

erfolgt auf dem endlosen, aus einzelnen rechteckigen Tischen zusammengeschlossenen Bande. Die hauptsächlich gebrauchte Anordnung sieht zwei parallele Bahnen vor, von denen die eine zum Hingang und für die Bearbeitung der ersten Seite, die zweite zur Rückführung der Tische und gleichzeitig zum Schleifen und Polieren der zweiten Seite des Rohglases dient.

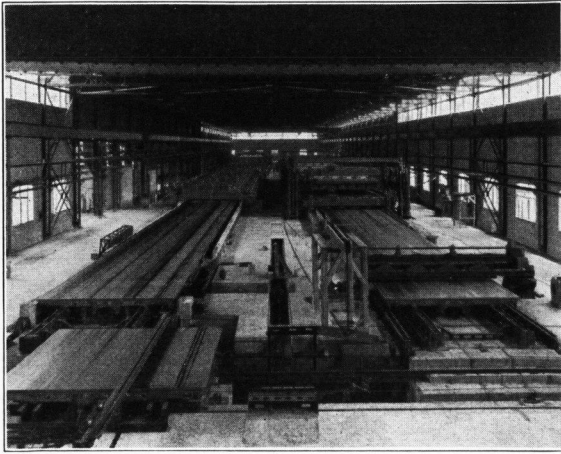


Bild 15. Bandschleifer General Motors.

Als besonders geeignet hat sich die Schleifbahn zur Herstellung des dünnen Spiegelglases für die Sicherheitsglaserzeugung erwiesen.

Auch bei weiteren Spezial-Apparaten für die Spiegelglasherstellung wurde das periodische Prinzip durch das kontinuierliche abgelöst, so bei der Klassierung des Schleifsandes in die verschiedenen Korngrößen, ferner beim Wärmofen zum Hafentrocknen. Der alte Hafentrocknen brannte 2—4 Häfen in 5—6 Tagen. Er wird ersetzt durch den Tunnelofen, der kontinuierlich Häfen in 2—3 Tagen brennt. Auch hier wird Brennstoffersparnis und Qualitätssteigerung erreicht. Ebenso geschah das Hafentrocknen bisher absatzweise in Kammern, die 20—50 Häfen enthielten und erforderte 4—6 Monate. Dem Beispiel der keramischen Industrie für kleinere Gegenstände folgend, ist die Einzelkammer durch den Trockenkanal abgelöst worden, den die zu trocknenden Häfen langsam durchwandern. Die Gewichte der Häfen betragen hierbei bis zu 1500 kg. Wieder wird eine Qualitätssteigerung und Verbilligung erzielt, verbunden bzw. bedingt durch eine Verkürzung der Trockenzeit auf etwa ein Zehntel.

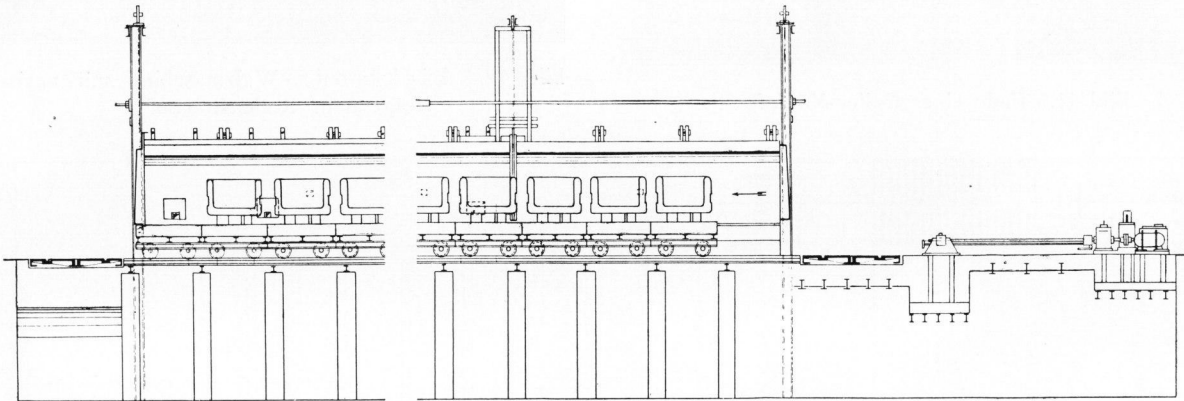


Bild 16. Tunnelofen zum Hafentrocknen.

Auch bei den Schleifanlagen ist mit dem Uebergang zum kontinuierlichen Arbeiten eine starke Steigerung der Erzeugungsmengen der Einheit feststellbar. Schleifbahnen von über 200, ja 300 m Länge, Breite bis 4,5 m, werden ausgeführt. Die Gewichte solcher Schleifbahnen erreichen 3—4000 t.

Diese in dem letzten Jahrzehnt erzielten Verbesserungen und Verbilligungen in der Spiegelglasherstellung haben die Vorbedingung geschaffen, um Spiegelglas aus einem Luxusgegenstand in einen Gebrauchsgegenstand zu verwandeln.

P. B.-Sillimanit, ein hochfeuerfester Baustoff.

Von Dr.-Ing. Wilhelm Fitz, Essen.

Die zunehmende Beanspruchung feuerfester Materialien durch hohe Temperaturen und chemische Angriffe ist ein Ansporn für die Industrie, weitere Schätze der Natur auf ihre praktische Eignung zu prüfen und ihrem Dienste nutzbar zu machen. Es war naheliegend, die natürlichen Aluminiumsilikate der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ zur Herstellung feuerfester Massen heranzuziehen. Doch fehlte bisher die Kenntnis abbauwürdiger Vorkommen, und erst

in neuerer Zeit wurden größere Lager in Amerika und Indien gefunden. Mit der Entdeckung der Vorkommen setzte eine eingehende Prüfung der neuen Rohstoffe, der Verarbeitungsmöglichkeit und der Eignung für industrielle Verwendung ein. Das binäre System $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ kommt in drei Kristallarten — Andalusit, Cyanit und Sillimanit — in der Natur vor, deren chemische Zusammensetzung naturgemäß gleich ist; sie bestehen aus 62,9% Al_2O_3 und 37,1% SiO_2 (Bild 1).

Die Mineralien unterscheiden sich voneinander durch ihre physikalischen Eigenschaften und be-

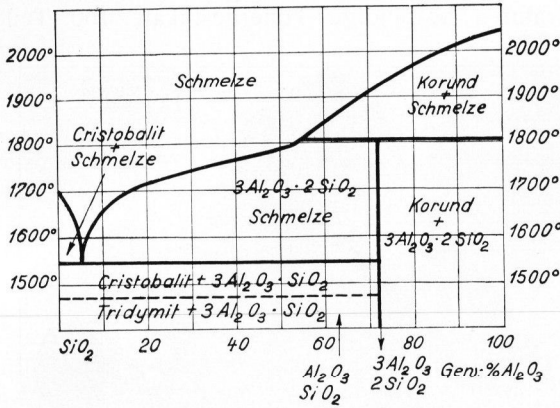


Bild 1.
Zweistoffsystem SiO₂-Al₂O₃ nach Bowen und Greig.

sonders durch ihre Kristallart. Einige physikalische Eigenschaften der drei Mineralien sind in Tafel 1 zusammengestellt:

Diese Mineralien kommen in der ganzen Welt meist in Form von Körnern im Gestein vor; technisch wichtige, abbauwürdige Vorkommen befinden sich u. a. in Kalifornien, wo der dort gefundene Andalusit nach Peck¹⁾ zur Herstellung von Zündkerzen und Elektroporzellan verwendet wird, und in Indien, wo Cyanit im Tagebau gewonnen wird.

In den folgenden Ausführungen ist vorwiegend auf den indischen Cyanit Bezug genommen, der neuerdings für Europa erhöhte Bedeutung gewinnt. Der Cyanit kommt in Indien in Form von Blöcken und Geröll vor (Bilder 2 und 3). Das Naturgestein enthält im allgemeinen 30–35% Kieselsäure und etwa 63% Tonerde. Daneben enthält es Einschlüsse von Topas (Aluminium-Fluor-Silikat), Muskovit (Kalium-Aluminium-Silikat), Pyrophyllit (Aluminium-Hydro-Silikat), Rutil (Titandioxyd), Eisenoxyd und Korund. Der Gehalt an Korund bedingt manchmal einen Tonerdegehalt bis zu 80%. Die Einschlüsse von Verunreinigungen sind jedoch mengenmäßig unbedeutend, so daß das Naturgestein als ein reines Naturprodukt angesehen

Tafel 1.

	Andalusit	Cyanit	Sillimanit
Dichte:	3,10 – 3,20	3,56 – 3,67	3,235 – 3,248
Härte:	7 – 7,5	5 – 7	6 – 7
Aussehen:	schwacher Glasglanz, farblos, meist gefärbt in grünen, rötlichen, violetten u. besonders gelbbraunen Tönen	Glasglanz, weiß-blau, seltener grün oder schwarz	gelblichgrau, grünlich, auch nelkenbraun, lebhafter Glasglanz fettartig, fast diamantglänzend
Beginn der Umwandlung in Mullit nach:			
Peck, Amer. Min., 9. Jg. 1924, S. 123	1390°	1350°	
Norton, Journ. Amer. Cer. Soc., 8 Jg. 1925, S. 636 .	1600°	1450°	
Greig, Amer. Journ. of Soc., 11. Jg. 1926, S. 1 u. Journ. Amer. Ceram. Soc., 8. Jg. 1925, S. 465	1400°	1200°	1550°
W. Eitel, Keram. Rdsch., 34. Jg. 1926, S. 599, 633*)	1400°	1300°	
Phelps, Techn. Bull Nr. 7, Januar 1927; Ref. Tonind.-Ztg. 51. Jg. 1927, S. 1670	1390°	1100°	
Rees, Refract. Journ., Jg. 1929, S. 46	1350°	1200°	1500°
Kristallform:	rhombisch	triklin	rhombisch } Marku. Rosbaud, einfach } N. Jahrb. f. Min. polymer } B. B. 54 A 127 (1926)
Molekularstruktur:	doppelt polymer	vierfach polymer	
Mittlerer Brechungsindex	1,638	1,720	1,660

*) Referat Glastechn. Berichte, IV. Jg. 1926–27, H. 8, S. 303–305.

Die Molekularstruktur läßt beim Cyanit, im Verein mit der hohen Dichte des Mineralen, auf eine Bildung unter sehr hohen Drucken im Erdinnern, und beim Andalusit auf Bildung unter verhältnismäßig geringen Drucken schließen, während die des Sillimanites den geringsten Bildungsdrucken entspricht.

werden kann. Die Farbe schwankt im allgemeinen von Grauweiß bis Rötlichbraun (Bild 4).

Beim Erhitzen des Rohstoffes setzt bei etwa 1300° eine Umwandlung ein, die mit starker Dehnung und Abnahme des spezifischen Ge-

¹⁾ Amer. Min., 9. Jg. 1924, S. 126.

wichtiges verknüpft ist (Bild 5). Ursprünglich wurde angenommen, daß es sich um eine Sillimanitbildung handelt, weil man diesen auch in anderen keramischen Massen wie z. B. Porzellan



Bild 2. Cyanit in Indien.

gefunden hatte. Sillimanit wurde früher als die bei hohen Temperaturen beständigste Modifikation betrachtet, in die sich bei höherer Temperatur Cyanit und Andalusit umwandeln. Erst Bowen und Greig wiesen die Entstehung



Bild 3. Cyanit in Indien.

eines neuen Mineralen, des Mullites nach. Im Mullit ist nach Bowen und Greig²⁾ das Molekularverhältnis von Tonerde zur Kieselsäure wie 3:2 entsprechend der Formel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ mit 71,8% Al_2O_3 und 28,2% SiO_2 ; daneben ist Kieselsäure vorhanden. Cristobalit ist mikroskopisch nicht nachweisbar, doch konnte er durch empfindliche Differentialmethoden durch den

²⁾ Journ. Amer. Ceram. Soc., 7. Jg. 1924, S. 238 bis 254 und 410 und Amer. Journ. of Sc., 11. Jg. 1926, S. 459.

Umwandlungseffekt bei 190 bis 270° und durch seine Linie in Pulverdiagrammen festgestellt werden. Mullit ist das einzige, bei hohen Temperaturen beständige Tonerdesilikat. 100 Teile

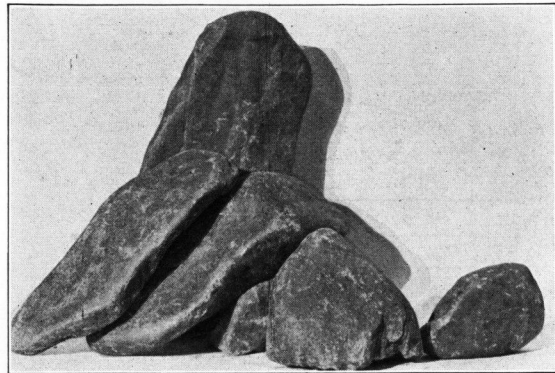


Bild 4. Cyanit.

Cyanit bilden theoretisch 87,7 Teile Mullit und 12,3 Teile Cristobalit; meist ist im Naturgestein jedoch bereits mehr Tonerde und weniger Kieselsäure enthalten als der Theorie entspricht, so daß bei der Umwandlung neben Mullit weniger Kieselsäure vorhanden ist, als die Gleichung erwarten läßt. Uebrigens konnten Bowen und

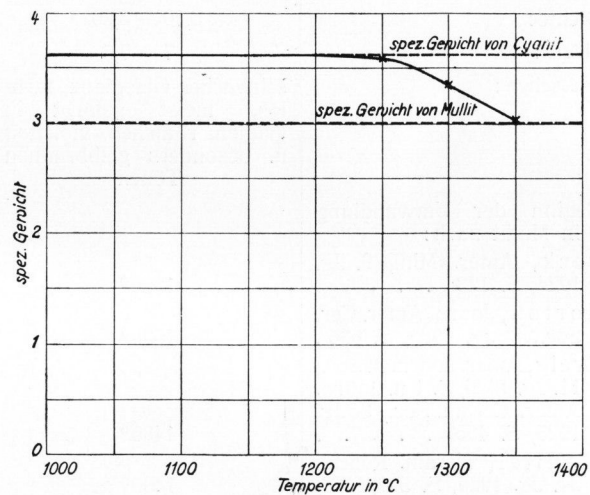


Bild 5.

Kurve der Umwandlung des Cyanites in Mullit.

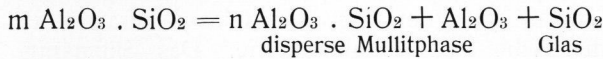
Greig³⁾ auch natürlich vorkommenden Mullit und zwar in eigentümlichen Kontaktgesteinen an Basalten der Insel Mull nachweisen, dessen Zusammensetzung bei weitem mehr der Formel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ als der Sillimanitformel entspricht.

Die Anschauung von Bowen und Greig betreffend Mullitbildung ist jedoch durch andere Forscher etwas modifiziert worden. Die weitgehende Uebereinstimmung der Kristallformen von Sillimanit und Mullit veranlaßte Mark und Rosbaud⁴⁾ zu genauen Untersuchungen der Röntgen-Strukturen beider Stoffe, nach denen

³⁾ Journ. Wash. Acad. Sci., 14. Jg. 1924, S. 183.

⁴⁾ N. Jahrb. f. Min. B. B. 54 A., Jg. 1926, S. 127.

folgender Reaktionsvorgang bei der Mullitbildung wahrscheinlich ist:



Mullit ist dann als ein Gemenge sehr feinfaserigen Sillimanites zu betrachten, in den eine fast amorphe Tonerde versteckt eingelagert ist. Als einzigen Unterschied zwischen Mullit und Sillimanit stellten Mark und Rosbaud beim Mullit das Fehlen einer bei Sillimanit noch schwach ausgeprägten Schichtlinie fest. Es erübrigt sich, an dieser Stelle noch näher darauf einzugehen, welcher der beiden Formulierungen der Mullitbildung mehr Wahrscheinlichkeit zukommt. Augenblicklich bestehen beide Annahmen nebeneinander.

Der durch diese Reaktion gebildete Mullit hat, wie das Ausgangsmaterial, nadelförmiges Gefüge, etwa vergleichbar mit der Struktur des Asbestos. Die Umwandlung des Cyanites kann im Gegensatz zu der des Quarzes als nicht umkehrbar bezeichnet werden.

Erwähnt sei, daß die Bildung der mullitischen Phase in gebrannten Tonen und den entsprechenden technischen Erzeugnissen häufig beobachtet wurde. Nach Miehr⁵⁾ liegt das Optimum der Mullitbildung in reinen Tonen bei etwa 1600°, in unreinen bei etwa 1500°. Körnung und Flußmittelgehalt beeinflussen die Mullitbildung weitgehend. Bemerkenswert ist die Qualitätsverbesserung durch die Mullitbildung hinsichtlich des Verhaltens gegen Schlackenangriff und der Beständigkeit gegen Temperaturwechsel.

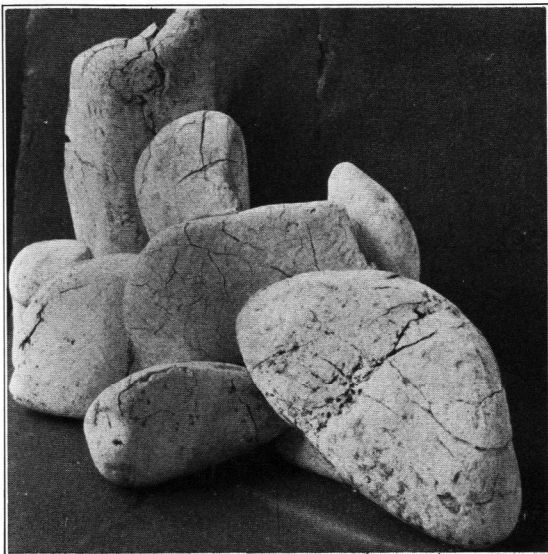


Bild 6. Mullit.

Wegen der mit erheblicher Dehnung verbundenen Umwandlung des Cyanites in „Mullit“ — das spezifische Gewicht erniedrigt sich von 3,6 auf 3,05 — wird bei praktischer Verwendung das Rohmaterial vor der Verarbeitung durch Brennen bei etwa 1550° in „Mullit“ übergeführt (Bild 6). Dazu kommt als praktischer

Vorteil, daß die lineare Wärmedehnung des Mullites nur etwa halb so groß ist, wie die des Cyanites, wie aus Bild 7 hervorgeht, in der

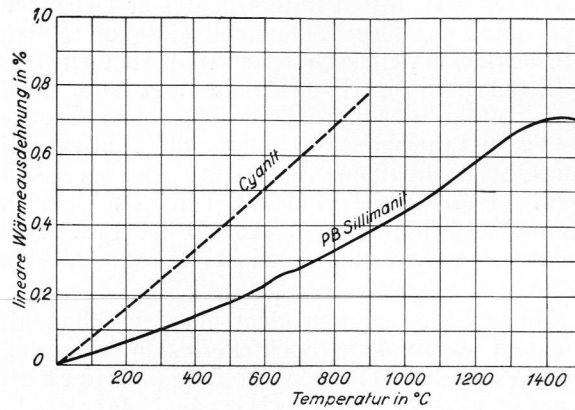


Bild 7. Wärmedehnung des Cyanites und eines P. B.-Sillimanitsteines.

Untersuchungen von Prof. Endell über die Wärmedehnung des Cyanites und eines P. B.-Sillimanitsteines wiedergegeben sind. Da vor den Arbeiten von Bowen und Greig das gebrannte Material allgemein als Sillimanit bezeichnet wurde, hat man den Namen Sillimanit für gebranntes Material und insbesondere für den nach Europa verkauften P. B.-Sillimanit beibehalten, obwohl es sich im letzteren Falle um Cyanit als Rohstoff und um Mullit in verarbeitetem Zustande handelt. Die Buchstaben P. B. vor Sillimanit kennzeichnen das Material und bedeuten, daß der Rohstoff aus ganz bestimmten Vorkommen stammt.

Die Wärmedehnung des Mullites aus Cyanit ist bis 1500° eine nahezu lineare Funktion der Temperatur und beträgt etwa $4,2 \cdot 10^{-6}$ je °C. Zum Vergleich der Wärmedehnung des Sillimanites mit denjenigen anderer feuerfester Materialien ist in Bild 8 die Wärmedehnung der ge-

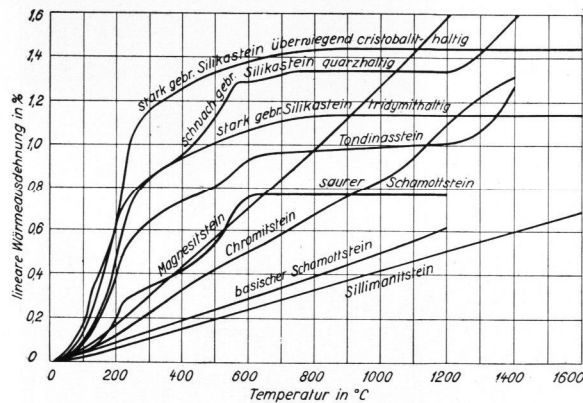


Bild 8.

bräuchlichsten feuerfesten Stoffe dargestellt. Diese geringe Dehnung bewirkt auch die Unempfindlichkeit des Sillimanites gegen Temperaturänderungen. Die chemische Widerstandsfähigkeit des Sillimanites ist bemerkenswert; von sauren Flußmitteln oder konzentrierten Mineralsäuren bei niedrigen Temperaturen oder von geschmolzenen oxydfreien Metallen wird Sillimanit

⁵⁾ Ber. Deutsche Ker. Ges., 9. Jg. 1928, S. 339.

nicht angegriffen. Ebenso widersteht er der Oxydation durch Luft und der Reduktion durch Kohle und reduzierende Gase. Von anderen feuerfesten Baustoffen unterscheidet er sich auch durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen saure Schlacken, Glasschmelzen und Alkalien. Der Punkt der haltlosen Erweichung liegt nahe beim Schmelzpunkt, der bei 1860° liegt. Die Grenze der Temperaturbeanspruchung dürfte etwa bei einer Oberflächentemperatur von 1750 bis 1800° liegen. Die Widerstandsfähigkeit der Steine gegen Absplitterung und Abrieb ist gut. Das scheinbare spezifische Gewicht beträgt 2,3 bis 2,4, das wahre etwa 3,02 bis 3,05.

Diese Eigenschaften stempeln den Sillimanit zu einem wertvollen hochfeuerfesten Material, dessen Verkauf in Händen der Europäischen Koppers P. B. Sillimanit-Gesellschaft m. b. H., Essen, liegt. Die Verarbeitung des Rohmaterials erfolgt in deren Sillimanitwerk in Düsseldorf-Heerdth in folgender Weise. Zwecks Umwandlung wird das Rohmaterial in besonderen Kalzinieröfen bei Temperaturen über 1500° vorgebrannt. Der gebrannte oder kalzinierte Sillimanit wird dann mit Backenbrechern, Siebkollergängen und Mühlen zerkleinert und mittels Klassiersieben in die einzelnen Körnungen zerlegt. Die Lagerung der verschiedenen Körnungen erfolgt in getrennten Silos. Zur Verarbeitung wird der Sillimanit aus den einzelnen Silos zwecks Erzielung bestimmter Mischungsverhältnisse beim Abziehen jeweils automatisch gewogen. Die Siebzusammensetzung ist wesentlich für den Verwendungszweck des Materiales. Als Bindemittel werden geringe Mengen von Ton und u. U. Verflüssigungsmittel zugesetzt und das Ganze sorgfältig gemischt. Die fertige Mischung wird entweder in Gipsformen gegossen, in Holz- oder Metallformen gestampft

oder nach besonderen Verfahren bzw. in Spezialpressen verarbeitet. Das verformte Material wird in einer Trocknerei unter Dampfzusatz sorgfältig getrocknet und in einem Tunnelofen bei Temperaturen über 1400° gebrannt (Bild 9).

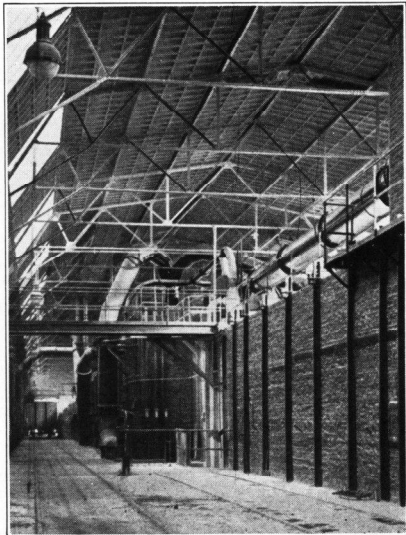


Bild 9. Tunnelofen im Sillimanitwerk in Düsseldorf-Heerdth.

Die hochfeuerfesten Eigenschaften des Sillimanites machen ihn im Verein mit der großen

chemischen Widerstandsfähigkeit und Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen besonders geeignet für die Glas-, keramische, chemische und Metallindustrie. Das Sillimanitmaterial wird in der Glasindustrie in großem Umfange in Form von Wannenblöcken verwendet, und es ist zu erwarten, daß es infolge seiner größeren Widerstandsfähigkeit, die eine längere Betriebszeit der Wannen ermöglicht, anstelle der bisher verwendeten Schamottwannensteine an den stärker beanspruchten Stellen ausschließlich verwendet werden wird. Insbesondere kommt die Ausführung der obersten und zweiten Ringlage der Wannen in Sillimanit in Frage. Die Wannensteine (Bild 10) besitzen bei gewöhn-



Bild 10. Wannensteine aus P. B.-Sillimanit.

licher Temperatur die bemerkenswerte Festigkeit von 1200 kg/cm^2 und bei 1300° immer noch eine solche von über 120 kg/cm^2 . Weitergehend dient Sillimanit als Baustoff oder zur Auskleidung der Brenner — Brennerbänke und Brennergewölbe einschließlich der Vertikal- und Horizontalschächte — Verwendungsgebiete, die gleichermaßen für die Wannen- wie für die Hafentriebe gelten (Bild 11). Im Hafentrieb wird Silli-

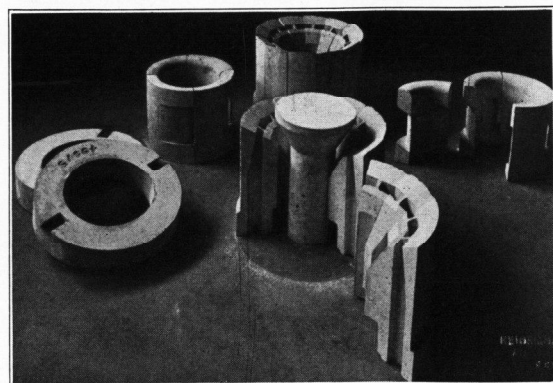


Bild 11. Brenner aus P. B.-Sillimanit.

manit bei Büttensöfen, also Ofenanlagen, die im wesentlichen mit einer Flammenführung von unten arbeiten, und zur Auskleidung der Gesäße mit Stampfmasse oder einer Schutzschicht von Normalsteinen verwendet.

In der keramischen Industrie wird er beim Bau der Brennöfen zur Ausmauerung der Garbrandzone, für Feuerkästen und Feuerbrücken, als Tragsteine, Gas- und Oelbrenner usw. mit großem Erfolg gebraucht. Bei Verwendung als Brennkapseln, z. B. zum Brennen von Zündkerzen, als Stützplatten zum Brennen von Schleifsteinen, Flur- und Wandfliesen, wirken sich die guten Eigenschaften dieses Materiales besonders günstig aus. Weitere Absatzgebiete erschließen sich in der Porzellanindustrie als Ausgangsmaterial für Brennkapseln, wo Sillimanit einen wirtschaftlichen Ersatz für die wesentlich teureren Karborundkapseln darstellt. Pyrometerschutz-

rohre und Gasabsaugerohre (Bild 12), ein Spezialerzeugnis der Europäischen Koppers P. B. Sillimanit-Gesellschaft, haben infolge der Beständigkeit des Materials gegen Temperaturwechsel und mechanische Beanspruchung in

Verbindung mit guter Gasdichtheit große Verbreitung gefunden. Die Rohre werden mit lichten Durchmessern zwischen 0,4 und 120 mm hergestellt.

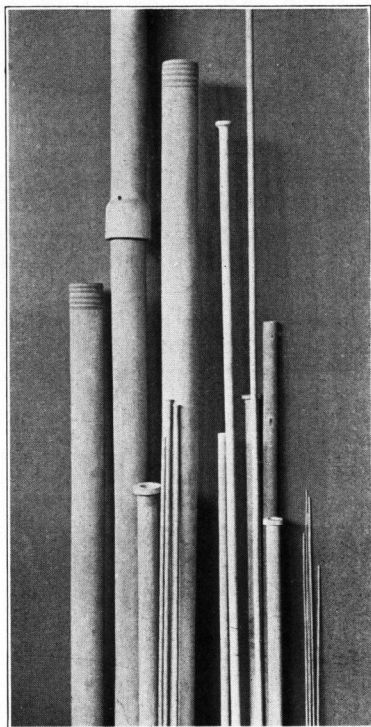


Bild 12. P. B.-Sillimanitrohre.

Weitere Verwendungsgebiete hat Sillimanit in der chemischen und Metallindustrie bei der Ausmauerung der hochbeanspruchten Teile der Regeneratoren, Rekuperatoren, Generatoren, Wanderrost- und Kohlenstaubfeuerungen in katalytischen Öfen und im Schmelzofenbau für Tiegel- und Elektroschmelzöfen gefunden.

Interessante Angaben über die Bewährung des Sillimanites in der Praxis verdanke ich der Europäischen Koppers P. B.-Sillimanit-Gesellschaft, wonach in Fensterglashütten mit Wannenbetrieb bei Verwendung von Sillimanit eine

beträchtliche Verlängerung der Betriebszeit erzielt wurde. Die ganze Ofenreise dauert 24 Monate, wobei bei Verwendung von Schamottwanensteinen

nach 6 Monaten die oberste Ringlage,
nach 12 Monaten die oberste und zweite Ringlage,

nach 18 Monaten wieder die oberste Ringlage ausgebessert werden mußte, während bei Verwendung von Sillimanitwanensteinen die erste Ausbesserung nach 12 Monaten erforderlich war und hierbei nur die oberste Ringlage ausgebessert werden mußte. Diese verlängerte Betriebszeit erspart außer Wannensteinmaterial die entsprechenden Ausbesserungskosten, vermindert den Produktionsausfall und gestattet eine bessere Ausnützung der Wanne.

Sillimanitbrenner für Glasöfen erwiesen sich gegenüber dem Gemengestaub und den alkalischen Dämpfen wesentlich widerstandsfähiger als solche aus Silika. Die Anfrassung der Sillimanitbrenner betrug nur einen Bruchteil von der der Silikabrenner. Es wurde praktisch eine Abnahme des Sillimanitbrenners um 5 mm festgestellt, während ein Silikabrenner in der gleichen Betriebszeit um 40 mm zurückgegangen war. Dazu kommt, daß die Brenner aus P. B.-Sillimanit im Gegensatz zu Brennern aus anderem Material gleichmäßig abschmelzen, wodurch infolge gleichbleibender Querschnitte eine gleichmäßige Flammenführung bis zur Erneuerung des Steines gewährleistet ist.

Damit sind natürlich die Verwendungsmöglichkeiten des Sillimanites bei weitem nicht erschöpft. Der Zweck vorstehender Ausführungen war eine Darstellung des derzeitigen Standes unserer Kenntnisse der Tonerdesilikate der Formel $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ und der heute praktisch erprobten Verwendung des P. B.-Sillimanitmaterials in der Industrie, insbesondere in der Glas- und keramischen Industrie.

Zusammenfassung.

Das Vorkommen, die mineralogischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften des Sillimanites werden geschildert. Es folgt eine Beschreibung des Arbeitsganges in dem Sillimanitwerk der Europäischen Koppers P. B. Sillimanit-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf-Heerdt, und der aus Sillimanit hergestellten Erzeugnisse. Zum Schluß wird über die Verwendung und Bewährung des Sillimanites in der Praxis berichtet.