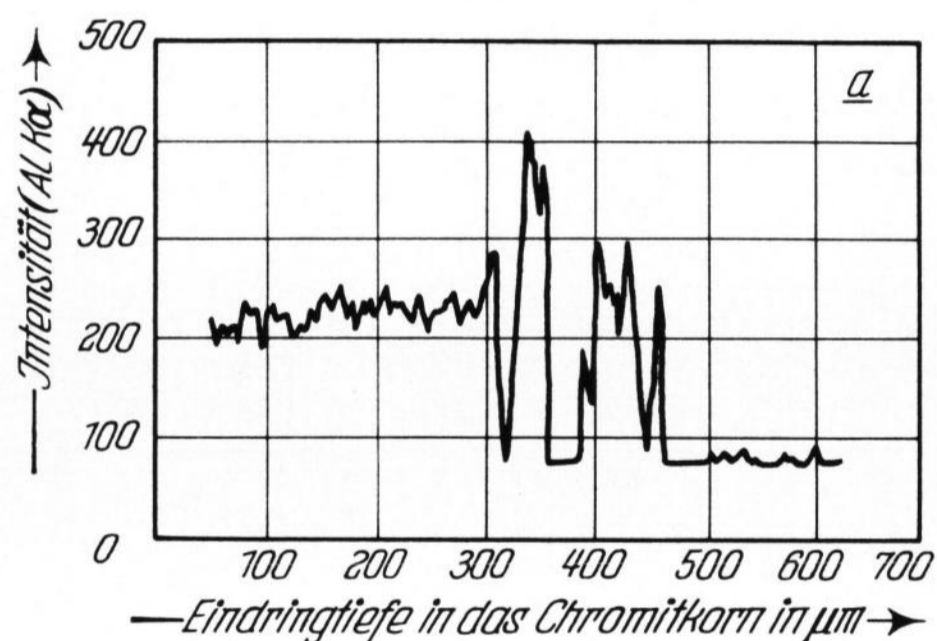


Bild 5. Chromitkorn, aus Schmelzsand isoliert und in Natron-Kalk-Kieselglas eingeschmolzen (56 h, 1300 °C).

Länge von 330 bis 960 μm . Die Autoren fanden jedoch auch Chromite im Glas, deren Herkunft im Sand liegt. Diese weisen im Kern einen hohen Eisengehalt und kein Aluminium auf. Sie sind aber schon rein äußerlich durch ihre geringeren Längenausdehnungen von denen, die aus den Kammersteinen stammen, zu unterscheiden (vgl. z. B. Bild 3 und Bild 5).

Durch die Aufnahme von Flußmitteln aus der Ofenatmosphäre bzw. aus dem verstaubten Gemenge kommt es zur Bildung von Forsterit und Monticellit, was als



Bilder 6a bis d. Aufbau eines Chromitkornes, aus einem ungebrauchten Magnesitchromstein präpariert, Verteilung von a) Al, b) Fe, c) Mg, d) Cr.

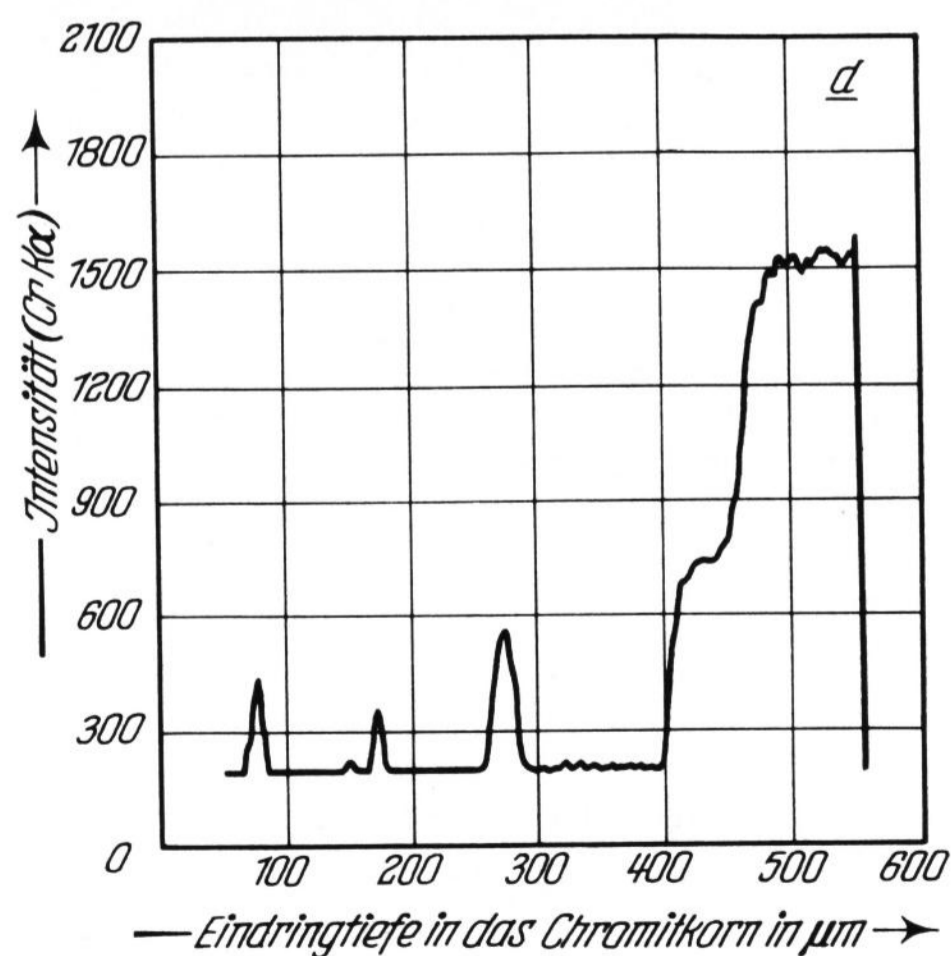
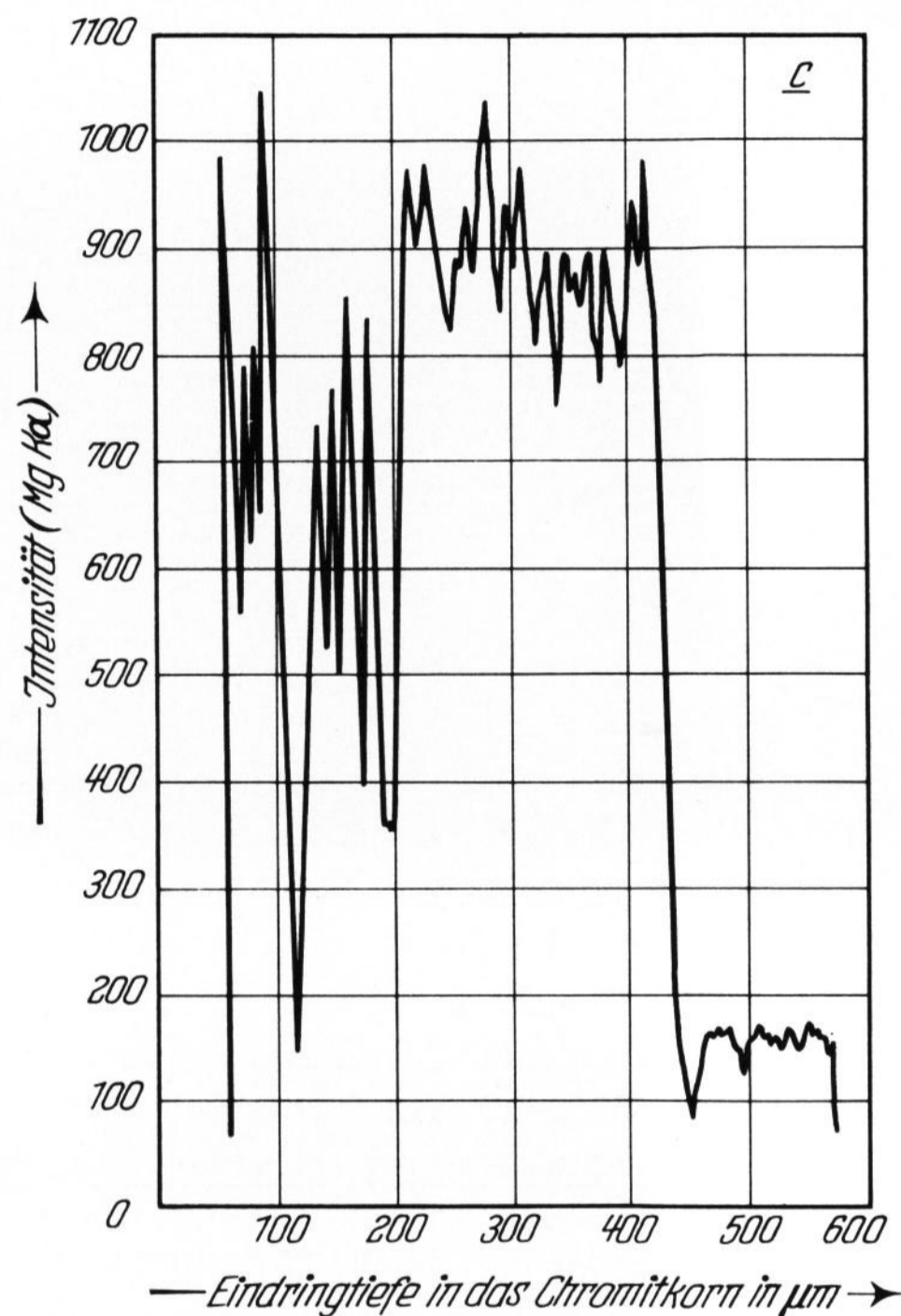
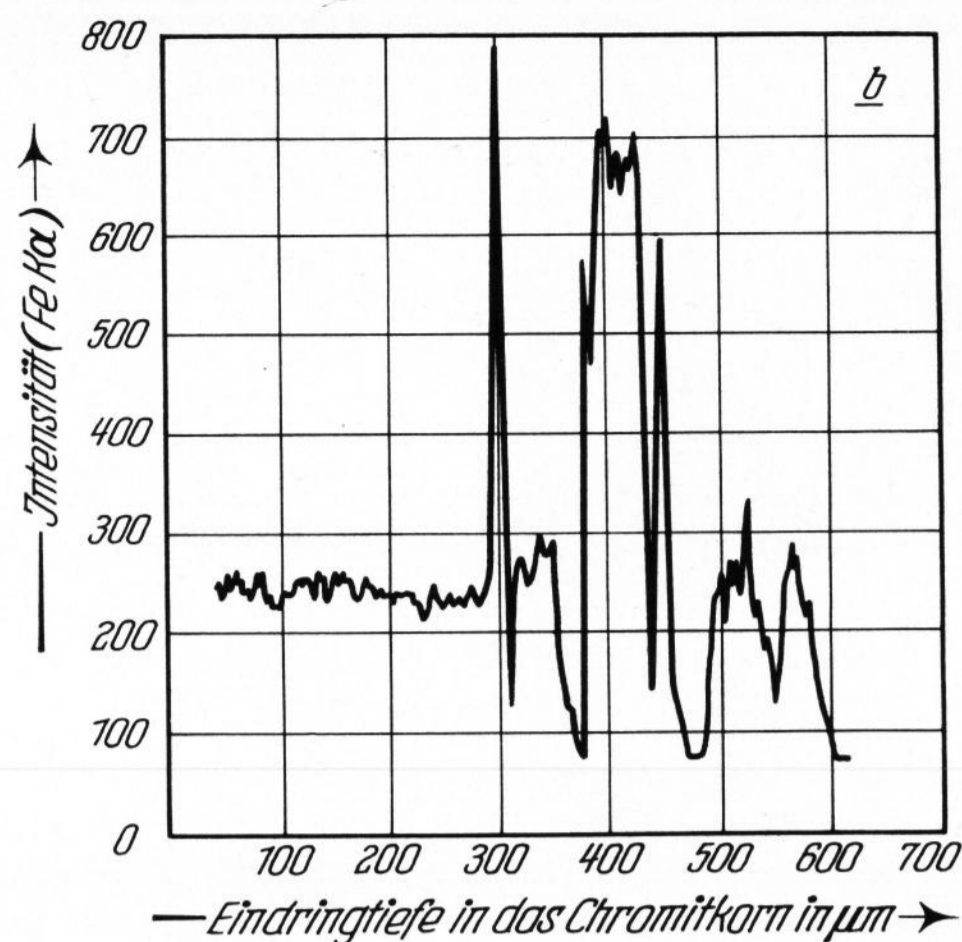
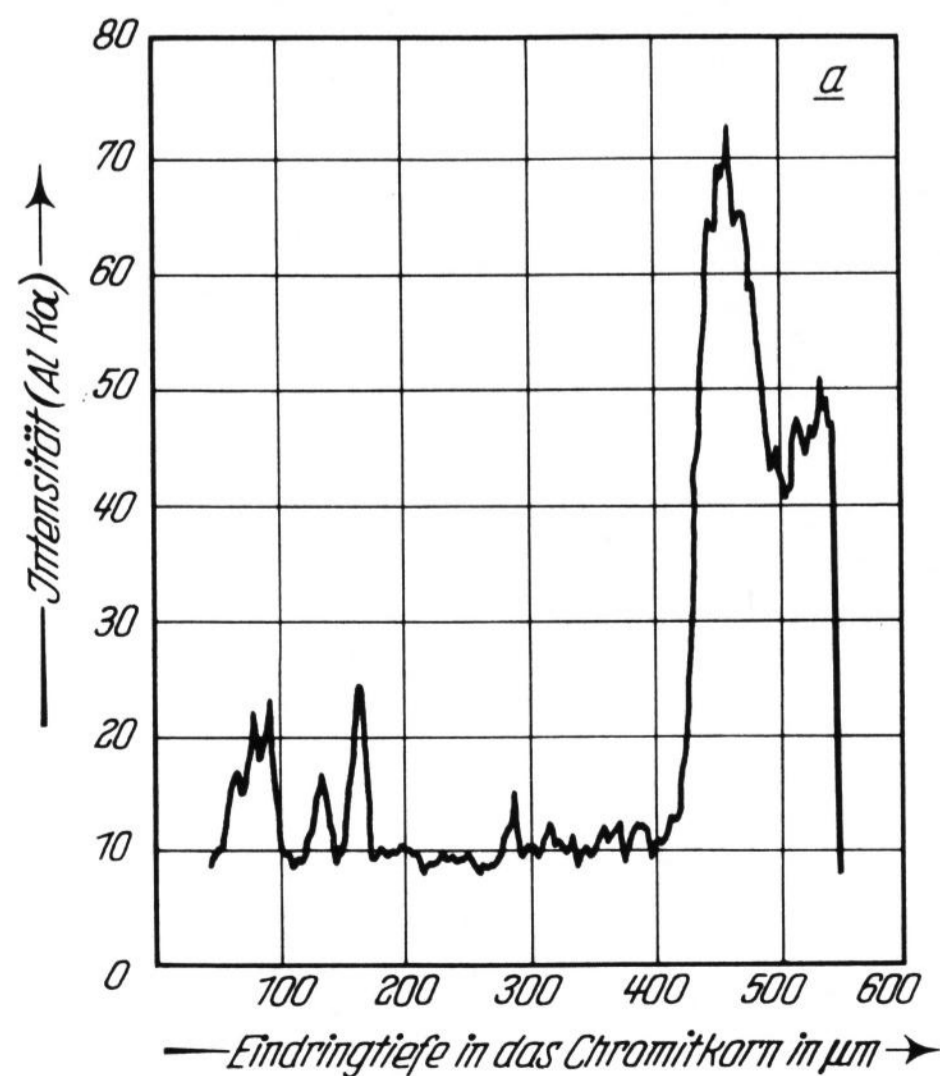
Beweis dafür angesprochen werden kann, daß neben Alkalioxiden und Calciumoxid auch Siliciumdioxid aufgenommen wird. Durch diese Aufnahme an Fremdstoffen und Reaktion mit dem Magnesiumoxid kommt es zu einer Ausdehnung des Steins, der, auch durch die wechselnde Temperatur und Zusammensetzung der Ofenatmosphäre geschwächt, u. U. sogar vollständig zerstört wird. Auch Abplatzungen größerer Steinkrusten sind in diesem Zusammenhang möglich. In diesen Steinkrusten konnten auch Nickel und Vanadium in deutlichen Mengen nachgewiesen werden. Diese beiden Elemente stammen aus dem Heizöl und werden mit den Abgasen in die Regenerativkammern eingetragen.

In diesen Ablagerungen wurden neben gelben Diopsiden giftgrüne Olivinkristalle festgestellt. Halbmikroanalysen ergaben einen Gehalt von etwa 7% Ni und 0,4% Fe. Der Gehalt von 1,7% Na ließ es unbestimmt, ob das Natriumoxid als Silicat das Olivinkorn überzog oder in diesem eingebaut war. Quantitative Untersuchungen mit der Elektronenstrahlsonde ergänzten diese Feststellung. Es handelt sich um einen nickelhaltigen Forsterit etwa folgender Zusammensetzung: $(Mg_{1,75}, Ni_{0,25}) SiO_4$, der praktisch eisenfrei ist.

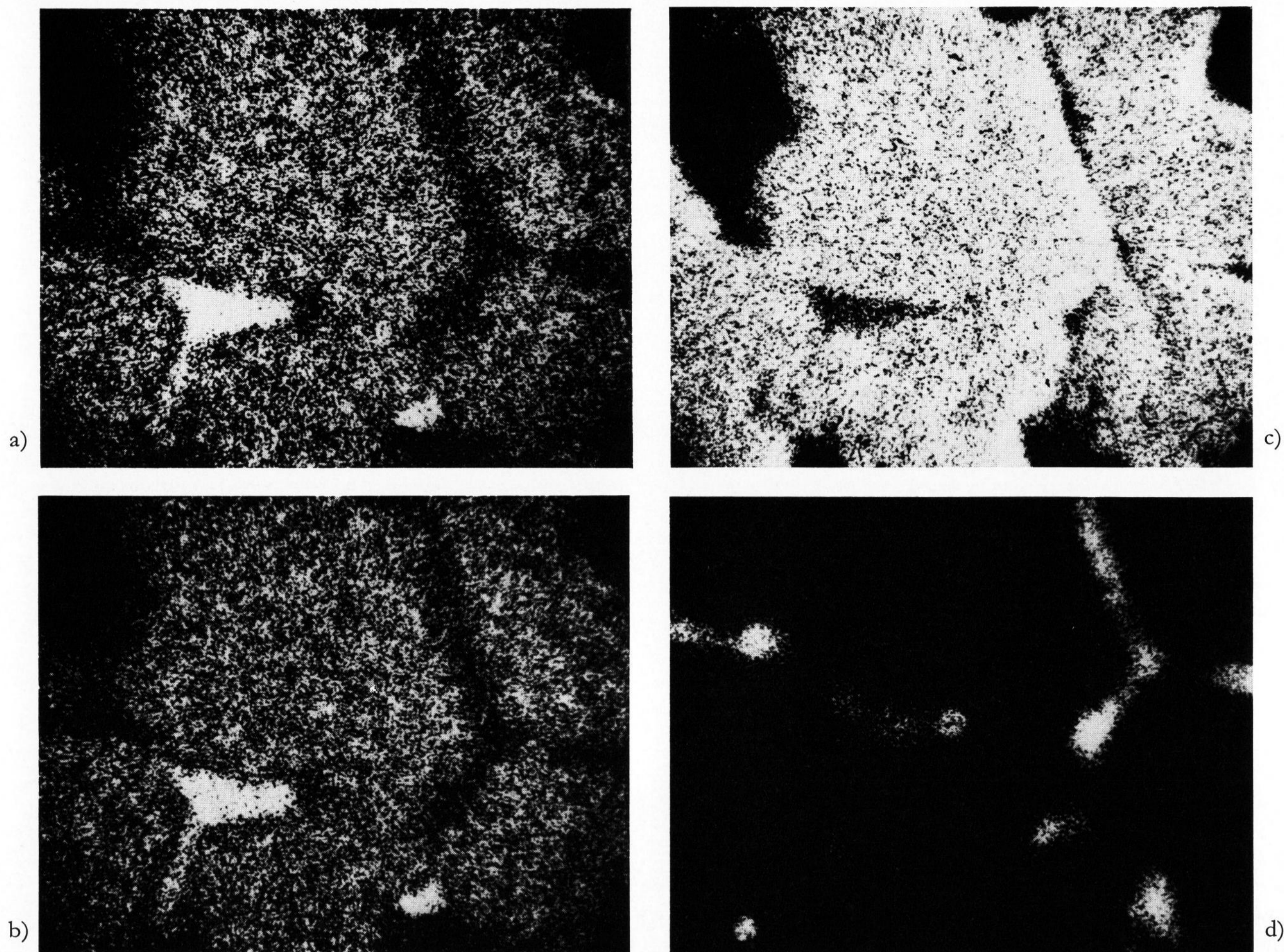
Demnach müssen über längere Zeit oxydierende Bedingungen geherrscht haben, da das Eisenoxid durch Oxydation und Diffusion entfernt wurde, während das zweiwertige Nickel eingebaut werden konnte.

Mikroskopisch stellt man an den Chromitkörnern gebrauchter Kammersteine gegenüber den ungebrauchten eine starke Rekrystallisation fest. LINDLEY fand an herauspräparierten Chromitkörnern von gebrauchten Steinen Härtewerte, die sich dem Chromit nicht zuordnen ließen. Messungen an Anschliffen im Auflicht ergaben im Vergleich mit Untersuchungen an Chromiten unterschiedlicher Zusammensetzung und Herkunft, daß die Körner in ihrem Eisen- und Magnesiumgehalt stark schwanken. Das Innere der Körner unterschied sich wesentlich vom äußeren Rand. Mikrosondenaufnahmen (Bilder 6 und 7) bestätigen diese Vorstellung.

Der verwendete Kammerstein hatte einen geringen Gehalt an Chromerz (etwa 7% Cr_2O_3). Mikroskopisch ließen sich nur wenige Körner feststellen. Um einen Überblick über die Zusammensetzung des Chromerz-



Bilder 7a bis d. Aufbau eines Chromitkornes aus einem gebrauchten Magnesitchromstein nach siebenjähriger Wannenreise, Verteilung von a) Al, b) Fe, c) Mg und d) Cr.



Bilder 8a bis d. Ungebrauchter Magnesitchromstein, Periklas-Bereich, Verteilung von Cr, Fe, Mg und Ca, a) Cr, b) Fe, c) Mg und d) Ca.

korns im Anlieferungszustand und im gebrauchten Stein zu gewinnen, wurde eine vorzerkleinerte Probe mit einem verdünnten Säuregemisch $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ behandelt, der Feinstanteil des Rückstandes abgesiebt und das Körnungsgemisch analysiert (siehe Tabelle 1). Während das Korn im ungebrauchten Stein, wie zu erwarten, einem Chromerz entspricht, ist im Verlaufe der siebenjährigen Beanspruchung durch Austauschvorgänge das Korn ärmer an Cr_2O_3 und reicher an Fe_2O_3 , während der Al_2O_3 -Gehalt nahezu unverändert blieb und der MgO -Gehalt innerhalb der Fehlergrenzen dem eines Spinells entspricht. Eine Kontrolle mit der Elektronenstrahlsonde an einigen Körnern zeigte, daß mit Ausnahme der Randpartien dieser Austausch $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ recht gleichmäßig über das einzelne Korn verteilt war. Die Randpartien ließen das Auftreten von Korund mit unterschiedlichem Fe-Cr-Gehalt erkennen.

Ergänzend wurden Steinschliffe in der Elektronenstrahlsonde untersucht. Bild 8 zeigt den Aufbau des magnesiumoxidreichen Anteils, Bild 9 den Übergang von einem der wenigen größeren Chromerzkörner zum Sintermagnesit und Bild 10 den chemischen Aufbau der verschiedenen Komponenten des gebrauchten Steines. Die vergleichende Auswertung wurde am elektronisch registrierten Konzentrationsprofil vorgenommen.

Der Stein im Anlieferungszustand (Bilder 8 und 9) läßt die übliche Verteilung der Elemente in und um den

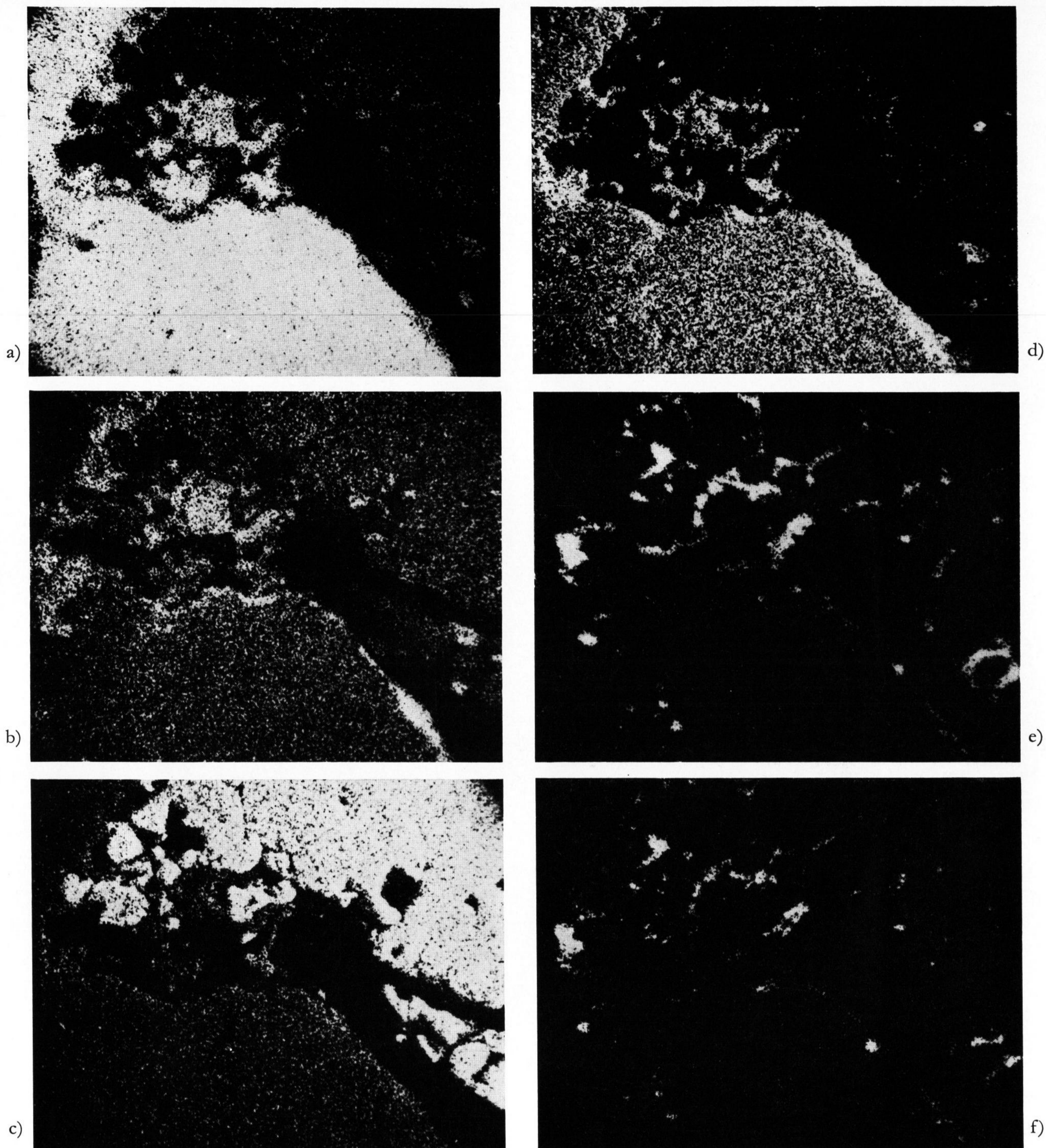
Periklas erkennen; eine gleichmäßige Konzentration von Chrom und Eisen im Periklas, im Gebiet von Silicat-Taschen die Ausscheidung von sekundären Chrom-Eisen-Aluminiumhaltigen Spinellen sowie Randschichten um das Chromerzkorn, die aus Sesquioxiden variabler Zusammensetzung bestehen.

Im gebrauchten Stein sind im Periklas z. T. grobkristalline Ausscheidungen zu erkennen, wobei das Verhältnis von Cr:Fe:Al unterschiedlich ist. Es ist anzunehmen, daß die gröber ausgeschiedenen Spinelle eisenreicher und aluminiumärmer, die feinen Ausscheidungen aluminiumreicher und chromärmer sind. Die Reaktionsschicht zwischen dem Chromerz und dem Periklas ist im Eisen- und Aluminiumgehalt höher, im Chromgehalt niedriger als im Chromerz.

Tabelle 2. Eindringtiefe von CaO, Na_2O und NiO in Magnesitchromsteine, während siebenjähriger Wannenreise in Gew.-%

Zone (20 mm)	CaO	Na_2O	NiO	
Warme Seite	1	0,85	1,76	1,54
	2	0,8	1,76	0,95
	3	2,0	1,9	0,28 ¹⁾
Kalte Seite	4	0,8	2,12	0,34

¹⁾ Riß mit Schmelzphase gefüllt.



Bilder 9a bis f. Verteilung von Cr, Fe, Mg, Al, Ca und Si in einem ungebrauchten Magnesitchromstein, Chromerzkorn — Periklas,

a) Cr, b) Fe, c) Mg, d) Al, e) Ca und f) Si.

Durch die oxydierende Ofenatmosphäre wurde der Chromit teilweise bis zum Chromat oxydiert. Ferner wanderte das vom zweiwertigen zum dreiwertigen Zustand oxydierte Eisen des Chromits gemeinsam mit dem Aluminiumoxid in die Randzone der Chromerzkörner, wodurch deren hohe Härte erklärt wird (Fe- und Cr-haltiger Korund).

Die Autoren bestimmten auch das Eindringen von Nickeloxid, Natriumoxid und Calciumoxid in die Magnesitchromsteine nach siebenjähriger Wannenreise. Das Natriumoxid entstammt dem Gemengestaub, der sich,

wie schon ausgeführt, auf den Steinen abgelagert. Das Nickeloxid kommt, wie bereits erwähnt, in dem Heizöl vor und gelangt mit den Abgasen in die Kammern. Die erhaltenen Analyseergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Natriumoxid ist kontinuierlich bis zur kalten Seite angereichert, das Calciumoxid hat vermutlich wegen der Wanderung calciumhaltiger Silicate ein Maximum vor der Wanderungsgrenze. Die Diffusion von Nickeloxid, Eisen(III)-oxid, Kobaltoxid und Chrom(III)-oxid in Periklas wurde von ZAPLATYNSKY [1] und TAGAI, IWAI, ISEKI und SAHO [2] behandelt. Bild 11

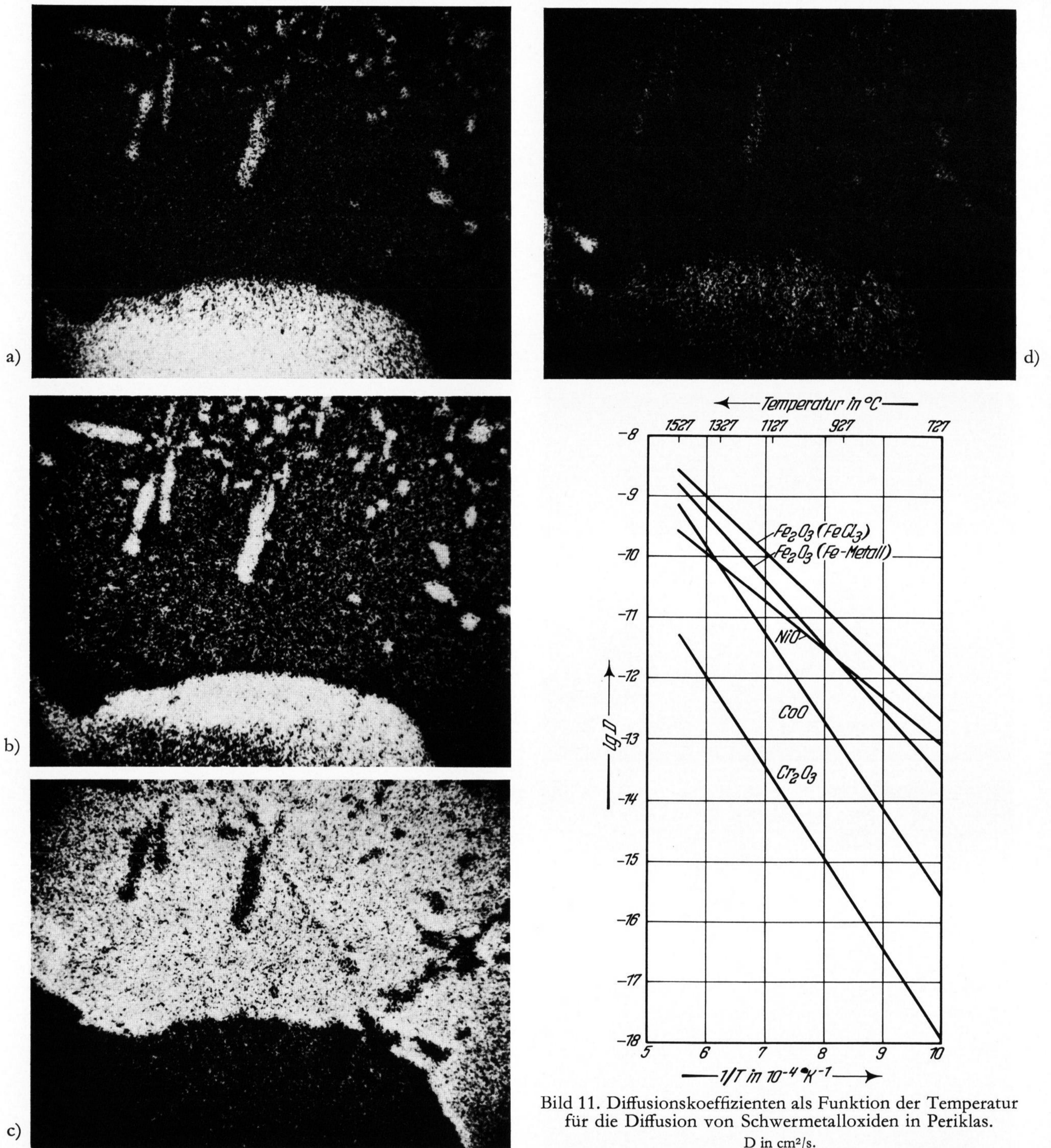


Bild 11. Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur für die Diffusion von Schwermetalloxiden in Periklas.
D in cm²/s.

Bilder 10a bis d. Verteilung von Cr, Fe, Mg und Ca in einem gebrauchten Magnesitchromstein, Chromerzkorn — Periklas mit sekundären Spinellen,
a) Cr, b) Fe, c) Mg und d) Al.

zeigt zur Information die von ihnen bestimmten Diffusionskoeffizienten der einzelnen Metalloxide als Funktion der Temperatur.

Durch diese Versuche dürfte der Beweis erbracht sein, daß sowohl die Chromite als auch abgelagerte Nickel- bzw. Vanadiumverbindungen durch Zerfall der

Kammersteine in die Glasschmelze eingetragen werden und daher sporadisch an einzelnen Stellen des Glasbades angereichert auftreten können.

Die Mikrosondenaufnahmen wurden im Hause der Firma Schott & Gen., Mainz, von Herrn Dr. DÖRR und im Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, von Herrn WOHLLEBEN durchgeführt. Die Isolierung und Präparation der einzelnen Phasen sowie deren chemische Untersuchung übernahmen im Zentrallabor der Vereinigten Glaswerke Aachen Fräulein DREESSEN und Herr ARNOLDS.

Literatur

[1] ZAPLATYNSKI, I.: Diffusion of Co²⁺ and Ni²⁺ in magnesium oxide. J. Amer. ceram. Soc. 45 (1962) S. 28—31.

[2] TAGAI, H. u. a.: Diffusion von Eisen-, Mangan- und Chromoxiden in Magnesia-Einkristallen. Radex-Rdsch. 1964/65, S. 577—583. (49991)