

DK 666.76-183.4:666.1.031.2:620.193.43

Korrosion schmelzgegossener Korund-Baddeleyit-Steine durch Reduktion.

Teil I: Zerstörung der Brennereinfassungen von Glasschmelzwannen

Von MILOSLAV BARTUŠKA, Prag, und ANTONÍN SMRČEK, Teplice (Tschechoslowakei)

(Mitteilung aus dem Institut für Silikatechnologie der Chemisch-technologischen Hochschule, Prag, und aus dem Glaswerk Sklo Union, Teplice (Tschechoslowakei))

(Eingegangen am 16. Januar 1974)

An Brennereinfassungen aus schmelzgegossenen Korund-Baddeleyit-Steinen kann man oft eine besondere Art von Korrosion feststellen, die zuerst durch ein Netz feiner Risse, später durch Blasen an der Oberfläche und zuletzt durch die Ausbildung einer schwammartigen aus kristallinem Material bestehenden Oberfläche gekennzeichnet ist. Diese Erscheinung wurde an Proben untersucht, die man sieben Glasschmelzöfen verschiedener Bauart entnommen hatte.

Die Korrosionsintensität nahm in der Regel mit steigender Temperatur zu. In bezug auf die chemische Zusammensetzung zeigten die korrodierten Proben immer eine Ab-

nahme des SiO_2 , manchmal auch des Alkali- und Al_2O_3 -Gehaltes sowie eine relative Zunahme von ZrO_2 . Bei einigen Proben kamen auch erhöhte CaO - und MgO -Gehalte vor. Die mikroskopischen und röntgenanalytischen Untersuchungen ergaben, daß die ursprünglich vorhandene Siebstruktur zerstört worden ist und eine Rekrystallisation stattgefunden hat. Die Glasphase nahm in allen Proben — zum Teil bedingt durch Kristallisation — ab, in einigen Fällen auch der Gehalt an Korund. An einigen Proben konnte auch die Porosität bestimmt werden. Im Vergleich zum Ausgangszustand wurden wesentlich höhere Porositätswerte gefunden.

Corrosion by reduction of fusion cast corundum-baddeleyite refractories.

Part I: Destruction of port mouth framings in glass tanks

The fusion cast port mouth framings often show a special kind of corrosion: first of all a network of fine cracks develops, then bloating and finally a spongy crystalline surface. These phenomena have been investigated on samples taken from seven furnaces of different types.

The degree of corrosion usually increases with rising temperature and the corroded samples always show a reduced silica content, sometimes lower alkali and alumina contents

and an increase in ZrO_2 . Some samples also show increased CaO and MgO contents. Microscopic and x-ray evidence shows that destruction of the original structure and recrystallization have taken place. The proportion of glassy phase decreased in all samples, partly by recrystallization and the corundum content did the same in some cases. Measurement of porosity of some samples showed that it had increased.

Corrosion par réduction des blocs de corindon-baddeleyite coulés par fusion.

I^{re} partie: Destruction des colliers de brûleurs des fours de fusion de verre

Sur les colliers de brûleurs en corindon-baddeleyite coulés par fusion, on observe fréquemment une corrosion d'un type particulier, qui se manifeste tout d'abord par l'apparition d'un réseau de fines fissures et ensuite, par la présence de bulles en surface. On assiste finalement à la formation d'une couche superficielle spongieuse constituée par une matière cristalline. Le phénomène est étudié sur des échantillons prélevés dans sept fours de fusion de verre de conceptions différentes.

L'intensité de la corrosion augmente généralement avec la température. En ce qui concerne la composition chimique, l'analyse des échantillons corrodés fait toujours apparaître

une diminution de la teneur en SiO_2 . Les teneurs en alcalis et en Al_2O_3 diminuent fréquemment mais on note un accroissement relatif de la teneur en ZrO_2 . Dans certains échantillons, la teneur en CaO et MgO augmente également. Les études au microscope et aux rayons X indiquent que la structure en «tamis» présente à l'origine a été détruite et qu'une recrystallisation est intervenue. La phase vitreuse a diminué dans tous les échantillons — en partie à cause de la cristallisation — de même que, parfois, la teneur en corindon. La porosité de quelques échantillons a pu être déterminée. Les valeurs trouvées sont nettement plus élevées que les valeurs de départ.

Die Brennereinfassungen gehören zu den kritischen Stellen, die für die Lebensdauer der Glasschmelzöfen von Bedeutung sind. In der Vergangenheit wurden für Brennereinfassungen Silikasteine verwendet. Bei allen stärker beanspruchten Brennern werden aber jetzt schmelzgegossene Korund-Baddeleyit-Steine mit einem Gehalt von 33% (ausnahmsweise auch von 41%) ZrO_2 eingesetzt.

Während des Ofenbetriebes sind die Steine der Brennereinfassungen dem Einfluß von hohen Temperaturen und ständigen Temperaturwechseln sowie der zerstörenden Wirkung der flüchtigen Bestandteile der Glasschmelze und der Brennstoffe ausgesetzt. Außerdem verändern sich die Arbeitsbedingungen mit der Bauart der Wanne, mit der Art des eingesetzten Brennstoffes, mit der Schmelztemperatur sowie mit der Zusammensetzung der Glasschmelze und des Gemenges.

Gelegentlich entspricht die Korrosion von Brennereinfassungen der Korrosion im Oberbau, d. h. die korrodierten Steine sind verhältnismäßig flach und gleichmäßig abgeschmolzen und weisen vereinzelt tiefgehende Risse auf. In den meisten Fällen zeigt sich jedoch eine ganz spezifische Art der Korrosion: zunächst bildet sich ein Netz feiner, nicht tief reichender Risse, später eine schwammartige kristalline Oberfläche aus. Diese Korrosionsart geht tiefer und ist deshalb gefährlicher als der vorhergehende Typ. Über ihre Ursachen findet man in der Literatur noch keine entsprechende Erklärung.

1. Betriebsproben

1.1. Arbeitsbedingungen der Schmelzwannen und Probenbeschreibung

Zur Klärung des Mechanismus dieser „schwammartigen“ Korrosion wurden Proben untersucht, die aus

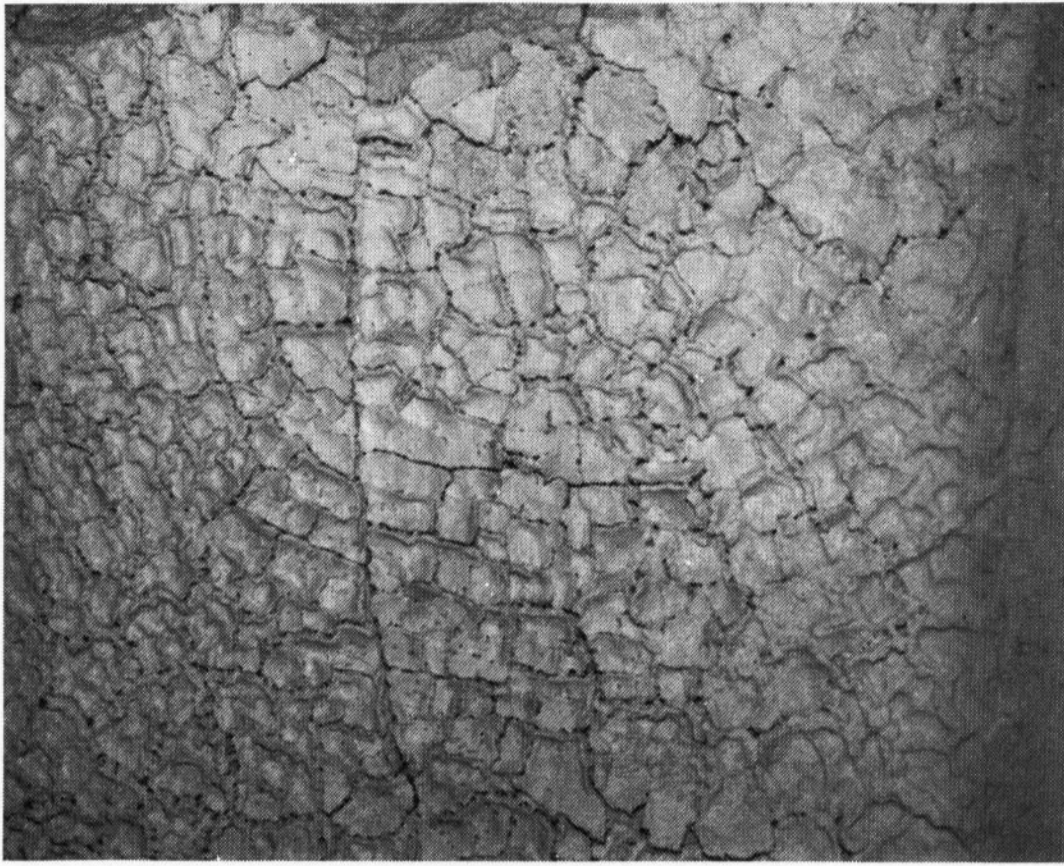


Bild 1. Oberfläche der Brennereinfassung aus einem schmelzgegossenen Korund-Baddeleyit-Stein nach zwei Betriebsjahren. Typische craqueléartige Risse an der Oberfläche auf Grund der Korrosion durch Reduktion.

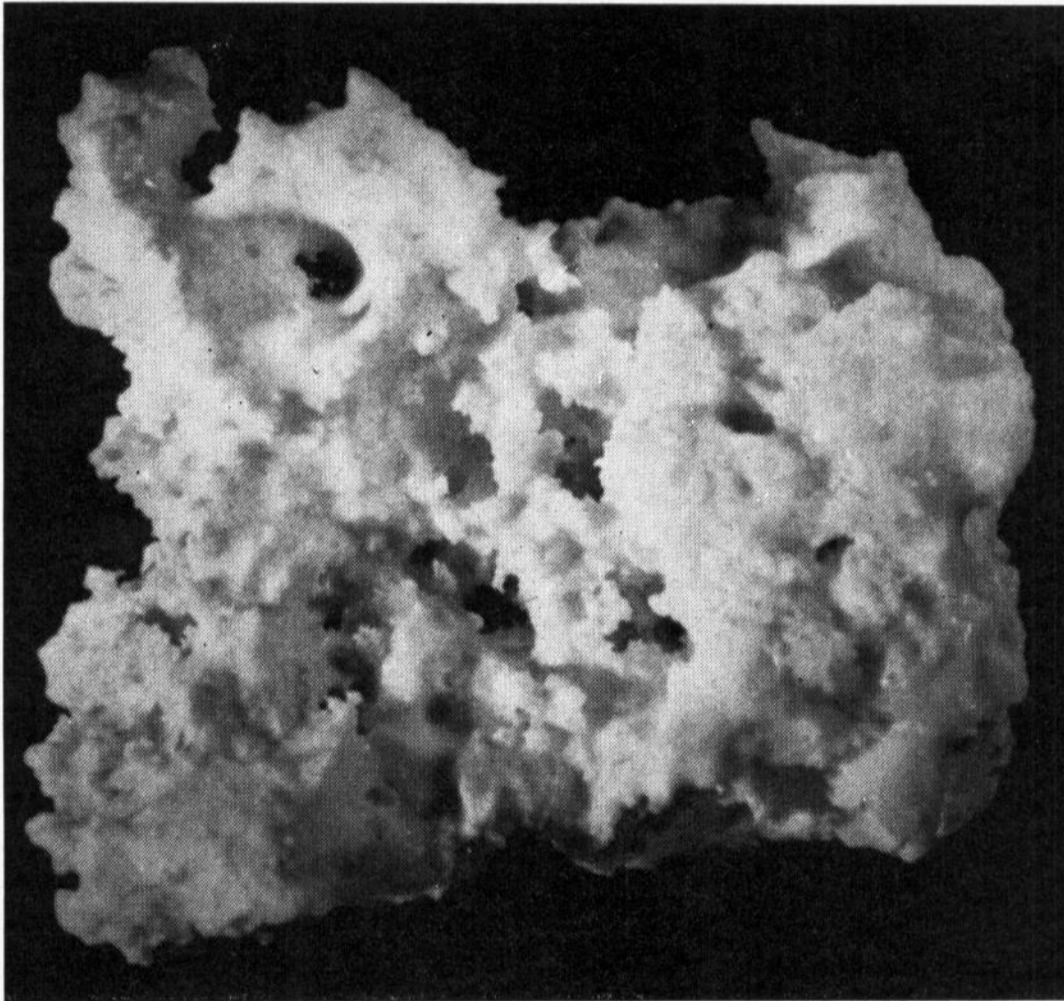


Bild 2. Korrodiertes schmelzgegossenes Material aus der Brennereinfassung der Wanne A. Typische poröse Struktur infolge einer starken Korrosion.

sieben Glasschmelzwannen verschiedener Bauart stammten, in denen unterschiedlich zusammengesetzte Glasschmelzen hergestellt wurden. Die Betriebsdauer der Wannen hatte 2 bis 3 Jahre betragen. Die Wannen A, B, C, D, E, F waren rekuperativ mit Generatorgas beheizte Wannen, die Wanne G eine rekuperativ mit Öl beheizte Wanne. In den Wannen A, B, C, D, F bestanden die Brennereinfassungen aus oxidierend geschmolzenen Steinen mit 30% ZrO_2 . Bei der Wanne E war dasselbe Material im reduzierenden Schmelzvorgang hergestellt worden. Für die Wanne G wurden Steine mit einem Gehalt von 41% ZrO_2 verwendet.

Bei den Wannen für die Herstellung von Flachglas (A, B, F, G) konnte die Korrosionsintensität über die ganze Länge der Wanne verfolgt werden, und zwar stieg die Intensität des Angriffs von den letzten Brennern in Richtung zur Einlegeseite der Wanne an. Bei dem letzten Brenner wurden in der Oberfläche der Brennereinfassungen nur Risse mit geringer Tiefe festgestellt (Bild 1). In Richtung zur Stirnseite der Wanne begannen die Ränder der Risse abzuplatzen, die Spalten erweiterten sich, und die Oberfläche nahm ein schwammartiges Aus-

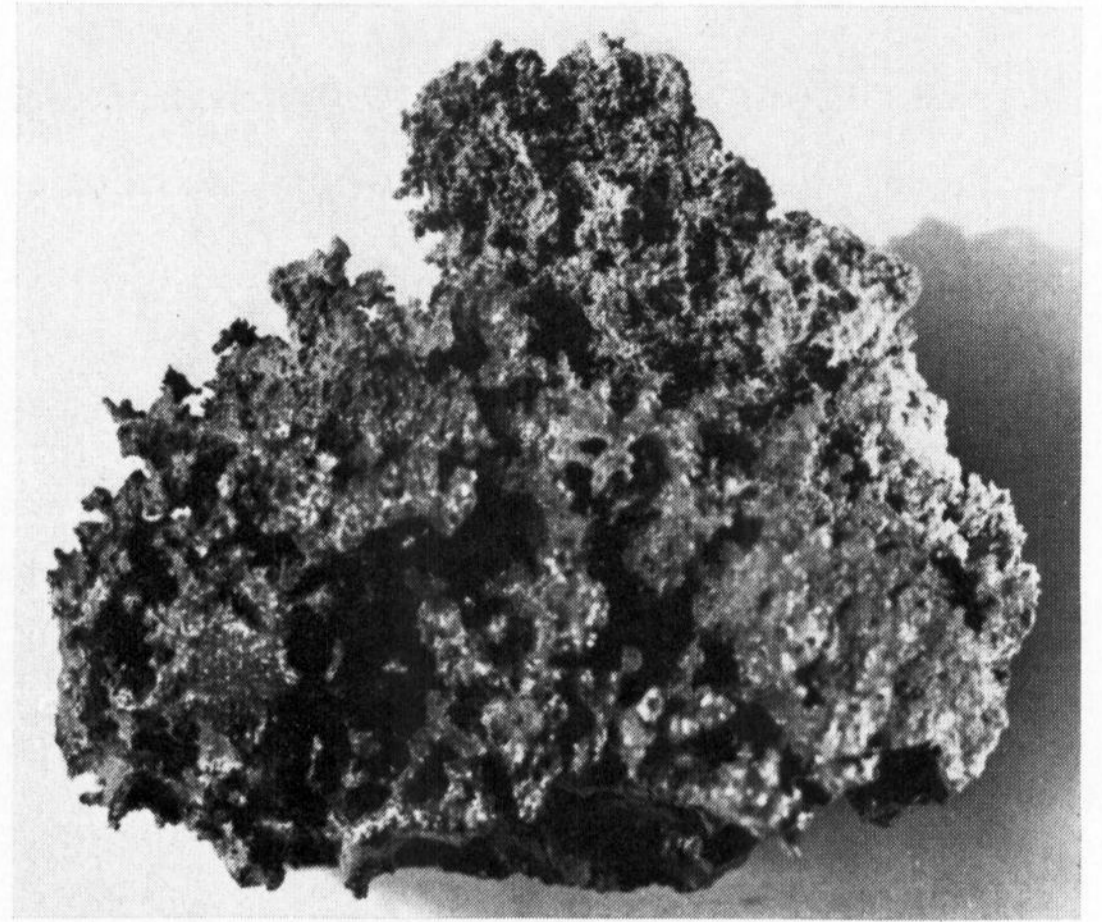


Bild 3. Korrodiertes schmelzgegossenes Material aus der Brennereinfassung der Wanne C. Sehr poröses Material, durch Mangan und Eisen dunkel gefärbt.

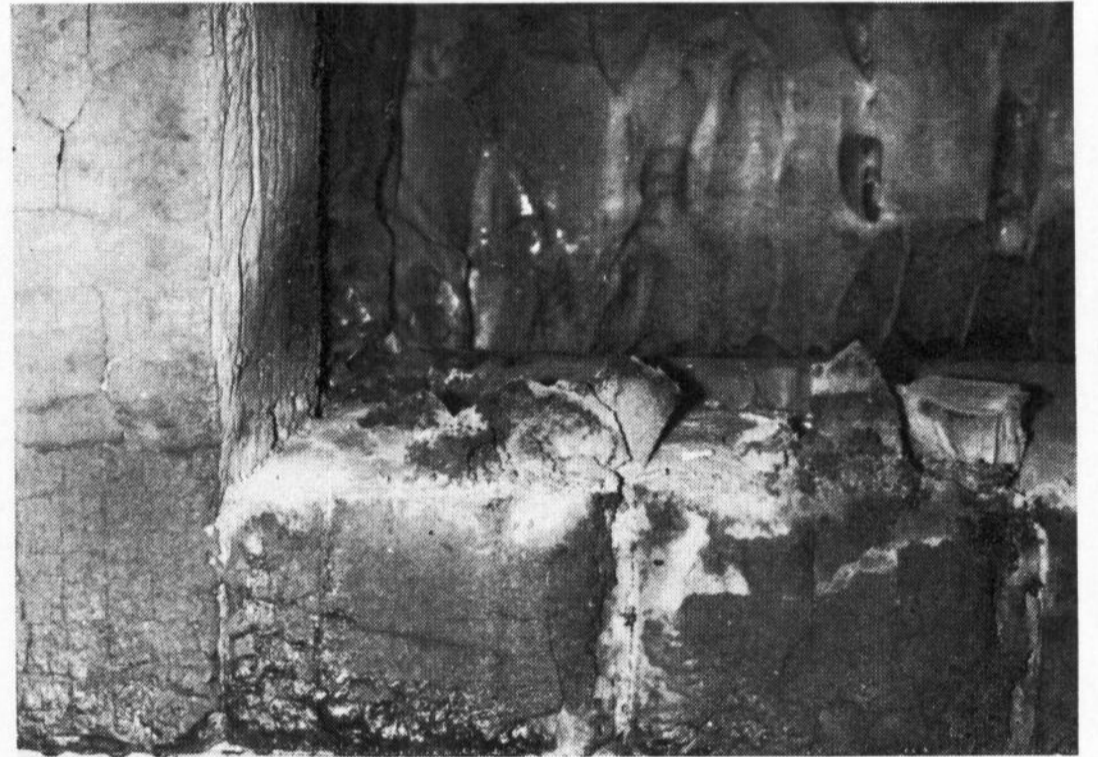


Bild 4. Detail einer Brennereinfassung. Schwammartige Oberfläche eines schmelzgegossenen Steines, typisch für die erste Phase der Korrosion durch Reduktion.

sehen an (Bilder 2 und 3). Das vom Gewölbe der Brennermündungen abgeplatzte feuerfeste Material war auf die Schwelle herabgefallen. Die aus den Korrosionszonen entnommenen Proben waren in der Regel weiß, bröckelig und besaßen ein charakteristisches kristallines Aussehen. Die Korrosionstiefe betrug bei Fourcault-Wannen, die bei den dort üblichen Schmelztemperaturen (1320 bis 1520 °C) arbeiteten, 20 bis 100 mm; bei der Wanne G, wo höhere Schmelztemperaturen herrschten, wurde eine Korrosionstiefe von 100 bis 150 mm gefunden.

In den Wannen C, D, E wurde ein mit Eisen und Mangan gefärbtes Flaschenglas geschmolzen. Die Wanne C wurde querbeheizt, die Wannen D und E waren U-Flammenwannen. An der Unterseite der Brennereinfassung der Wanne C wurde eine 80 mm dicke, dunkelbraune bis schwarze Kruste gefunden (siehe Bild 3). Der obere Teil der Brennereinfassung wurde nur unbedeutend korrodiert. Die korrodierte Schicht zeigte sowohl helle, deutlich kristallisierte Bereiche (Probe C-1) als auch dunkelgefärbte Partien mit schlackenartigem Aussehen (Probe C-2). Bei der Wanne D blieben die Innenwände der Brennereinfassungen praktisch unzerstört, aber an den ins Wanneninnere gerichteten Bereichen wurde unter der nur schwach rissigen Oberfläche eine 20 bis 30 mm dicke Korrosionsschicht

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben aus den Brenneinfassungen der Glasschmelzwannen A und C

Probe: Brenner-Nr.:	unkorrodiert	A-2 6	A-3 5	A-4 4	A-5 3	A-6 2	A-7 2	C-1 1	C-2 1
Arbeitstemperatur in der Wanne in °C:		1440	1480	1520	1540	1520	1520	1470	1470
SiO ₂	15,36	8,44	3,38	3,31	2,59	2,30	3,68	1,11	0,54
Al ₂ O ₃	49,89	53,96	58,10	56,37	56,79	59,84	56,25	34,05	29,63
ZrO ₂	32,91	35,37	37,23	38,88	39,17	35,92	38,27	56,34	57,34
TiO ₂	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	0,10	0,10	0,10	0,03	0,07	0,02	0,05	0,65	0,51
CaO	0,21	0,31	0,35	0,28	1,00	0,78	1,31	2,23	6,82
MgO	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	3,72	4,02
Na ₂ O	1,05	1,53	0,54	0,77	0,25	1,13	0,32	0,40	Spur
K ₂ O	0,09	0,10	0,10	0,14	0,01	0,01	0,03	Spur	Spur
Glühverlust	0,20	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,04	0,45	0,22
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0,44	0,81

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben aus den Brenneinfassungen der Glasschmelzwannen D, E, F und G

Wanne:	D		E		F		G	
Probe:	un- korro- diert	D-1	un- korro- diert	E-1	un- korro- diert	F-1	un- korro- diert	G-1
SiO ₂	15,36	3,48	14,36	4,60	14,42	6,30	9,28	5,64
Al ₂ O ₃	49,89	34,13	56,23	57,02	53,71	57,48	47,12	2,13
ZrO ₂	32,91	49,72	27,88	33,62	29,26	33,25	41,14	86,98
TiO ₂	0,06	0,00	0,12	0,14	0,07	0,06	0,15	0,00
Fe ₂ O ₃	0,10	0,22	0,11	0,08	0,11	0,13	0,17	0,06
CaO	0,21	7,68	0,37	2,56	0,22	0,31	0,36	2,58
MgO	Spur	3,91	Spur	1,30	0,06	0,08	Spur	1,49
Na ₂ O	1,05	0,38	0,67	0,98	1,39	1,58	1,32	0,52
K ₂ O	0,09	0,01	0,06	0,25	0,23	0,64	0,07	0,10
Glühverlust	0,20	0,09	0,12	0,02	0,30	0,21	0,14	0,05

gefunden. Ein ähnliches Aussehen wiesen auch die Brenneinfassungen der Wanne E auf (Bild 4), wo eine Korrosion bis zu einer Tiefe von etwa 20 bis 50 mm beobachtet wurde.

1.2. Chemische Zusammensetzung der Proben

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben zeigen die Tabellen 1 und 2. Für die Zusammensetzung der schmelzgegossenen Steine im Ausgangszustand wurden die Analysenwerte von Qualitätskontrollen angegeben. Bei der Wanne F konnten Proben sowohl aus den korrodierten, als auch aus kalten, unveränderten Wannenbereichen analysiert werden.

1.3. Physikalische Eigenschaften

Spezifisches Gewicht, Raumgewicht und Wasseraufnahmevermögen des korrodierten Probenmaterials gibt Tabelle 3 an. Die Messungen konnten nur an einigen Proben ausgeführt werden.

1.4. Mineralogische Zusammensetzung

Die mineralogische Zusammensetzung wurde an Dünnschliffen untersucht. Bei einigen Proben konnte auch der quantitative Gehalt einzelner Mineralkomponenten mit Hilfe des Integrationstisches bestimmt werden.

Probe A-2: Charakteristisch war die intensive Rekristallisation und die vollständige Zerstörung der Siebstruktur. Der Baddeleyit bildete unregelmäßig begrenzte,

Tabelle 3. Dichteänderung des korrodierten schmelzgegossenen Steinmaterials

Probe:	A-5	A-6	D-1	E-1
spezifisches Gewicht in g/cm ³	4,339	4,302	4,448	3,855
wahre Porosität in %	37,5	32,5	33,0	25,1
Wasseraufnahme in %	—	—	8,0	7,0
Raumgewicht nach der Korrosion in g/cm ³	2,71	2,91	2,98	2,89
ursprüngliches Raumgewicht in g/cm ³	3,70	3,70	3,75	3,76
Änderung des Raumgewichts in g/cm ³	0,99	0,79	0,97	0,87
entsprechender Gewichtsverlust in %	26,80	21,50	26,00	23,20
Gewichtsverlust nach der Stoffbilanz in %	13,76	12,44	34,02	16,60
Differenz in %	+13,04	+9,06	-8,02	+6,60
entsprechende Änderung der Stein- Abmessungen in %	+ 4,35	+3,02	-2,67	+2,20

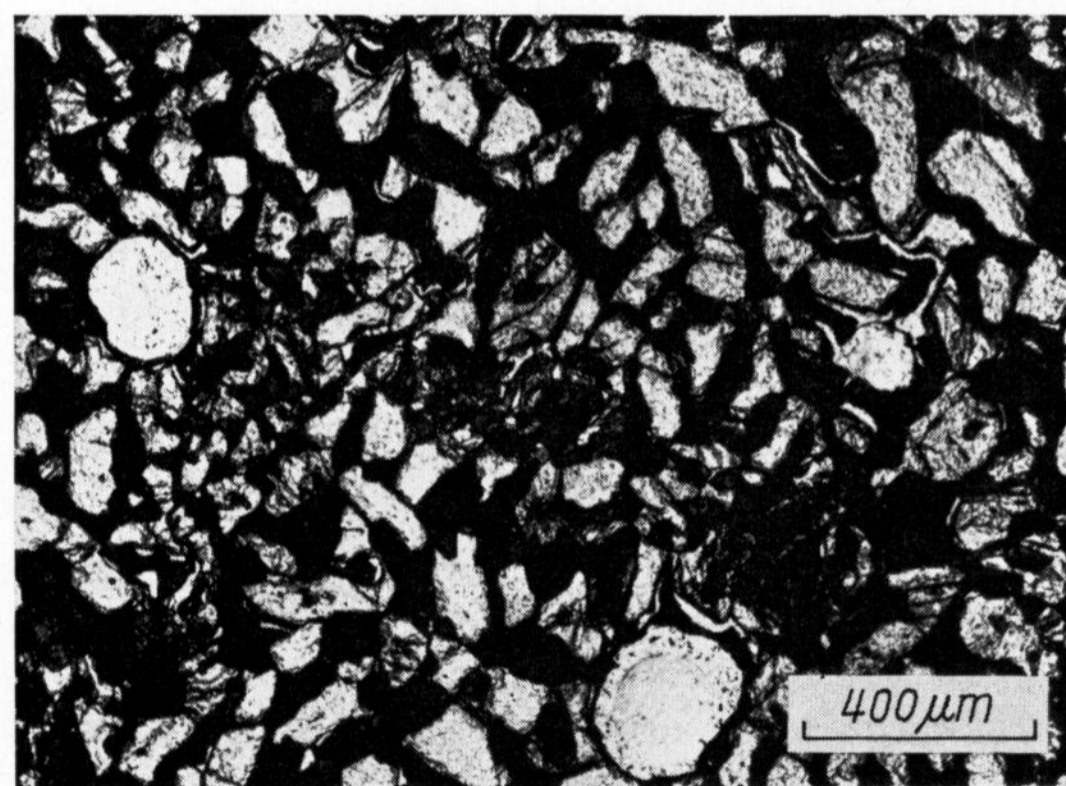


Bild 5. Probe A-3. Korund und Baddeleyit sind durch eine dünne Glasschicht getrennt. Die Bildung eines fast zusammenhängenden Baddeleyit-Netzwerkes ist erkennbar. Weitgehende Verminderung des Gehaltes an Glasphase. Große geschlossene Poren.

in der Regel gerundete Körner mit einem Durchmesser von 33 bis 180 μm, die öfters in Anhäufungen von zwei bis zehn Körnern auftraten. Der Korund war körnig ausgebildet, häufig scharfkantig bis hypidiomorph. Die Kristallkörner erreichten einen Durchmesser von 33 bis 300 μm. Korund und Baddeleyit waren voneinander durch eine transparente Glasschicht getrennt, die dicke Säume um die körnigen Kristalle bildete. Die geschlossenen Poren hatten einen Durchmesser von 250 bis 450 μm.

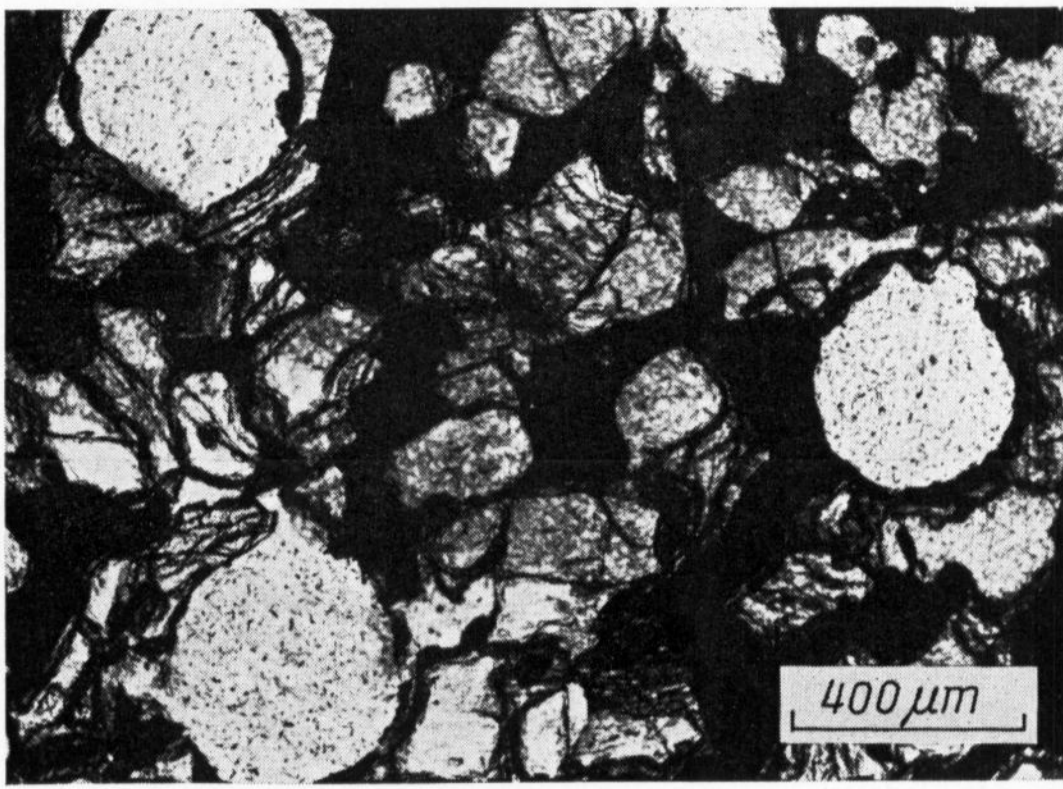


Bild 6. Probe B-2. Besonders ausgeprägte Rekristallisation von Korund und Badeleyit. Beide Mineralkomponenten besitzen einen isometrischen Habitus mit einem dünnen Glasraum. Runde Poren.

Es wurde folgende Zusammensetzung bestimmt: 33% Badeleyit, 47% Korund, 20% Glasphase.

Probe A-3 (Bild 5): Die Struktur hatte ein ähnliches Aussehen wie bei der vorhergehenden Probe; sie unterschied sich nur durch einen geringeren Gehalt an Glasphase, die in Form dünner Säume die Korund- und Badeleyitkristalle voneinander trennte. Der Badeleyit bildete Anhäufungen, die sich aus mäßig langgestreckten Körnern mit einer Größe von 33 bis 170 μm zusammensetzten. Der körnige Korund erreichte einen Durchmesser von 33 bis 410 μm . Der Durchmesser der geschlossenen Poren betrug 170 bis 1200 μm . Als mineralogische Zusammensetzung ergab sich: 39% Badeleyit, 53% Korund, 8% Glasphase.

Probe A-4: Es wurde eine weitere Abnahme der Glasphase festgestellt. Die Glasphase bildete nur dünne Säume um die Korund- bzw. Badeleyitkristalle. Der Badeleyit erreichte eine Größe von 33 bis 120 μm und bildete ausgedehnte kettenförmige Aggregate, die in ein fast zusammenhängendes Netz übergingen. Der körnige, häufig scharfkantige Korund erreichte einen Kristalldurchmesser von 33 bis 1000 μm .

Probe A-5: Der Gehalt an Glasphase war etwas höher als bei den übrigen Proben. Die Badeleyitkörner bildeten ein fast zusammenhängendes Netz und erreichten eine Größe von 33 bis 170 μm . Die Größe der Korundkörner betrug 33 bis 250 μm . Zahlreiche geschlossene Poren mit einem Durchmesser von 170 bis 1000 μm durchsetzten die ganze Probe.

Probe A-6: Der Gehalt an Glasphase war niedrig. Die Badeleyitkristalle mit einer Größe von 33 bis 200 μm traten häufiger als isolierte Einzelkörner als in Form zusammenhängender netzartiger Anhäufungen auf. Die Größe der Korundkristalle betrug 33 bis 330 μm . Zahlreiche geschlossene Poren (120 bis 200 μm im Durchmesser) durchsetzten die Probe. Als quantitativer Mineralbestand ergab sich: 38% Badeleyit, 58% Korund, 4% Glasphase.

Probe A-7: Zersprungene Korundkristalle in einer Größe von 80 bis 500 μm waren von kleineren Badeleyitkristallen (33 bis 100 μm) durchsetzt. Die häufig vorkommenden Poren erreichten eine Größe von 330 bis 2000 μm . Mineralogische Zusammensetzung: 36% Badeleyit, 53% Korund, 11% Glasphase.

Probe B-1: Diese Probe stammte aus der Brenneinfassung eines der hinteren Brenner, die nur schwach korrodiert wurden. Es kamen lediglich schwache netzartige Oberflächenrisse vor, der Stein war sonst kompakt. Die Pseudomorphose nach der Struktur des ursprünglichen Materials blieb erhalten. Der größere Anteil der Badeleyitkristalle — ursprünglich nadelförmig im Korund eingewachsen — war rekristallisiert, körnig ausgebildet und 5 bis 30 μm groß. Sie traten an Stelle der ursprünglichen Korundtäfelchen auf. Vereinzelt kamen dendritische und netzförmige Badeleyitaggregate vor, und zwar ausschließlich in der ursprünglichen Grundmasse. Der Korund wurde durch Mullit verdrängt, der sich an Stelle der ursprünglichen Korundtäfelchen zwischen dem körnigen Badeleyit befand. Vereinzelte Relikte des ursprünglichen Korunds waren scharfkantig, isometrisch und etwa 15 bis 45 μm groß. In der Grundmasse lag auch Mullit in Form langgestreckter Säulchen (Dicke 2 bis 60 μm , Länge 100 bis 700 μm) vor. Neben dem Mullit trat auch Glasphase auf.

Probe B-2 (Bild 6): Diese Probe wurde der Brenneinfassung eines mittleren Brenners entnommen, die stärker korrodiert war. Es wurde eine ausgeprägte Rekristallisation und eine körnige Struktur beobachtet, die ähnlich wie bei den Proben der Reihe A ausgebildet war. Der Badeleyit zeigte eine abgerundete, körnige bis wulstige Form, mit Korngrößen von 30 bis 250 μm und bildete sowohl kettenartige Aggregate als auch isolierte Kristalle. Der Korund war im wesentlichen scharfkantig, isometrisch, mit einer Größe von 60 bis 500 μm . Der Anteil der Glasphase war gering; sie bildete etwa 10 μm dicke Bereiche zwischen den Korund- und Badeleyitkristallen. Die Glasphase enthielt auch zahlreiche Mullitkristalle. Die Größe der annähernd kreisrunden Poren lag zwischen 180 und 1000 μm .

Probe B-3: Die Probe wurde einer der vorderen, am stärksten korrodierten Brenneinfassungen entnommen und zeigte ein charakteristisches nadelartiges Aussehen. In ihrer Struktur und in der Ausbildung der einzelnen Phasen entsprach diese Probe vollständig der Probe B-2. Die Größenbestimmungen ergaben: Badeleyit = 30 bis 150 μm ; Korund = 30 bis 40 μm ; Poren = 170 bis 3000 μm . Die Glasphase enthielt kleine Mullitnadeln und bildete 10 bis 20 μm dicke Säume um Korund- und Badeleyitkristalle.

Probe C-1: Die Phasenzusammensetzung und Struktur waren im Vergleich zum ursprünglichen Material völlig verschieden. Im korrodierten Material trat kein Korund auf; er wurde durch einen Magnesiumspinell ersetzt. Der Spinell zeigte einen allotriomorphen bis hypidiomorphen Habitus (mit Andeutung eines Oktaeders), war scharfkantig und 50 bis 500 μm groß. Weiter wurden in diesem Spinell geschlossene runde bis stark gestreckte Poren mit einem Durchmesser von 5 bis 30 μm und einer Länge bis 60 μm beobachtet. Im Spinell befanden sich außerdem noch eingeschlossene Körner der stabilen kubischen Form des ZrO_2 und vereinzelt Badeleyitkörner. Der Hauptanteil des Badeleyits war rekristallisiert, körnig (Durchmesser: 17 bis 170 μm) ausgebildet und in kettenartigen Aggregaten angeordnet. Die Grundmasse enthielt keine Glasphase und wurde aus einem Mineral vom Melilith-Typ gebildet. Es zeigte einen leistenförmigen Habitus mit einer skelettartigen

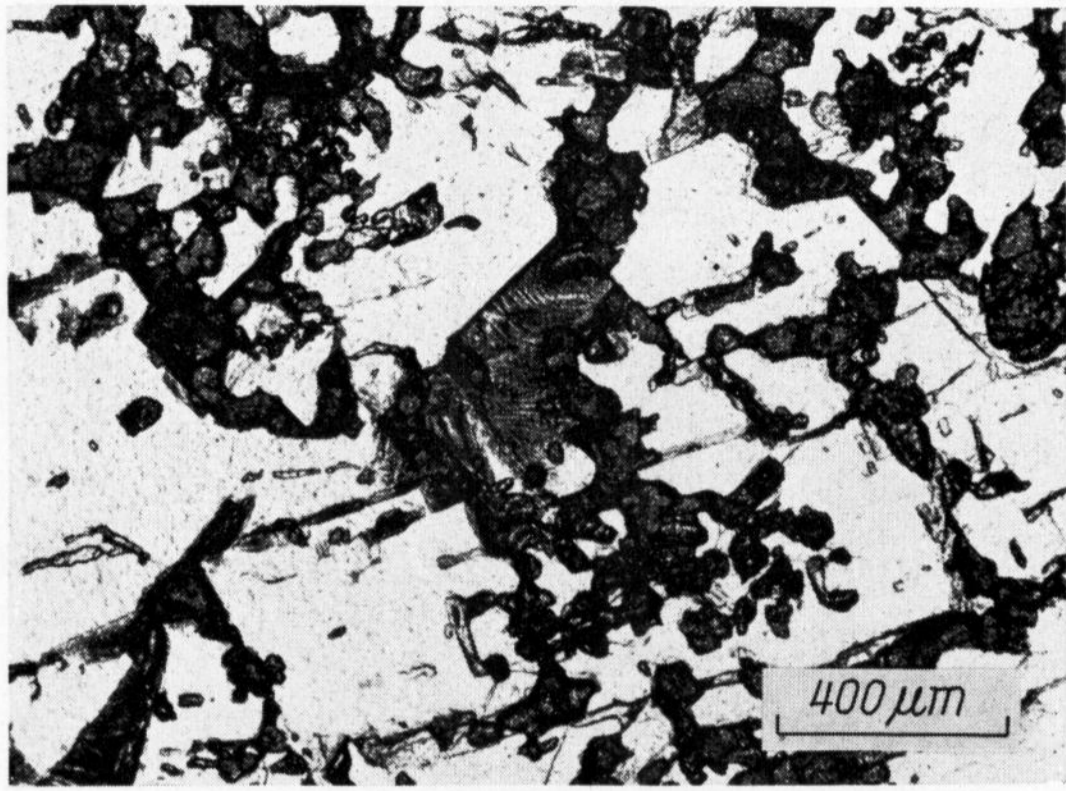


Bild 7. Probe C-2. Heller hypidiomorpher Spinell mit dunklen kubischen ZrO_2 -Einschlüssen, in der Mitte Melilithdendrite.

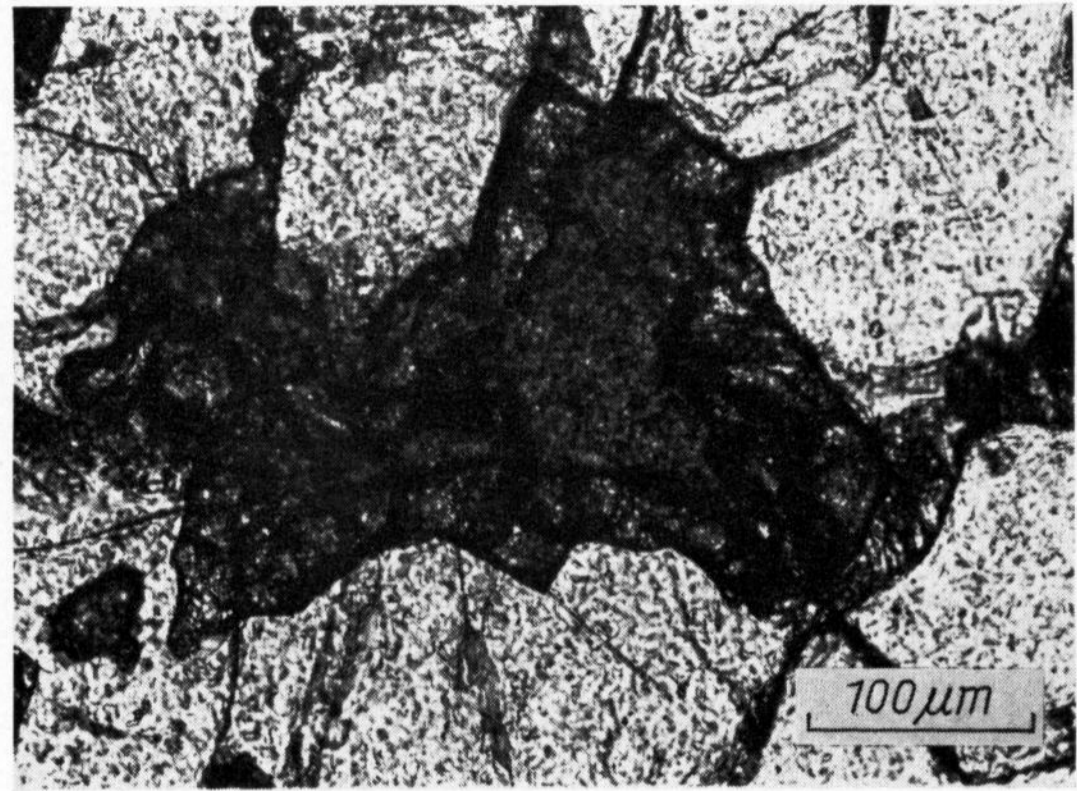


Bild 9. Probe D. Ein Saum aus kubischem ZrO_2 um den Baddeleyit-Kern bildet die Trennungsschicht gegen den Spinell (hell).

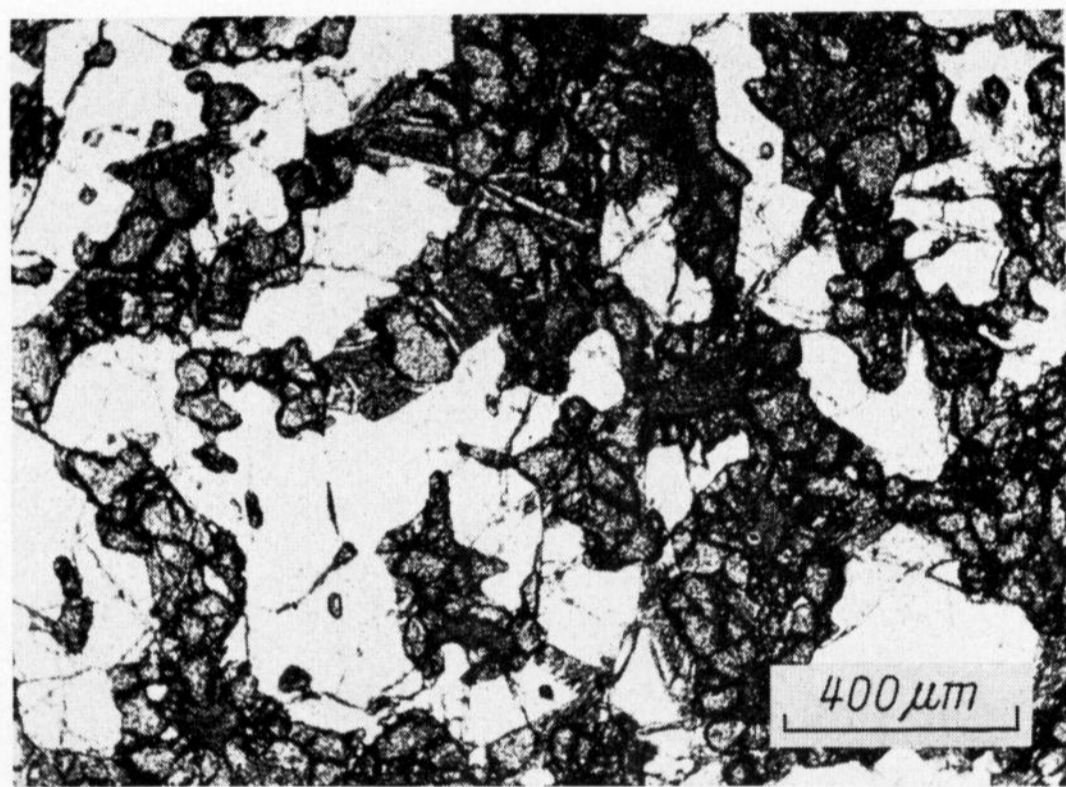


Bild 8. Probe D. Scharfkantige Spinellkörner (hell); die kleineren Körner bestehen aus Baddeleyit und der kubischen Form des ZrO_2 (grau).

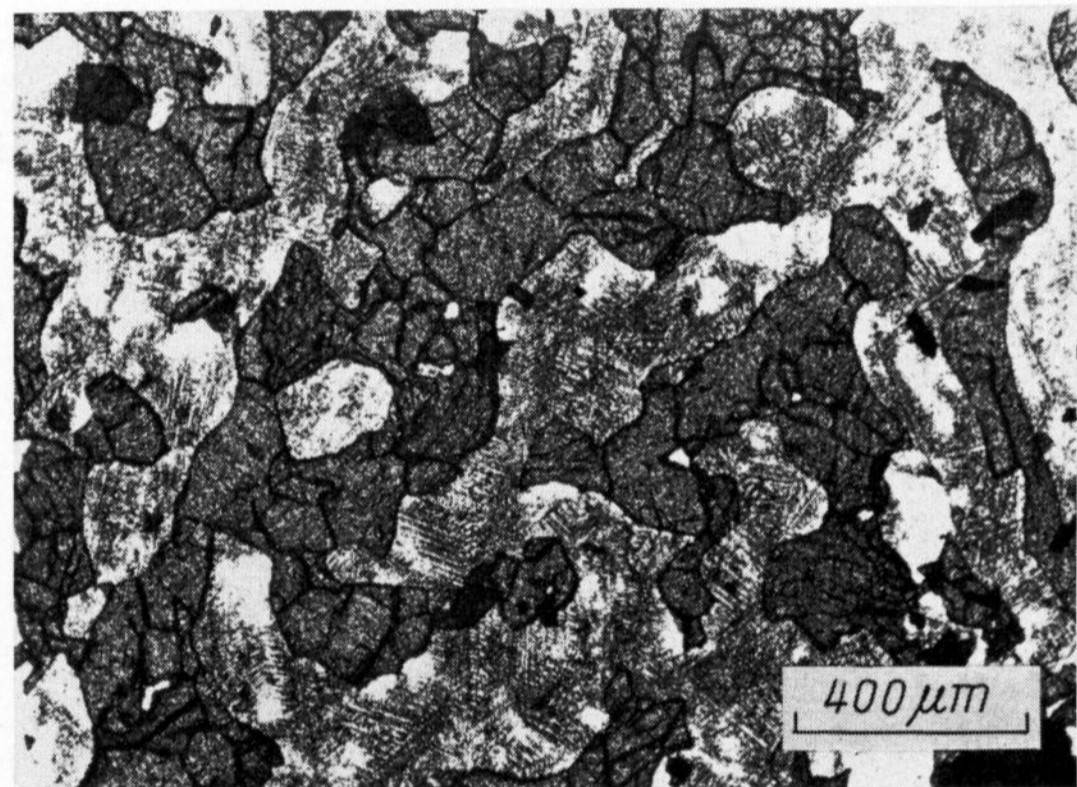


Bild 10. Probe G. Dunklere Baddeleyitkörner bilden ein zusammenhängendes Netzwerk mit eingeschlossenen Dendriten eines Minerals vom Melilith-Typ (heller).

Ausbildung und trat an zahlreichen Stellen in dendritischer Form auf.

Probe C-2 (Bild 7): Der Korund wurde vollständig in Spinell umgewandelt. Dieser Spinell bildete einen zusammenhängenden Bereich, mit Einschlüssen von kubischem ZrO_2 , das durch Umwandlung des Baddeleyits entstanden war. Das ZrO_2 zeigte eine körnige bis wulstige Form und erreichte Korngrößen zwischen 10 bis 330 μm . In der Spinellphase wurden auch geringe Mengen eines dendritischen anisotropen Minerals, wahrscheinlich vom Gehlenit-Melilith-Typ, beobachtet.

Probe D (Bilder 8 und 9): Der Korund wurde vollständig in Spinell umgewandelt, der scharfkantige Kornformen (Durchmesser 50 bis 500 μm) zeigte. ZrO_2 trat teilweise in der monoklinen Form (Baddeleyit), teilweise in der stabilen kubischen Modifikation auf. Das kubische ZrO_2 bildete kleine 5 bis 55 μm große Körner, die immer an der Peripherie großer Baddeleyitkörner beobachtet wurden. Die Größe der Baddeleyitkörner lag zwischen 33 und 330 μm . Die Glasphase fehlte; die Grundmasse bestand wieder aus Dendriten eines Minerals vom Melilith-Typ. Die annähernd runden Poren erreichten einen Durchmesser bis zu 2 mm.

Probe E: Der Korund bildete scharfkantige, allotriomorph begrenzte Körner mit einer Größe von 50 bis 330 μm . Der Baddeleyit befand sich zwischen den Korundkörnern und seine Kristalle zeigten eine abge-

rundete, lappenartige Form. Ihre Größe betrug 15 bis 110 μm . Die kristalline Grundmasse wurde von einem leistenförmigen Mineral des Melilith-Typs gebildet. Die geschlossenen Poren erreichten im Durchmesser fast 1 mm.

Probe F: Der Strukturtyp ist dem der Proben A und B ähnlich. Korund und Baddeleyit waren stark rekristallisiert und durch einen 10 bis 30 μm dicken Glasraum voneinander getrennt. In der Glasphase waren vereinzelt auch sekundär gebildete Baddeleyitkörner zu sehen. Die Korundkristalle waren abgerundet, lappenförmig mit einem Durchmesser von 50 bis 350 μm . Der Baddeleyit war körnig ausgebildet, erreichte Größen zwischen 15 bis 120 μm und trat auch in nestartigen Anhäufungen auf. Im Probenmaterial wurden auch Inseln mit einem Durchmesser von < 2 mm beobachtet, die mit Glasphase und Diopsid ausgefüllt waren. Die Größe der geschlossenen Poren lag unterhalb 1 mm.

Probe G (Bild 10): Dieses Material enthielt keinen Korund und keinen Spinell. Von den ursprünglichen Phasen war nur Baddeleyit erhalten geblieben. Er bildete ein zusammenhängendes Skelett, das aus Körnern von 17 bis 250 μm im Durchmesser bestand. Die Grundmasse zwischen den Baddeleyitkörnern bildete ein dichtes Netz von Dendriten eines Minerals vom Melilith-Typ. Als Phasenzusammensetzung wurde ermittelt: 46% Baddeleyit, 54% Grundmasse.

1.5. Röntgenanalytische Untersuchung

Proben, die eine tiefgreifende Änderung der Phasenzusammensetzung aufzuweisen hatten, wurden einer Röntgenanalyse unterzogen (Co-Röhre, 29 kV, 9 mA, Fe-Filter, Meßbereich 9 bis 40°). Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben die großen Phasenänderungen einzelner Proben bestätigt. Sie können folgendermaßen charakterisiert werden:

Probe C-1: Der Spinell $MgAlO_4$ und Baddeleyit waren die Hauptkomponenten, häufig kam auch die kubische Form des ZrO_2 vor.

Probe C-2: Die vorherrschende Phase war der Spinell, dessen Zusammensetzung jedoch nicht dem reinen $MgAlO_4$ entsprach.

Probe E: Korund und Baddeleyit waren deutlich die Hauptkomponenten.

Probe G: Die Hauptkomponente war Baddeleyit, begleitet von einer kleinen Menge eines Minerals vom Melilith-Typ.

74R0917