

DK 620.193.41:669.162.275.2:666.199:539.213.1

Säureangriff und Feinstruktur glasiger Hochofenschlacken

Einige Bemerkungen zu der Arbeit „Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken“ [1]

VON ARMIN PETZOLD UND HELMUT BUSCH, Weimar (DDR)

(Mitteilung aus der Sektion Baustoffverfahrenstechnik der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar)

(Eingegangen am 13. März 1969)

In Ergänzung der Arbeit „Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken“ von SCHWIETE, KRÖNERT und NUSSELEIN [1] wird auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen der Autoren aufmerksam gemacht und gezeigt, daß basische glasige Hochofenschlacken Phasentrennungen zeigen, deren Ausmaß von der Schmelzvorgeschichte abhängt. Analog zu den Verhältnissen in Gläsern wird daher angenommen, daß die mikroheterogene Struktur glasiger Schlacken ein allgemeines Aufbauprinzip darstellt. Die unterschiedliche Löslichkeit der Schlacke läßt sich ohne weitere Annahmen aus der Mikrophasenstruktur ableiten.

In ihrer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit „Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken“ [1] haben SCHWIETE und Mitarbeiter an einer basischen Hochofenschlacke auf einen Zusammenhang zwischen der Struktur des glasigen Materials und dem Angriff von wäßriger Diammoniumhydrogencitratlösung aufmerksam gemacht. Die Möglichkeit der separaten Lösung verschiedener Teilglasphasen wurde, wie von VOGEL [2] experimentell mehrfach praktiziert, an Gläsern mit Phasentrennung bereits vor einigen Jahren gezeigt.

Die Strukturanalogie zwischen technischen Gläsern und glasigen Schlacken hinsichtlich ihres mikroheterogenen Aufbaus liegt nahe. Ausgehend von der Ansicht, daß die Mikrophasenstruktur ein allgemeines Aufbauprinzip aller glasigen Materie — natürlich mit bestimmten graduellen Unterschieden — sein müsse, wurde schon vor einiger Zeit kurz darauf hingewiesen, daß auch basische Hochofenschlacken Phasentrennung aufweisen [3, 4]. Inzwischen sind dazu auch auf Tagungen entsprechende Ausführungen gemacht worden [4, 5, 6]. Ausführliche Darstellungen sind in der Dissertation des einen der Autoren enthalten [7] sowie soeben in der Fachliteratur veröffentlicht [8].

Die Untersuchungen wurden — im Gegensatz zur Arbeit von SCHWIETE und Mitarbeitern — an mehreren industriellen und granulierten, also wasserabgeschreckten Schlacken (VEB Maxhütte Unterwellenborn/Thür.) durchgeführt, die von verschiedenen hohen Temperaturen abgestochen worden waren und demzufolge eine unterschiedliche Wärmevergangenheit und verschiedene Farben (grauweiß bis schwarz) aufwiesen. Die Zusammensetzung war nahezu gleich und lag in folgenden Grenzen (in Gew.-%): 33,5 bis 35,8 SiO₂; 35,3 bis 38,9 CaO; 11,2 bis 12,5 MgO; 10,4 bis 11,4 Al₂O₃; 0,5 bis 3,0 Eisenoxide auf Fe₂O₃ berechnet; 1,1 bis 2,1 MnO; 0,6 bis 0,9 Na₂O; 0,5 bis 0,9 K₂O; 0,0 bis 0,1 SO₃ und 1,5 bis 1,9 Sulfid-Schwefel.

Die Präparationsmethodik bestand in einer Feinmahlung des Materials mit einer anschließenden kurzen Einwirkung von 5prozentiger wäßriger Diammoniumhydrogencitratlösung und Durchstrahlung der feinen Partikel mit dem Elektronenmikroskop.

Die Ergebnisse zeigten eindeutige Phasentrennungen in sämtlichen Schlacken, die jedoch in ihrer Größe von der Abstichtemperatur und damit der Farbe der Schlacken abhängen. In den Bildern 1 bis 3 sind diese Phasentrennungen in den verschiedenen Schlacken

wiedergegeben. Sie schwanken in ihren Abmessungen zwischen 50 nm (hohe Abstichtemperatur) und 400 nm (niedrige Abstichtemperatur).

Daraus ist zu folgern, daß die Separation in einzelne Phasen nicht nur während des schnellen Abschreckprozesses, sondern schon in der Schmelze der Schlacke vor sich gegangen sein kann. Die Autoren führen die unterschiedliche Löslichkeit der Phasen allerdings nicht auf etwaige Kristallisationen¹⁾, auf die Gegenwart von Eisenausscheidungen oder auf die Bildung aktiver Zentren durch Alkalianreicherung zurück, weil die Löslichkeit nach den Beobachtungen der Autoren in diesem Falle bei der rein glasigen Schlacke größer ist als bei der nachträglich getemperten und durchkristallisierten. Die verschiedene Löslichkeit dürfte vielmehr einfach darin zu suchen sein, daß die einzelnen Entmischungsphasen verschieden angreifbar sind. So haben z. B. schon KEIL und GILLE [9] nachgewiesen, daß Åkermanitglas gegenüber Wasser reaktionsfähiger ist als Gehlenitglas; auch von anderen Silicaten, die hier als glasige Entmischungsphasen in Betracht kommen, sind durchaus unterschiedliche Löslichkeiten bekannt.

Die Trennung in verschiedene Phasen dürfte mit der unterschiedlichen Oberflächenspannung der Grundbestandteile und der im glasigen Zustand befindlichen, dem thermischen Gleichgewicht entsprechenden Phasen der Hochofenschlacken (Gehlenit, Merwinit, Åkermanit u. a.) zusammenhängen. Damit wird nach der

¹⁾ In der Originalarbeit [1] scheint in der chemischen Zusammensetzung ein Anteil an MgO zu fehlen, denn die Kristallisationsprodukte weisen u. a. Merwinit C₃MS₂ und Monticellit CMS auf.

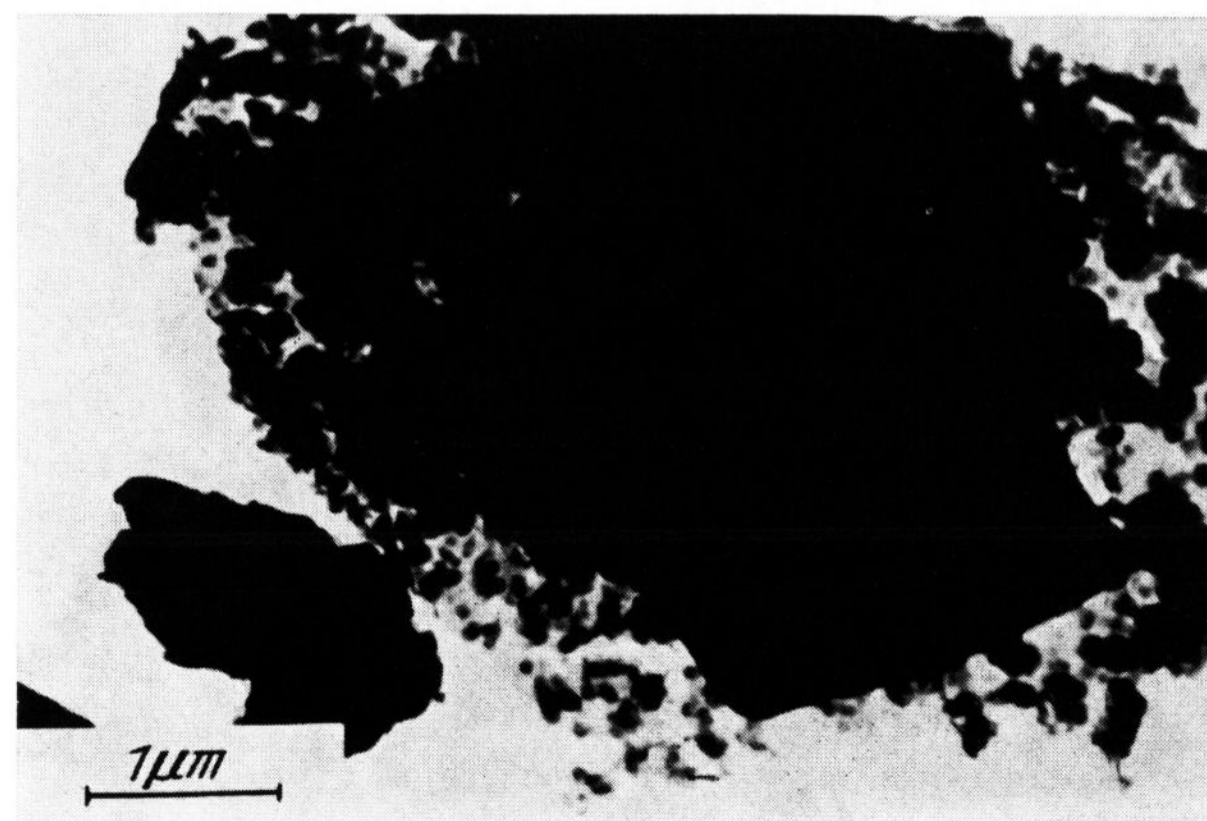


Bild 1. Phasentrennung in hellgrauer Hochofenschlacke.

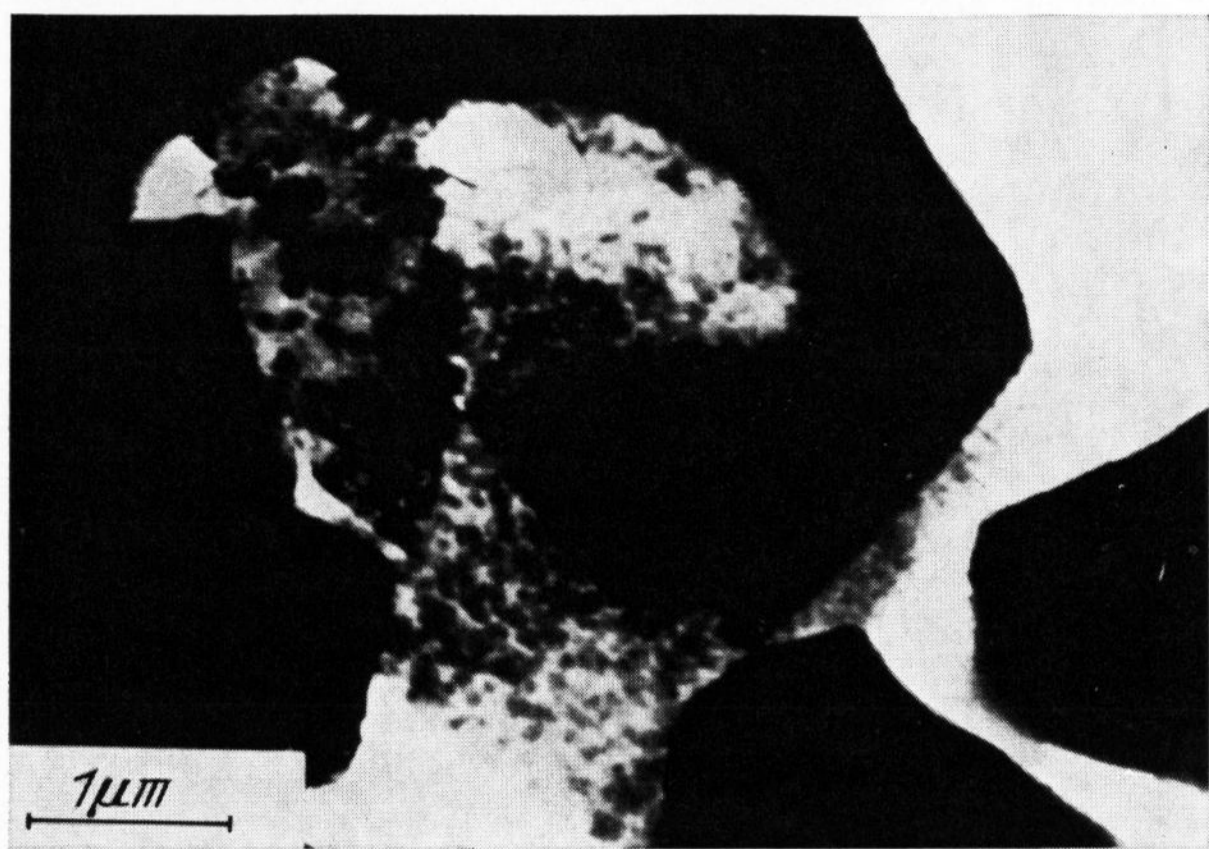


Bild 2. Phasentrennung in graugrüner Hochofenschlacke.

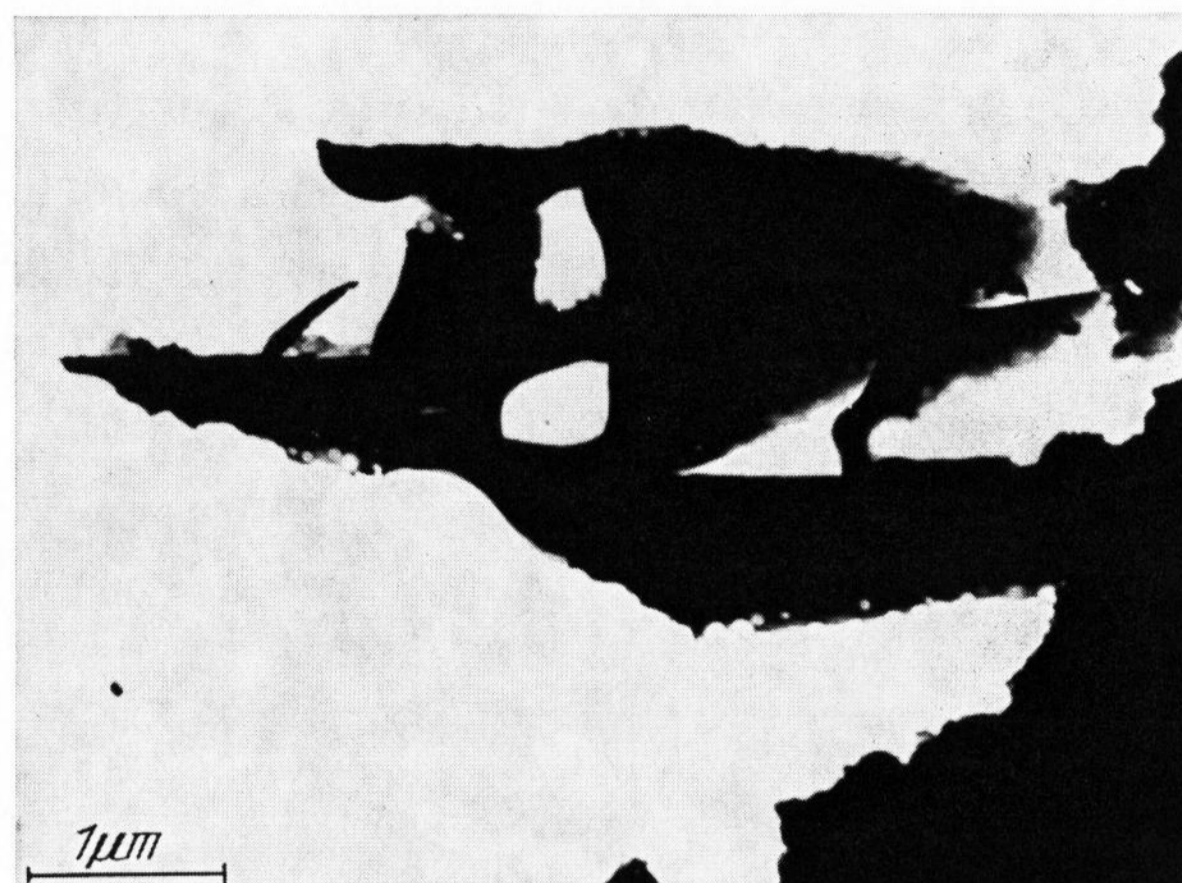


Bild 4. Phasentrennung in Hochofenschlacke EKO.

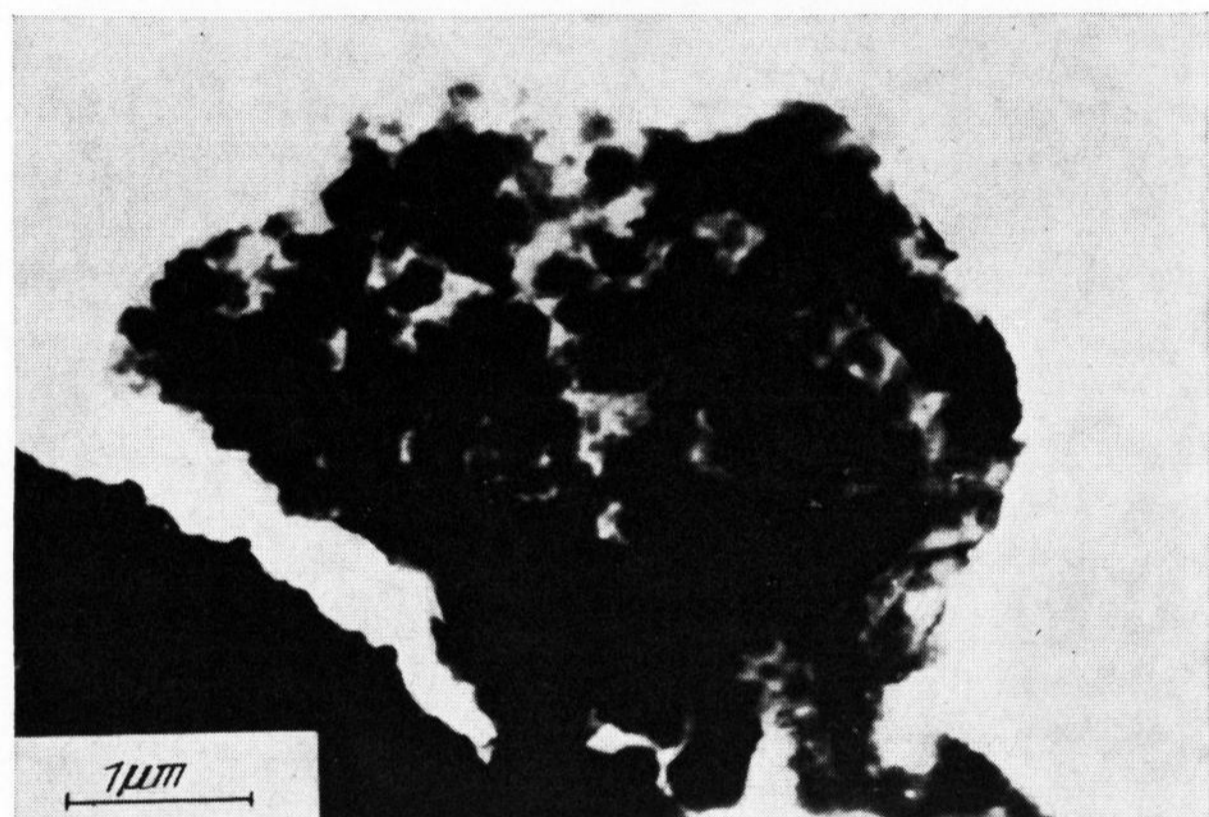


Bild 3. Phasentrennung in schwarzbrauner Hochofenschlacke.

vorhandene Mikrophasenstruktur der Hochofenschlacken allgemein zurückzuführen sein, ohne daß zunächst weitere spezielle Annahmen gemacht werden müssen.

Meinung der Autoren die differenzierte Löslichkeit von Schlackenoberflächen im wesentlichen auf die primär

Es scheint neben der Größe der gebildeten Mikrophasen auch die chemische Zusammensetzung eine Rolle zu spielen. In den oben gezeigten Beispielen wurde nämlich die Matrixphase zuerst gelöst, während die etwas resistenteren Tröpfchenphase zurückblieb. An einer anderen Schlacke (VEB EKO, Eisenhüttenstadt) konnte gerade das Gegenteil beobachtet werden: Die tröpfchenförmigen Ausscheidungen wurden zunächst angegriffen, und die Matrix blieb zurück (Bild 4).

Es wird weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben müssen, die Natur der einzelnen Mikrophasen exakt zu bestimmen. Mögliche Betrachtungen, die sich über die Berechnung der Oberflächenspannungen der aus dem thermischen Gleichgewicht zu folgernden Ausscheidungen anbieten, sind ein erster Versuch in dieser Richtung.

Literatur

- [1] SCHWIETE, H.-E., KRÖNERT, W. und NUSSELEIN, M.: Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 451—455.
- [2] VOGEL, W.: Struktur und Kristallisation der Gläser. Leipzig: VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie 1965. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 468.]
- [3] BUSCH, H. und PETZOLD, A.: Beitrag zur Kenntnis der hydraulischen Eigenschaften von Hochofenschlacken. *Silikattechn.* **18** (1967) S. 92
- [4] In: VOGEL, W.: Ergebnisse der Glasstrukturforschung und ihre Bedeutung für die Praxis. Plenarvortrag zum 4. Wissenschaftlichen Kongreß „Glas — Glasseide — Feuerfeste Keramik“, Leipzig 1968. Sonderheft der *Silikattechn.* 1968, S. 31—42.
- [5] BUSCH, H.: Über die hydraulischen Eigenschaften basischer glasiger Hochofenschlacken. Vortrag zur Diskussionstagung „Petrografie von Schlacken und Zement“. Universität Leipzig 1967.
- [6] PETZOLD, A. und BUSCH, H.: The extension of modern concepts of glass structure to other vitreous materials: Phase separation in basic slag glasses. Vortrag auf dem VIII. Internationalen Glaskongreß. London 1968.
- [7] BUSCH, H.: Beitrag zur Kenntnis der hydraulischen Eigenschaften von basischen Hochofenschlacken. Diss. Weimar 1968.
- [8] BUSCH, H. und PETZOLD, A.: Phasentrennung in basischen Hochofenschlacken. *Silikattechn.* **20** (1969) S. 47 bis 49.
- [9] KEIL, F. und GILLE, F.: Hydraulische Eigenschaften basischer Gläser mit der chemischen Zusammensetzung des Gehlenits und Äkermanits. *Zement-Kalk-Gips* **2** (1949) S. 229—232. (49779)