

Störungen der Glasschmelze durch eisenhaltige Einschlüsse von Fremdkörpern in feuerfestem Material.

(Eine phänomenologische Studie)

Von HANS JEBSEN-MARWEDEL und GERHARD BAUM, Gelsenkirchen.

(Aus dem Laboratorium der Deutschen LIBBEY-OWENS-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung AG., DELOG/Gelsenkirchen-Rotthausen).

(Eingegangen am 21. Mai 1952.)

(Vortrag auf der 26. Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 21. Mai 1952 in Goslar.)

Mikroskopischer Nachweis der Ursache von lokalen Blasenbildungen und von Angriffspunkten der Korrosion durch Glasschmelzen an ihren Grenzflächen mit feuerfestem Material, wenn dieses mit eisenhaltigen Einschlüssen durchsetzt ist.

Unter den vielen Fehlern, die eine Glasschmelze bedrohen, spielen die Blasen eine besonders schwerwiegende Rolle. Ihre Herkunft kann so vielartig sein, daß die Entscheidung über die Fehlerquelle nur schwer möglich ist, und damit besteht zwangsläufig eine erhebliche Unsicherheit hinsichtlich der zu ihrer Beseitigung zu treffenden Maßnahmen.

Allgemeines.

Die Beseitigung der Fehlerquellen im Glas, insbesondere der Blasenquellen, stellt bei denjenigen Glasarten die größten Anforderungen, die ein hohes Stückgewicht aufweisen und zur Auswahl einheitlich fehlerfreier Teile nicht beliebig zerlegt werden können [1]. In diesem Sinne ist es verständlich, daß Tafel- und Spiegelglas für Fehler besonders empfindlich sind, die auf versteckte Ursachen zurückzuführen. Um sie erkennen und gegebenenfalls beseitigen zu können, ist es notwendig, sich mit Einzelheiten zu befassen.

Auf Grund einer allgemeinen Erfahrung der Glashüttenbetriebe besteht die größte Schwierigkeit hinsichtlich der Beurteilung von Fehlerquellen darin, daß immer eine Vielzahl von Ursachen in Betracht gezogen werden muß, die zu ihrer Beseitigung u. U. einander entgegenstehende Maßnahmen erfordern würden¹⁾. In erster Linie ist es also notwendig, die gegebenen Fehlermöglichkeiten so stark zu verringern, daß die Auswahl der potentiellen Fehlerquellen auf möglichst wenige beschränkt bleibt. So wird die Beurteilung der Problematik gewissermaßen „entkompliziert“. Je mehr Einzelfälle an potentiellen Fehlerquellen außer Betracht bleiben können, weil (bzw. wenn) sich ihr Ausbleiben de facto erzielen läßt, desto mehr gewinnt die Betriebsleitung an Klarheit des Überblicks und an Eindeutigkeit ihrer Entscheidungen über schmelztechnische Maßnahmen.

¹⁾ Man befindet sich dabei in derselben Lage wie ein Arzt, der zu entscheiden hat, woher ein Krankheitssymptom stammt, und zur Diagnose oft einen Test nach dem anderen durchführen muß, um zu erkennen, welche Ursachen nicht in Betracht kommen. Nur so kann er bisweilen durch Einengung des pathologischen Sachverhaltes zur richtigen Therapie gelangen. (Vgl. [2, 3, 4]).

Die Verhältnisse sind jeweils eingehend zu prüfen. So genügt es z. B. nicht, den feuerfesten Stein, etwa einen Wannenblock, allein nach seiner Haltbarkeit zu beurteilen. Das ist nur für seine Verwendung im Schmelzraum ohne weiteres zulässig. Mit zunehmender Annäherung an die Arbeits- oder Formgebungsstelle treten jedoch ganz andere Eigenschaften in den Vordergrund. Man kann sich dies an der schematischen Darstellung Bild 1 klarmachen (vergl. die ausführliche Bildunterschrift).

Die Praxis hat gelehrt, daß es daher zweckmäßig ist, einen Ofen nicht mit einem einheitlichen Material auszurüsten, sondern nach einem feuerfesten Material zu suchen, welches jeweils optimale Veranlagungen für die verschiedenen Temperaturbereiche mit sich bringt.

Hier soll das Aufkommen von Blasen aus dem feuerfesten Material unter die Lupe genommen werden.

Blasen aus feuerfestem Material.

Es liegen bereits mehrere Veröffentlichungen über das Verhalten feuerfesten Materials als Quelle von Blasen vor. Folgende Vorgänge können z. B. vom Kontakt des Glases mit dem ff. Material her zu Blasenbildungen in der Glasschmelze führen:

- a) Das Luftvolumen des Porenraums kann im Zuge der Korrosion angeschnitten, freigelegt bzw. durch Kapillarität verdrängt werden und in die Glasschmelze eintreten [5]. Dabei spielt die Form des Porenraums (d. h. ob es sich um einen abgeschlossenen Porenraum oder Porenkanäle handelt) eine entscheidende Rolle. Auch die Einschmelzvorgänge an der Grenzfläche und die Art der Freilegung dieses Porenraums durch Schmelzreaktionen sind von Bedeutung [6, 7]. Dazu gehört auch der von J. LÖFFLER [9] betonte Umstand, daß einmal mit dem Glas in Berührung tretende Hohlräume sofort einen weiteren Austritt von Gasen aus der Schmelze in diese Hohlräume bewirken. Sie lösen damit seine Blähung aus und können zur Bildung von Blasketten beitragen.
- b) Der Auflösungs Vorgang als solcher kann durch Anreicherung von Lösungsbestandteilen in der Schmelze

	Haltbarkeit Löslichkeit	Empfindlichkeit gegen Galle	Schlieren- bildung	Steinchen- bildung	Blasen- bildung
Schmelze 1350 - 1500°	+ + + - - -	- - -	-	- - -	[-]
Läuterung 1200 - 1350°	+ + + - - -	-	- - -	- - -	- - -
Abstehen 1000 - 1200°	+ -	- - -	- - -	- - -	- - -

Bild 1. Schema der Anforderungen an feuerfestes Material in verschiedenen Bereichen von Glasschmelzwannen.

Erläuterung:

Es bedeutet das Zeichen + positive, das Zeichen — negative Anforderungen an das Verhalten der Steine im Sinne der verschiedenen Fehlerquellen. Eine Wiederholung des Zeichens legt entsprechenden Nachdruck auf diese Forderung, und zwar:

1. Die Haltbarkeit muß am größten im Schmelzraum sein; ihr reziproker Wert, die Löslichkeit, daher am kleinsten. Im Sinne abnehmender Temperatur bis zum Bereich der Formgebung des Glases nimmt die Anforderung an Haltbarkeit wegen geringerer thermischer Exposition im allgemeinen ab (Ausnahmen: Körper mit hohem Durchsatz wie Ringe, Stiefel, Feeder usw.).
2. Die Empfindlichkeit gegen Galle muß in der Schmelze möglichst gering sein. Da in der Läuterung kaum Galle auftritt, ist diese Anforderung hier unerheblich. Weil aber im Absteheraum gelegentlich Niederschläge von Galle aus der Ofenatmosphäre, wenn auch nur in Form korrodierend wirkender dünner Häutchen, vorkommen können, muß die Anforderung an dieser Stelle schon wieder eine gehobene sein.
3. Bezüglich der Schlierenbildung sind in der Schmelze kaum besondere Anforderungen zu stellen. Auch in der Läuterung dürfen Ab- oder Auflösungen noch als wenig gefährlich für die Produktion angesehen werden. Mit zunehmender Annäherung an die Formgebungsstelle kann sich aber eine Schlierenbildung sehr bösartig auswirken und muß daher so gering wie möglich gehalten werden.
4. Die Neigung des feuerfesten Materials, u. U. Steinchen zu geben, ist in allen Schmelzbereichen zu verwerfen, weil einmal abgelöste unlösliche Körper im Zuge der Glasströmung mit abnehmender Temperatur wenig Neigung haben zu verschwinden. Wegen des differenzierten Verhaltens von Magerkorn und Bindemittel bei gemäßigter Temperatur (ähnlich der Wirkung verdünnter Ätzmittel auf metallischen Anschliffen) muß auch im Bereich der Läuterung eine Steinchenbildung weitgehend bekämpft werden. Im Absteheraum der Schmelze darf sie überhaupt nicht auftreten, weil sie schon in geringstem Umfang die Fabrikation stören würde.
5. Bezüglich der Blasenbildung wäre zu sagen, daß sie zwar unerwünscht ist, in der Schmelze aber praktisch überhaupt keine Rolle spielen dürfte. Das Minussymbol wurde daher eingeklammert. Auch in der Läuterung sind Blasenbildungen, die aus dem feuerfesten Material herrühren, wohl ohne Gefahr für die Fabrikation. Von außerordentlich nachteiliger Wirkung auf die Produktion ist aber eine Blasenabgabe in der Nähe der Formgebungsstelle. Hier waren also wieder drei Symbole einzusetzen.

Man erkennt, daß die Anforderungen an das feuerfeste Material hinsichtlich der Fehler, die es in der Glasschmelze verursachen kann, zum Teil genau umgekehrt verlaufen wie die Anforderungen an seine Haltbarkeit.

ze, die als stabile Säure wirken (SiO_2 , Al_2O_3), zur örtlichen Verdrängung von flüchtigen Bestandteilen führen (Verdrängung von $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ in Form von Blasen).

- c) Etwa in dem Porenraum abgelagerter, von reduzierendem Brennprozeß herrührender, fein verteilter Kohlenstoff kann durch Reaktion mit Schmelzbestandteilen des Glases (zumal oxydierender Art, wie z. B. SO_3) Anlaß zu erheblichen Störungen geben.

Die angeführten Fälle gehen von der Voraussetzung aus, daß das ff. Material, sei es als solches (a, b), sei es durch fehlerhafte Behandlung (c), im ganzen eine gewisse Veranlagung haben kann, Blasen zu erzeugen.

Nicht behandelt wurden bisher diejenigen Fälle, bei denen die lokale (oft stark lokalisierte) Beschaffenheit des ff. Materials Einfluß auf die Glasschmelze nimmt. Hierzu gehört ein weiterer Fall.

- d) Mit der Glasschmelze leicht zersetzliche Bestandteile, wie z. B. Siliziumkarbid-Partikel, können geradezu katastrophal wirkende Quellen der Zersetzung von Schamotte und massenweiser Blasenbildungen ausmachen [10]. Sie können z. B. bei mangelhafter Reinigung der Zerkleinerungsmaschinen in die aufzubereitende Schamottemasse gelangen. Bereits Spuren davon genügen, um erhebliche Störungen hervorzurufen. Infolgedessen ist auch nicht von der Hand zu weisen, daß die vom Beschleifen der Oberfläche von ff. Steinen herrührenden SiC-Partikel, die in die Oberfläche eindringen, wahrscheinlich ebenfalls schon zu stören vermögen, wenn auch nur vorübergehend während der Auflösung der Oberflächenschicht.

Es handelt sich bei diesen Betrachtungen um solche Steine, die nicht den höchsten thermischen Anforderungen ausgesetzt sind und ihnen also auch nicht gewachsen zu sein brauchen. Denn es gibt in jedem Glasschmelzofen Stellen, wo allerhöchste Feuerbeständigkeit nicht erforderlich ist. Dafür muß aber um so mehr Wert gelegt werden auf einen möglichst hohen Sicherheitsgrad im Hinblick auf die störungsfreie Auflösung in der Glasschmelze kurz vor ihrer Formgebung [11]²⁾. Lokale Verunreinigungen können diese spezielle Eigenschaft in Frage stellen.

Eisenhaltige Einsprenglinge.

Leider sind in deutschen Rohstoffen und Schamotte in der Regel eisenhaltige Einsprenglinge enthalten. Sie sollen hier — gewissermaßen gutachtlich — unter die Lupe genommen werden, um an ihrem Beispiel zu zeigen, daß der Fremdkörper-Einschluß ein besonderes Problem darstellt und als weitere Möglichkeit zur Störung der Glasschmelze beseitigt werden muß. Es handelt sich dabei vor allem um die Frage der Auswahl des Rohstoff-Vorkommens bzw. seine Überwachung, sowie die Aufbereitung von Tonen, und zwar sowohl der Mager- als auch der Bindemittel, die für die Herstellung des ff. Materials für die Glasindustrie Verwendung finden, sei es beim Hersteller, sei es in der Glashütte selbst, die sich mit eigenen ff. Körpern versieht.

²⁾ Es ist bemerkenswert, daß auch die Fachausschußberichte der DGG Nr. 38 und 39 über Haltbarkeit und Erfahrungen mit ff. Steinen sich noch nicht mit der Frage einer Blasenbildung befassen.

Nicht selten entdeckt man in der Struktur des ff. Materials kleine und kleinste schwarze Einsprenglinge, denen man schon mit einer gewöhnlichen Lupe ansehen kann, daß sie beim Brand einen Verschlackungsprozeß erlitten bzw. einen solchen in ihrer Umgebung hervorgerufen haben (Bild 2a). Nach der Analyse herauspräparierter Teilchen, z. B.: SiO_2 : 62,18; Al_2O_3 : 24,18; Fe_2O_3 : 12,50; CaO : 0,90; MgO : 0,22%, ist ihre schmelzpunktniedrigende Wirkung in erster Linie dem lokal vorhandenen hohen Eisenoxydgehalt zu danken. Verfolgt man die Herkunft solcher schwarzen Einschlüsse rückwärts, so sind sie in gebrannten Tonen, die sonst noch keinerlei Verarbeitung erfahren haben, häufig schon mit ihren dunklen Diffusionshöfen nachzuweisen (Bild 2b); sie treten schärfer aber erst nach dem erfolgten Brand des ff. Materials hervor. Im rohen Ton nimmt man sie meist nicht wahr, weil sie, von einem dünnen Tonfilm überzogen, sich in der Farbe nicht von ihrer Umgebung unterscheiden. Erst durch den Brand schmelzen die Einsprenglinge, ihre Umgebung verschlackend, ein und brechen, sofern sie sich nahe genug an der Oberfläche befinden, als Krater oder Pustel nach außen durch. Sie können mehrere Millimeter tief ausfallen und sind oft von einer Schaumkrone bedeckt, die auch schon ohne jede Zutat die Neigung zur Blasenbildung verrät (Bild 3a, b, c). Dieses Verhalten deutet schon auf die lokale Anfälligkeit des mit solchen Tonen hergestellten

ff. Körpers hin. Es ist naheliegend, bei diesen Fremdkörpern an die bekannte Tatsache zu denken, daß zahlreiche Tonvorkommen durch Einschlüsse von Markasit, einer radial kristallisierten Variante von Pyrit FeS_2 verunreinigt sind. Diese müssen sich beim Brennen in FeO bzw. Fe_2O_3 verwandeln.

Von großem Nachteil ist die Tatsache, daß dieses Mineral trotz seines hohen Eisengehaltes unmagnetisch ist und daher bei Anwendung eines Magnetabscheiders nicht erfaßt wird.

Bereits die unmittelbare Betrachtung von Bild 3a, b, c läßt erkennen, daß schon beim chemischen Umsatz mit ihrer „trockenen“ Umgebung beachtliche Gasmengen ihre Hand im Spiele haben, und daß ihre Entbindung sich langsam und nachhaltig vollzieht. Stück für Stück ist also in der Lage, der Glasschmelze Schaden zuzufügen. Wenn man bedenkt, daß mit zunehmender Abtragung des ff. Materials durch Korrosion immer neue Körner freigelegt werden können, wird begreiflich, wie außerordentlich störend sich diese Verunreinigung auswirken kann und wie groß die Bemühung sein muß, sie schon bei der Fabrikation auszuschalten.

Es ist von systematischen Versuchen her bekannt, welche wesentliche Schmelzpunktniedrigung von recht geringen Mengen FeO als basisch hoch aggressivem Stoff auf feuerfeste Stoffe ausgeübt werden kann. Unter einer ganzen Reihe verschiedenster, verschlackend wirkender Metall-

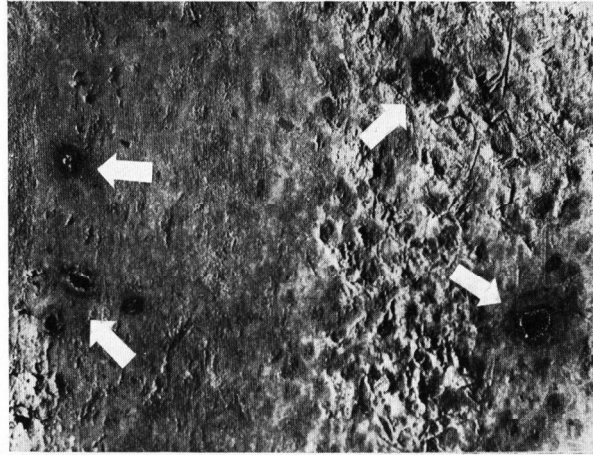


Bild 2a. 4 Schlackeneinschlüsse in der Brennhaut.
Bild 2b. Schwarze Schlackenhöfe in gebranntem Ton.

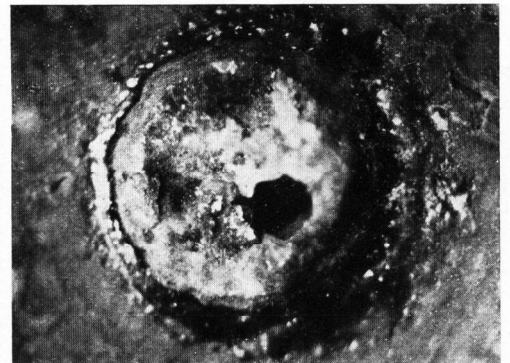
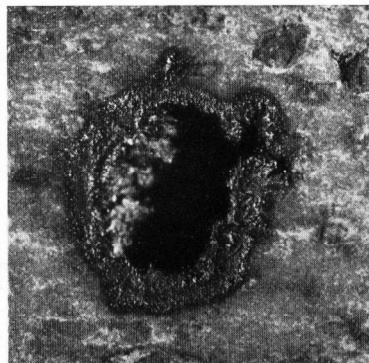
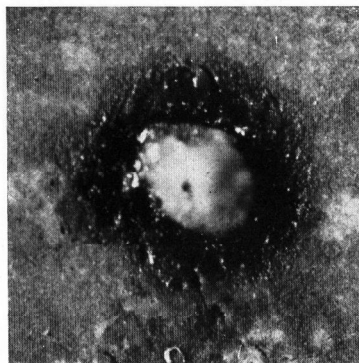


Bild 3a. Schlackenblase auf der Oberfläche eines feuerfesten Körpers. Bild 3b. Schlackenloch auf der Oberfläche eines feuerfesten Körpers. Bild 3c. Schlackenblase auf der Oberfläche eines feuerfesten Körpers.

oxyde stand nach H. SALMANG [12, 13] das FeO hinter dem noch stärker wirkenden PbO an zweiter Stelle. Der Angriff beruht vorwiegend auf dem ther-



Bild 4. Glaskügelchen auf feuerfestem Material (Bruch).



Bild 5. Glas-,pfütze“ auf feuerfestem Material (Bruch).

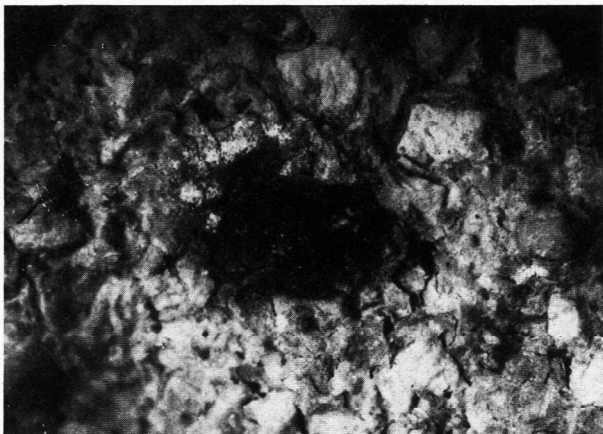


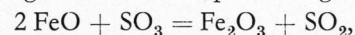
Bild 6. Diffuser brauner Einschlus im Bruch eines Schwimmkörpers.

mischen Zerfall höherer Fe-Oxyde unter Bildung von aggressivem Ferrooxyd.

Nachweis der Wirkung durch Miniaturschmelzen.

Es ist nicht notwendig, diese Fremdkörper aus der Masse des feuerfesten Steines herauszupräparieren, um ihre Wirkung auf die Glasschmelze nachzuweisen. Es genügt schon, auf der Oberfläche eines beliebigen Bruchstückes, auf der entsprechende Einzelheiten sichtbar sind, sich eine winzige Glasschmelze abspielen zu lassen. Entsprechend früheren systematischen Versuchen an Miniaturschmelzen [14] wurden auch hier kleine Glaskügelchen verwendet³⁾. Legt man eine der Größe des dunklen Einschlusses entsprechende Gruppe von Glaskügelchen von etwa 2 mm Ø (1 bis 5 Stück, Bild 4) auf die zu untersuchende Stelle, so läßt sich leicht das Verhalten einer normalen Bruchstelle oder Brennhaut von einer solchen, in der sich ein dunkles Korn befindet, unterscheiden. In Bild 5 sieht man die kleine Glas-,pfütze“, die sich bei horizontaler Lage der Fläche im elektrischen Schmelzofen bei 1000° C aus dem Kügelchen gebildet hat. In Bild 6 erscheint nun ein normales Stück des ff. Materials mit der lokalisierten Störung. Wird es unter gleichen Bedingungen behandelt, so ergibt sich im Gegensatz zu Bild 5 regelmäßig die Erscheinung Bild 7a und b. Es ist kein Zweifel möglich, daß die in Bild 7a und b hervortretende starke Schaumbildung ursächlich mit dem Fremdkörper-Einschluß in Zusammenhang steht, und ein Indikator ist für die der technischen Glasschmelze drohende Gefahr aus der summarischen Wirkung solcher Einsprenglinge.

Dem Zustandekommen der Blasenreaktion kann man u. a. folgenden Reaktionsprozeß zugrunde legen:



wobei der fast immer vorhandene SO₃-Rest im Glas als Sauerstoffspender auftreten und das gebildete Fe₂O₃ eine färbende Verbindung als Silikat eingehen würde. — Auch jeder andere oxydierende Bestandteil des Glases würde die gleiche Wirkung ausüben können.

Analoge Beobachtungen an Wannenblöcken.

Gelegentlich trifft man Steine an, die im praktischen Gebrauch einen stark zerklüfteten Eindruck machen, weil sie von hunderten kleiner, mit braunem Glas ausgefüllter Krater durchsetzt sind (Bild 8). Sie machen dann auch äußerlich einen im ganzen stärker abgenutzten Eindruck als ihre Nachbarn. Jeder noch so kleine Krater bedeutet den Ansatzpunkt für eine verstärkte Korrosion. Die Mehrzahl dieser Krater verrät außerdem, daß ihre Heranbildung mit Reaktionen verknüpft ist, die mit der Erzeugung der in ihnen enthaltenen Blasen verbunden ist. Daß sie sämtlich mit einer stark gefärbten Glasur ausgefüllt sind, muß nicht unbedingt auf die Auflösung eines lokalen eisenhaltigen Partikels zurückgeführt werden. Die Tatsache würde genügen, daß sich der Eisengehalt des Steinmaterials im Trichterschlund sammelt, weil dieser nicht durch die Strömung ausgewaschen wird. Die ungewöhnliche Färbung verrät aber auf jeden Fall die Beteiligung von Eisen.

Unterzieht man die glasierte Oberfläche beliebiger Wannenblöcke oder Schwimmer nach ihrem Gebrauch einer Untersuchung durch die Lupe, so sind oftmals schwärzlichbraune Flecken zu sehen, die zwar eine

³⁾ Dem Glaskügelchen wurde der Vorzug gegeben vor zerstoßenem Gries, weil sie sich als blasenfrei erkennen lassen und auch blasenfrei zusammenschmelzen.

lokale Störung verraten, aber noch nicht sicher auf eine Häufung von Blasen in ihrem Bereich in Vergleich mit der Umgebung (Bild 9) schließen lassen.

Bei näherem Zusehen ist aber ohne jeden Zweifel auszumachen, daß ein großer, wenn nicht der größte Teil dieser dunklen Krater deutliche Zusammenhänge mit den Blasen zeigt (Bild 10). Vielfach handelt es sich selbst bei kleinsten dunklen Flecken um Kraterbildungen, in deren Mitte eine soeben entstehende Blase sich befindet, die im Begriff stand, sich vom Stein zu lösen und ins benachbarte Glas einzutreten (Bild 11).

Der typische Fall ist in Bild 12 bei stärkerer Vergrößerung sozusagen in Reinkultur erfaßt: ein einzelner Korrosionskrater mit darin entstandener Blase.

Kleine abgesprengte Schalen solcher Steine sind oftmals durchsetzt von Hunderten von Kratern, von denen jeder mit Blasen besetzt ist. Die Verwendung von Schamottesteinen mit einer solchen Struktur kann namentlich in der Nähe der eigentlichen Formgebungsstelle zur stän-

Schmelzpunkterniedrigung den Weg in die Umgebung, wobei er selbstverständlich (nicht immer erkennbaren) Porenwegen folgt (Bild 13). Die nach Einwirkung einer

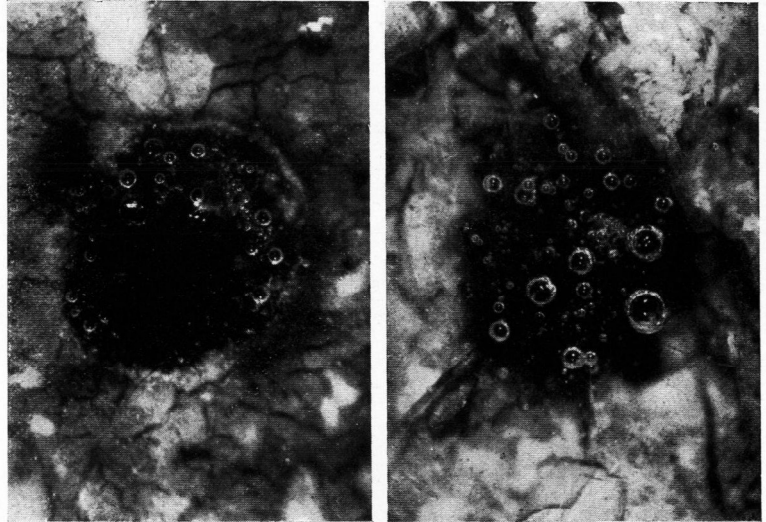


Bild 7a und 7b. Schwarze Einschlüsse mit Blasenbildung unter Glas.

Glasschmelze ohnehin stets vorhandene Diffusionszone ist dementsprechend an jeder einzelnen Stelle, die durch Dunkelfärbung als lokale Störung erkennbar



Bild 8. Wannenblock mit braunen Kratern.

digen Störungsquelle werden, obwohl hier die thermische Beanspruchung als solche nicht annähernd dieselbe ist wie im Schmelzraum.

Gefüge der Schlackenkrater.

Um einen Eindruck von der Wirkungsweise solcher Schlackenkrater zu bekommen, ist es nötig, dieselben im Schnitt oder Anschliff zu betrachten. Selbst bei dicht gebranntem Material sucht sich der Verflüssigungsprozeß durch die eisenhaltige Schlacke über eine lokale

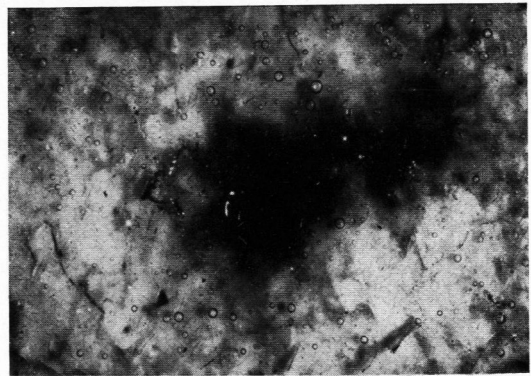


Bild 9. Diffuser brauner Einschuß unter der Glasur.

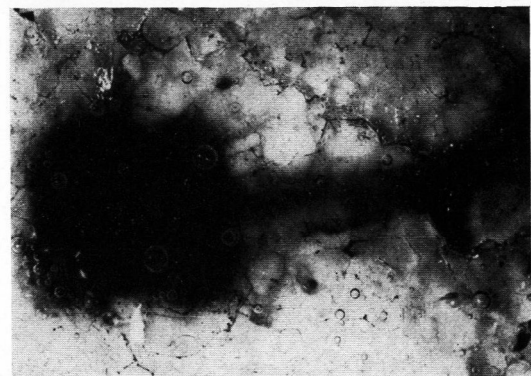


Bild 10. Brauner Einschuß an Schwimmermaterial.

wurde, viel tiefer in den ff. Stein eingedrungen bzw. vorzeitig abgetragen worden (Bild 14).

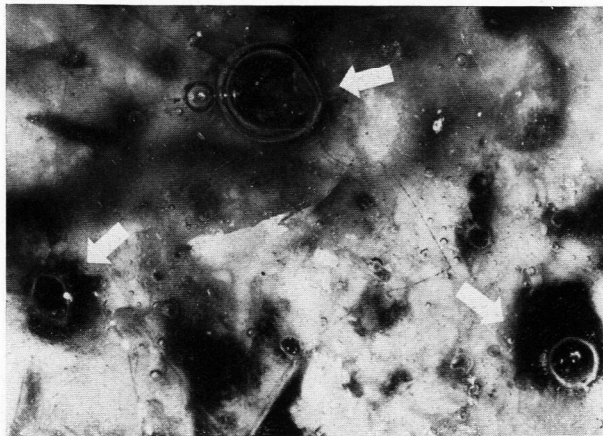


Bild 11. Blasenbildung in Trichtern.

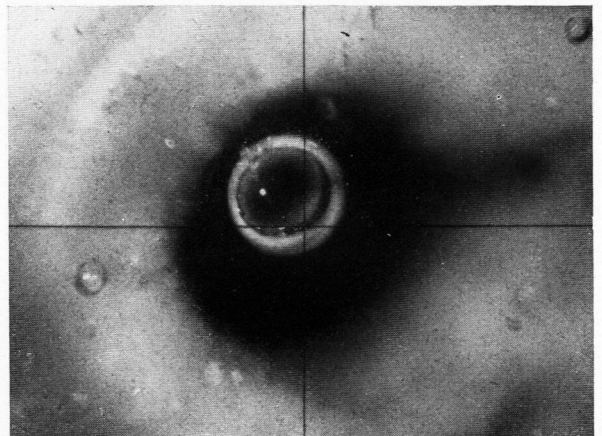


Bild 12. Korrosionskrater mit Blase.

Der Krater bildet oftmals den Ansatzpunkt für tiefgehende Infiltrationen, die bereits vorbereitende Einschmelzarbeit im Sinne lokal verstärkter Abtragung leisten (Bild 15).

Gelegentlich findet man Einbrüche der Schmelze in frisch geschaffene Hohlräume des Steinmaterials, die nur durch eine ganz schmale Pforte mit der Schmelze in Verbindung stehen. Auch für diese ist sowohl die Blasenbildung als auch die verstärkte Infiltration kennzeichnend (Bild 16).

Metallisches Eisen im feuerfesten Körper.

Außer der Verunreinigung der Schamotte durch mineralische Einschlüsse der Tone droht ihnen eine solche durch den notwendigen Zerkleinerungsprozeß des vorgebrannten Magermittels. Keine Zerkleinerungsmaschine, sei es ein Backenbrecher oder ein Kollergang, ist vor Abnutzung bewahrt. Die beanspruchten Teile geben Eisen an das Mahlgut ab, welches durch ein

elektromagnetisches Kraftfeld zur Abscheidung gebracht werden muß. Selbst kurze Unterbrechungen des Magnetabscheiders würden partieweise erhebliche Störungen veranlassen.

In Bild 17 sind die Stahlspäne in einem Kraftfeld eines Magnetpols gezeigt, die allein aus etwa 1 kg Schamotte gewonnen wurden und bereits das Sieb, aber keinen Magnetabscheider passiert hatten.

Es ist verständlich, daß diese Eisenflitter, wenn sie in der Rohmasse verarbeitet werden, gerade wegen ihrer feinen Verteilung darin eine verheerende Wirkung ausüben vermögen. Sie können den oxydierenden Brand nicht

ohne Verwandlung in FeO oder Fe_2O_3 überstehen. Damit aber werden sie in denjenigen Zustand überführt, der sie in die Lage versetzt, eine schmelzpunktniedrigende Wirkung von mehreren 100°C auf ihre Umgebung auszuüben. Sie werden damit zum Angriffspunkt der Korrosion.

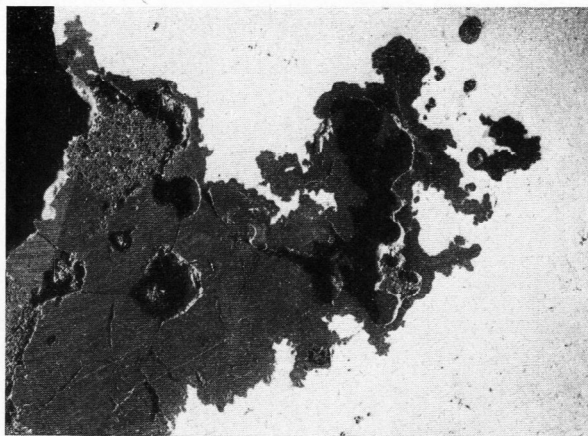


Bild 13. Eisenschlacke in gebranntem Ton.

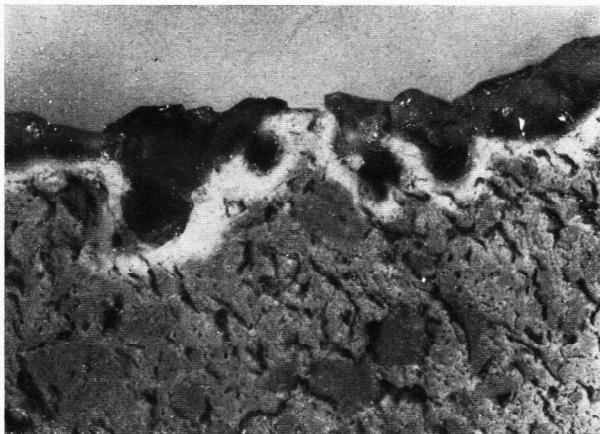


Bild 14. Lokalverstärkte Korrosion an Kratern.



Bild 15. Kapillarer Einbruch der Diffusionszone.



Bild 16. Verstärkter Hohlraum an der Grenzfläche.

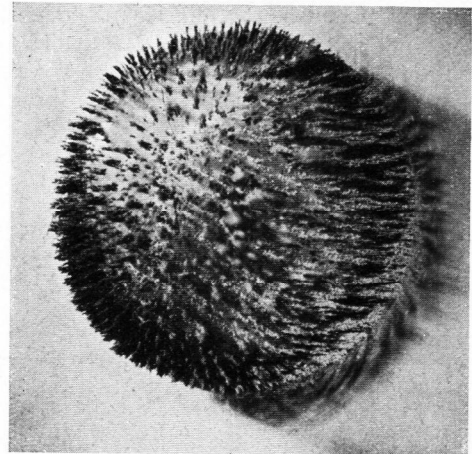


Bild 17. 0,15 g Eisenflitter aus 1 kg Schamotte.

Künstliche Verunreinigung durch Pyrit und Eisen.

Um sich davon zu vergewissern, welche Wirkung Einsprenglinge von Eisenoxyd oder Pyrit auf das ff. Material ausüben, wurden Proben eines deutschen Tones mit kleinen Pyritkörnern versehen, die sowohl auf der Oberfläche als auch im Innern von Tonkörpern angebracht wurden. Solange der Brand sich auf Temperaturen bis 1100° C beschränkt, trat zwar eine Verschlackung ein, die z. T. auch blasigen Charakter annahm, aber es blieben größere Diffusionswirkungen aus. Erst bei Bränden bis 1350° C erfolgte eine deutliche Verflüssigung und Verwandlung in eine schaumige Masse, die den lebhaften Drang hatte, für ihre Blasenbildungen einen Durchbruch an die Oberfläche zu erzwingen (Bild 18). Dies weist auf die Gefahren hin, die bei der Durchsetzung

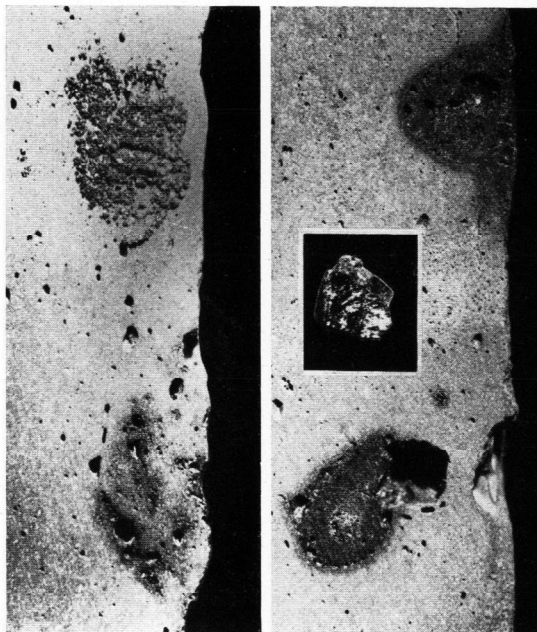


Bild 18. Künstlich eingebettete Pyritkörner.

des ff. Materials mit derartigen Fremdkörpern auch schon vor

Berührung mit der Glasschmelze auftreten. Auch die Einbettung von kleinen Eisenbröckchen in eine Schamotte-masse ergab nach dem Brand Verschlackungsnester mit beträchtlichen Gaseinschlüssen (Bild 19). Die Anschliffe zeigen weitgehende Übereinstimmung ihres Habitus mit den Präparaten aus der Praxis (z. B. Bild 3). Selbst eine ganz feine, für das bloße Auge kaum noch wahrnehmbare Verunreinigung des Tones mit Eisen gab Anlaß zu einer deutlich von der Umgebung unterscheidbaren schaumigen Blähung (Bild 20). Sie bildet den Ansatz für die lokal bevorzugte Zerstörung nicht nur durch die schmelzpunktniedrigende Wirkung, sondern auch durch vergrößerte

Reaktionsoberflächen für die später einwirkende Glasschmelze.

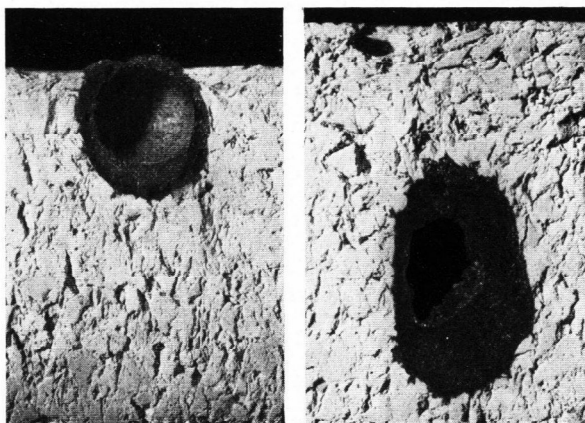


Bild 19. Künstliche Einbettung von Eisen.

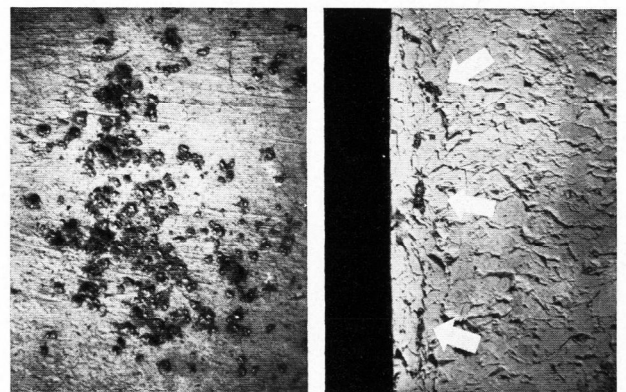


Bild 20. Wirkung von Eisenflittern auf Schamotte.

Es ist zu erkennen, daß die eingebetteten Fremdkörper nach erfolgtem Brand einen Raumteil ihrer Umgebung in Mitleidenschaft gezogen haben, der etwa dem vierfachen ihres ursprünglichen Volumens entspricht. Die Gefährlichkeit der Einschlüsse ist also auch durch ihre künstliche Anordnung im keramischen Material erwiesen und steht in überzeugender Übereinstimmung mit der praktischen Beobachtung.

Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

Sowohl die bekannten Einsprenglinge von Markasitknöllchen im Ton als auch eine Verunreinigung von Schamotte durch disperses Eisen in metallischer Form werden als lokale Reaktionsquellen für Blasen in der Glasschmelze nachgewiesen. (Das Eisen kann aus dem Verschleiß der Zerkleinerungsmaschinen für gebrannten Ton stammen, wenn es nicht gründlich auf elektromagnetischem Wege abgeschieden wurde). Es

wird durch den Brand in FeO bzw. Fe₂O₃ verwandelt. Der Nachweis der Blasenbildung erfolgt durch Miniaturschmelzen an bzw. auf Bruchflächen von praktisch verwendetem ff. Material auf mikroskopischem Wege sowie durch künstliche Einbettung entsprechender Körper in Tonproben mit nachfolgender Behandlung.

Neben einigen Spezialsorten an feuerfesten Steinen wird der Glashüttenbetrieb dauernd, schon aus preislichen Gründen, auf den Verbrauch normaler Schamottearten angewiesen bleiben. Die Fernhaltung der Markasitkörner aus den zur Verarbeitung gelangenden Tonen wird deshalb — ohne daß zunächst ein Weg dafür gezeigt wird — zu einer von der Glasindustrie zu erhebenden Forderung. Nur durch große Reinheit auch in diesem Sinne kann sich das ff. Material qualitativ den gleichen Anforderungen gewachsen zeigen, wie z. B. amerikanische Wannengebäude, für welche eine günstigere Rohstoffgrundlage vorhanden ist. (21 196)

Schrifttum.

- [1] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin 1936, Verlag J. Springer. Vgl. S. 5, Abschnitt 4 und Tabelle 2 auf S. 6.
- [2] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Pathologie der Werkstoffe; Beispiel Glas. Technik 3 (1948) Nr. 4, S. 175—178.
- [3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Pathologische Werkstoffkunde. „Die Technische Linie“, Beilagen zum Handelsblatt, Nr. 37 vom 30. 7. 48.
- [4] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glasfehler als Beispiel für die Technologie von Störungserscheinungen. Angew. Chem. B 19 (1947) Nr. 3, S. 64—67. [Ref. Glastechn. Ber. 22 (1948/49) S. 305.]
- [5] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Blasenbildung in Glasschmelzen aus Poren feuerfester Steine. Glastechn. Ber. 20 (1942) S. 221—227. Vgl. besonders Bild 10 und Bild 12.
- [6] BARTSCH, O.: Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von feuerfesten Schamottemassen als Mittel zur Strukturkennzeichnung. Ber. d. Dtsch. Keram. Ges. 12 (1931) S. 619—652. [Ref. Glastechn. Ber. 10 (1932) S. 665.]
- [7] PRESTON, E.: A critical survey and report on the permeability of refractory materials to gases. J. Soc. Glass Technol. 18 (1934) Nr. 72, S. 336—390. [Ref. Glastechn. Ber. 14 (1936) S. 111.]
- [8] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Procédé rendant visible la structure des produits réfractaires. Verres et Réfract. 1 (1947) Nr. 5, S. 19—21.
- [9] LÖFFLER, J.: Gasungleichgewichte beim Schmelzen und Läutern von Glas. Glastechn. Ber. 23 (1950) S. 11—20.
- [10] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Ein Fall totaler Zerstörung von Wannengebäuden durch ihre geringe Verunreinigung. Glastechn. Ber. 20 (1942) S. 178—179.
- [11] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Verschlackung feuerfester Steine in Glasschmelzwannen. Radex-Rdsch. 1950, Nr. 4, S. 180—188.
- [12] SALMANG, H. und SCHICK, F.: Untersuchungen über die Verschlackung feuerfester Stoffe. II. Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Schlacken. Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929) Nr. 7. [Ref. Glastechn. Ber. 8 (1930) S. 500.]
- [13] SALMANG, H. und SCHICK, F.: Untersuchungen über die Verschlackung feuerfester Stoffe. IV. Untersuchungen über die Korrosionskraft und die Konstitution der Eisenhütten Schlacken. Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) H. 6, S. 299—316. [Ref. Glastechn. Ber. 10 (1932) S. 244.]
- [14] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern. (Mikrostudie an systematischen Miniaturschmelzen.) Glastechn. Ber. 21 (1943) S. 57—66.
- [15] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern. Kapillarität als treibende Kraft. (Mikrostudie II an systematischen Miniaturschmelzen.) Glastechn. Ber. 22 (1948/49) S. 4—11.

DK 531.754:666.1.038.3:666.112.7

Über die Dichteänderungen bei der Abschreckung von Borosilikatgläsern.

VON DIETRICH FROST UND FRIEDRICH KLAUER, Berlin.

(Mitteilung aus der wissenschaftlichen Abteilung der Auergesellschaft, A. G. Berlin.)

(Eingegangen am 30. Mai 1952.)

Es wurden an einer Reihe von Borosilikatgläsern die Dichteänderungen von abgeschreckten Proben nach der Schwebemethode gemessen. Zwischen der Größe des Dichtesprunges und dem SiO₂-Gehalt konnte eine Beziehung gefunden werden.

Die physikalischen Eigenschaften von Gläsern verändern sich beim Abschrecken um mehr oder weniger große Beträge. So erfährt auch bekanntlich die Dichte des Glases eine Änderung, sofern die Abschrecktemperatur oberhalb der Transformationstemperatur liegt.

WERTHEIM und CHEVANDIER [1] beobachteten, daß die Dichte eines Glases bei langsamer Kühlung zunimmt und fanden für die von ihnen untersuchten Gläser einen Dichteanstieg um etwa $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. SALMANG und v. STOEßER [2] zeigten später, daß eine Dichteabnahme abgeschreckter Gläser genau im Transformationsintervall einsetzt. Sie geben folgende Erklärung für den

Dichtesprung. Beim schnellen Abkühlen einer erhitzten Glasprobe erstarren zuerst die dem Wärmeentzug am stärksten ausgesetzten oberflächlichen Schichten. Diese Oberflächenschicht bestimmt das Volumen der Probe. Gleichzeitig bewirkt sie eine Wärmeisolation für die inneren noch erhitzten Glasschichten, die sich beim allmählichen Erkalten zusammenzuziehen, d. h. ihre Molekularabstände zu verkleinern suchen. Dies wird jedoch verhindert durch die abgeschreckte Oberfläche, deren molekularer Zustand als „eingefroren“ anzusehen ist und weitgehend noch demjenigen des erhitzten Glases entspricht. Als Folge davon treten Zugspannungen auf.