

DK 666.763.3:66.042.875:666.1.031.2

Verhalten von Silikasteinen in Glaswannenöfen für Natronkalkglas

Von KAMILLO KONOPICKY, INGEBORG PATZAK und GERALD ROUTSCHKA, Bonn

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn)*

(Eingegangen am 18. Juli 1960)

Silikasteine verschiedener Herkunft und unterschiedlicher Eigenschaften (z. B. unterschiedlichen Umwandlungsgrades) wurden in das Gewölbe zweier Wannenöfen für Natronkalkglas eingebaut. Alle Steinqualitäten zeigten einen geringen, praktisch gleichen Verschleiß, der bei niedriger Gewölbetemperatur deutlich höher war. Das Steigen des Gewölbes wurde durch die thermische Ausdehnung der Steine verursacht; dagegen wurden keine Störungen durch Nachwachsen beobachtet.

Die gebildeten Zonen wurden physikalisch, chemisch und mineralogisch untersucht. Die Wandlungsvorgänge in den Steinen sowie die Zusammenhänge zwischen Prüferten und Verschleißverhalten werden besprochen.

1. Ziel der Arbeit

In früheren Veröffentlichungen über die Bewährung von Silikasteinen in der Glasindustrie der USA [1, 2] wurde auf die Bedeutung eines niedrigen Al_2O_3 -Gehaltes für eine gute Haltbarkeit hingewiesen, was in Überein-

der Super-Duty-Qualität, aufgebaut werden. Um die Frage der Bedeutung des Umwandlungsgrades zu klären, wurden die Lieferfirmen gebeten, schwächer gebrannte Steine nach Aussehen und Maß auszusortieren und zusammenzustellen. Durch diese Maßnahme wurde ge-

Tabelle 1. Silikasteine für Glasschmelzöfen

Stein- qualität	SK- Wert	Al_2O_3 [Gew.-%]	TiO_2 [Gew.-%]	Fe_2O_3 [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]	t_a [°C]	Roh- dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	Porosität [Vol.-%]	KDF [kp/cm ²]	Nach- wachsen 2 h bei 1500°C
Glas A	32/33	1—1,5	etwa 0,5 bis 1,0	unter 1	unter 3,0	über 1630	1,7—1,9	unter 2,38 *)	um 28	über 180 **)	unter 2% (linear)
Glas B	33	0,6—1,0	„	„	„	über 1650	1,7—1,9	unter 2,36	unter 27	200	„
Glas C	über 33	unter 0,6	„	„	„	über 1680	1,7—1,9	a) unter 2,38 b) unter 2,36	unter 22	250	„

*) für große Steine um 0,02 Einheiten höher — **) für große Steine um 40 kp/cm² kleiner

stimmung mit den Auffassungen über die Qualitätsmerkmale für Silikagewölbesteine in Siemens-Martin-Öfen stand [3, 4]. In den USA werden als Super-Duty-Silikasteine im allgemeinen Steine bezeichnet, deren Gehalte an Flußmitteln ($Al_2O_3 + TiO_2 + Alkalien$) unter 0,5% liegen.

Bezüglich der Bedeutung der Dichte für das Verhalten der Silikasteine im Gewölbe von Glaswannenöfen bestand vor mehreren Jahren keine einheitliche Auffassung; man war auch in der Stahlindustrie unsicher, ob Silikasteine mit vollständiger oder mit nur mittlerem Umwandlungsgrad vorzuziehen seien [5]. Dies ist nicht nur eine Frage des Rohstoffs und der Herstellungsbedingungen, sondern auch eine Frage der Betriebssicherheit. Es wurde daher im Jahre 1953 zwischen der IIüt- tentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie und dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie ein Vergleichsversuch vereinbart, der eine Antwort auf diese beiden Fragen bringen sollte.

Zu diesem Zweck sollten in einer großen Wanne Gewölbestreifen aus verschiedenen Steinsorten, und zwar aus Steinen bekannter Lieferfirmen und aus Steinen

sichert, daß sich die Steine nur im Umwandlungsgrad, nicht aber in der Zusammensetzung unterscheiden, was bei besonders angefertigten Chargen nicht gewährleistet werden konnte. Die Steine wurden von Vertretern des Forschungsinstitutes gekennzeichnet und verschlüsselt durch einen Spediteur zum Einbau zur Verfügung gestellt.

Vor Beginn der Versuche wurden die Prüferte der Silikasteine für Glasschmelzöfen der deutschen Lieferwerke statistisch erfaßt und ausgewertet. Es zeigte sich hierbei, daß sich 3 Typen herauschälten, die mit Erfolg in erheblichen Mengen verwendet werden, obwohl sie recht unterschiedliche Prüferte haben, die nach der derzeitigen Anschauung manchmal als nicht ganz befriedigend erscheinen. In Tabelle 1 sind diese 3 Typen nach fallendem Al_2O_3 -Gehalt geordnet, wobei alle bisher gelieferten Qualitäten erfaßt sind. Der Anteil der Qualität „Glas A“ beträgt etwa 20% und hat sich in den letzten Jahren nicht vermindert; der Anteil der Qualität „Glas C“ liegt etwa bei 10%.

*) Mitgliedsinstitut der AIF (Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen).

Zu den Spalten der Tabelle 1 ist zu bemerken, daß selbstverständlich der SK-Wert und der DFB-Wert mit höherer Reinheit (niedrigerem Al_2O_3 -Gehalt) steigen. Der TiO_2 -Gehalt liegt im allgemeinen um 0,6%, der Fe_2O_3 -Gehalt unter 1%.

2. Gewölbeplan und Ofenreise

Für einen Vorversuch stellten die Glaswerke Ruhr in Karnap einen kleinen Ofen, für den Hauptversuch die Gerresheimer Glashüttenwerke eine große, heiß-

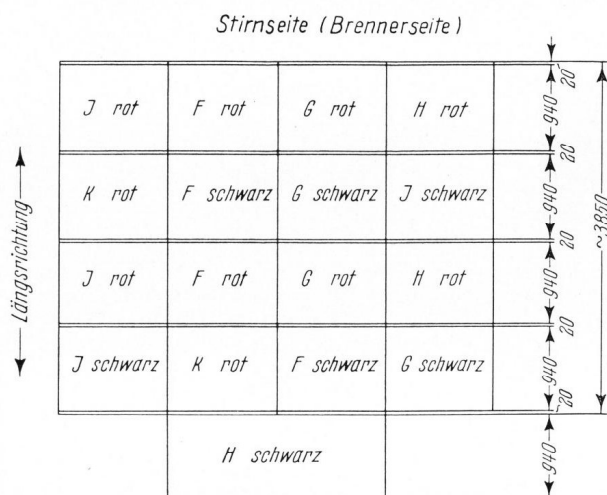


Bild 1. Versuchsgewölbe Karnap.

gehende Wanne zur Verfügung, wofür diesen Firmen besonders gedankt werden muß.

In Karnap wurden die Versuche unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Maße und Gewölbeplan

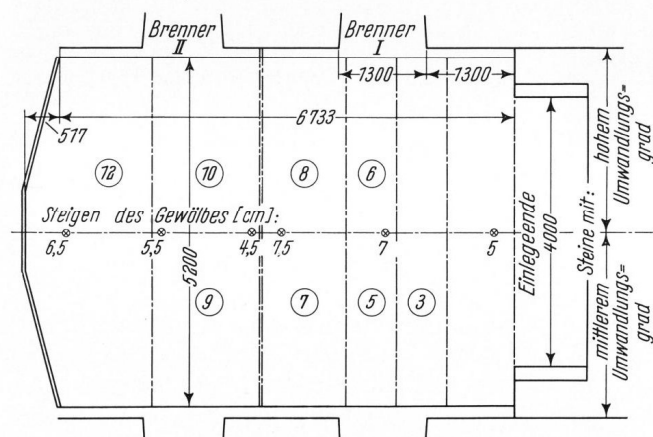


Bild 2. Verteilung der Steinsorten im Versuchsgewölbe Gerresheim.

Die Steine der mit ③, ⑤, ⑦ und ⑨ gekennzeichneten Felder hatten einen mittleren Umwandlungsgrad, während die Steine der mit ⑥, ⑧, ⑩ und ⑫ gekennzeichneten Felder einen hohen Umwandlungsgrad aufwiesen.

der Versuchswanne sind in Bild 1 wiedergegeben. Die Bezeichnung „rot“ hinter dem Symbol für die Steinqualität kennzeichnet Steine mit guter Umwandlung, „schwarz“ Steine mit mittlerem Umwandlungsgrad. Die Wanne wurde am 22. Juli 1954 angetempert. Die Gewölbetemperatur schwankte zwischen 1460 und 1510°C; im Mittel betrug sie während der etwa 10monatigen Messungen 1490°C. Während der Ofenreise wurde öfters auf verschiedene Glassorten umgeschmolzen. Nach 18monatigem Betrieb, kurz nach der wegen Schwierigkeiten in der Ölversorgung vorgenommenen Umstellung auf Gas, wurde die Wanne abgestellt.

Das Gewölbe war unruhig, und bei einer vorübergehenden Stilllegung konnten klaffende Fugen und Fugenauswaschungen beobachtet werden. Die Oberfläche der Steine hatte ein unterschiedliches Aussehen; in den meisten Fällen hatten die Steine mit vollständiger Umwandlung eine rauhere Oberfläche als die Steine mit einem mittleren Umwandlungsgrad.

Über die Durchführung der Versuche in Gerresheim ist folgendes zu bemerken. Das Gewölbe wurde am 29. Juni 1956 aufgelegt. Es wurde so gebaut, daß sämtliche Schnitffugen wegfielen. Es verblieben 30 mm breite Dehnungsfugen zwischen dem Schmelzwannengewölbe und der Stirnwand einerseits und dem Schmelzwannengewölbe und dem Arbeitswannengewölbe andererseits. Außerdem blieb je eine Dehnungsfuge von 40 mm Breite zwischen den Steinen der Qualitäten 7 und 8 bzw. 9 und 10. Die Qualitätsverteilung erfolgte im Gewölbe, ausgehend von der Stirnwand in Richtung zur Arbeitswanne nach Bild 2. Die Abmessungen der Steine waren 350×250 mm, keilig von 100 auf 95 mm.

Tabelle 2. Gewölbetemperaturen bei den Ofenreisen [°C]

	Einlegende	Mitte	Durchlaßseite
1. Ofenreise Mittel	1440—1470 1454	1490—1525 1509	1490—1510 1503
2. Ofenreise Mittel	1485—1505 1500	1535—1545 1538	1510—1525 1517

Die Beheizung der Wanne erfolgte mit Öl. Geschmolzen wurde ein Natronkalkglas; die Schmelzleistung betrug in 24 Stunden etwa 2 t/m². Die gemessenen Gewölbetemperaturen waren bei der zweiten Ofenreise deutlich höher (Tabelle 2).

Der Gewölbedruck wurde von der Glashütte Gerresheim mit 1,2 kp/cm² angegeben.

Das Aufheizen erfolgte sehr rasch nach einem besonderen Temperprogramm (Bild 3). Am 30. Juli 1957 wurde die Wanne wegen einer Durchlaßreparatur abgetempert und in ähnlicher Weise wieder aufgeheizt.

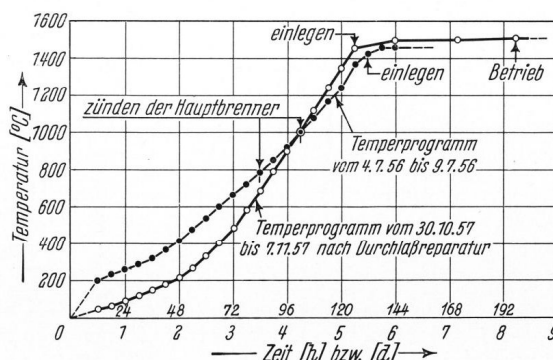


Bild 3. Temperprogramm für das Versuchsgewölbe in Gerresheim.

Ein Buckeln der Gewölbestreifen wurde auch nicht im Gebiet der Steine mit mittlerem Umwandlungsgrad beobachtet.

Das Steigen des Gewölbes wurde am Scheitel gemessen; es war zum Zeitpunkt des Einlegens abgeschlossen und es trat kein späteres Nachdehnen ein. Die einzelnen Qualitäten zeigten ein verschieden starkes Steigen, insbesondere war es für die Qualitäten 9 und 10 deutlich geringer. Bei diesen Qualitäten konnte auch beobachtet werden, daß die an die Qualität 12 angren-

zende Seite dieses Streifens wegen der Vermauerung im Verband angehoben wurde (Bild 2). Beim Abtempern gingen die Streifen weitgehend auf die ursprüngliche Scheitelhöhe zurück und ergaben beim Wiederaufheizen das gleiche Steigen.

Anlässlich der Durchlaßreparatur konnte am Gewölbe festgestellt werden, daß außer einigen Fugenauswaschungen kein besonderer Verschleiß zu erkennen war. In dem zwischen dem Einlegeende und der ersten Dehnungsfuge liegenden Gewölbeteil war fast jeder 3. Stein gerissen. Es handelte sich hierbei um die Qualitäten 6 und 8, d. h. also um Steine mit hohem Umwandlungsgrad. Die Qualität 3, am Einlegeende, hatte eine etwas dunklere Farbe und eine verglaste Oberfläche, was wohl auf den Gemengestaub zurückzuführen ist.

Das Aussehen der Gewölbestreifen nach der Ofenreise zeigt Bild 4. Trotz der Unterschiede der Stein-

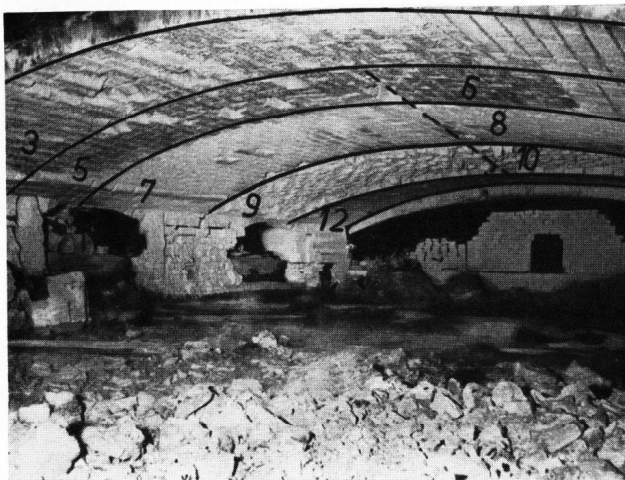


Bild 4. Aussehen der Gewölbestreifen nach der Ofenreise.

qualitäten in der Dichte, der Porosität, dem Al_2O_3 - und dem CaO-Gehalt war der Verschleiß gleichmäßig und sehr gering. Nur die Steine 9 und 10 lassen deutlich erkennen, daß Stücke abgeplatzt waren, was zu einem pflastersteinartigen Verschleißbild führte. Bei diesen Steinen entstanden beim Abtempern die gleichen Risse wie bei den anderen Qualitäten. Da die Kopfseite aber wegen der geringeren Wärmeausdehnung der Steine nicht verspannt war, konnten die abgesprengten Stücke bei der weiteren Ofenreise abfallen. Eine Bestätigung findet diese Auffassung darin, daß Gewölbe, die vollständig aus dieser Steinqualität hergestellt wurden, diese Erscheinungen nicht zeigten, sondern eine gleichmäßige, recht glatte Innenfläche hatten.

3. Eigenschaften der ungebrauchten Steine

Aus den Lieferungen wurden jeweils mehrere Probe Steine entnommen. Die Mittelwerte der chemischen und physikalischen Werte der Steine für Karnap sind in Tabelle 3 a, die Werte der Steine für Gerresheim in Tabelle 3 b zusammengefaßt. Alle Steine wurden, mit Ausnahme des Steins Nr. 12, aus deutschen Rohstoffen hergestellt.

Der Al_2O_3 -Gehalt der verschiedenen Steinsorten lag zwischen 0,4 und 1,6%. Die Steine H, 9 und 10 wurden wohl unter Mitverwendung von Felsquarzit hergestellt, da sie einen deutlich höheren K_2O -Gehalt aufwiesen [6]. Auffällig ist der niedrige TiO_2 -Gehalt des Steines Nr. 12.

An den CaO-Werten ist deutlich zu erkennen, daß bei den Steinsorten 7, 8, I und K, anscheinend auf Grund von Erfahrungen mit dem verwendeten Rohstoff, der Kalkzusatz bewußt niedriger gehalten wurde als es zumeist üblich ist.

Bei den untersuchten Steinen lag die Porosität ($P_{(w)}$ = Gesamtporen) im allgemeinen zwischen 20 und 25%, die Festigkeit zwischen 200 und 600 kp/cm^2 . Bei der Gasdurchlässigkeit zeigten sich erhebliche Unterschiede, was wohl in erster Linie auf den unterschiedlichen Körnungsaufbau zurückzuführen ist. Die Porengrößenverteilung wurde nach der Quecksilber-Einpreßmethode [7, 8] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 5 zusammengefaßt.

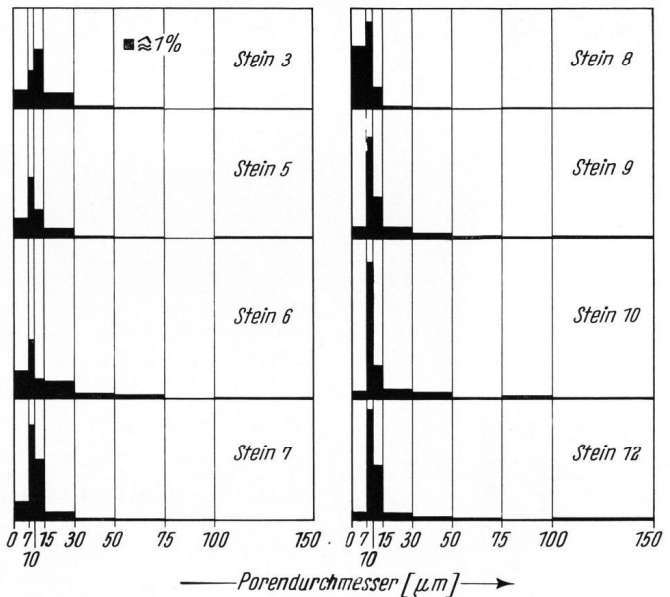


Bild 5. Verteilung der Porengröße der ungebrauchten Steine. Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2 und Tabelle 3 b.

Die gefundenen Werte lassen gewisse Zusammenhänge erkennen: Der t_a -Wert wird in erster Linie durch den Al_2O_3 -Gehalt bestimmt, und zwar gilt der Zusammenhang sowohl für Glasschmelzofenqualitäten als auch für Siemens-Martin-Ofen-Qualitäten (Bild 6).

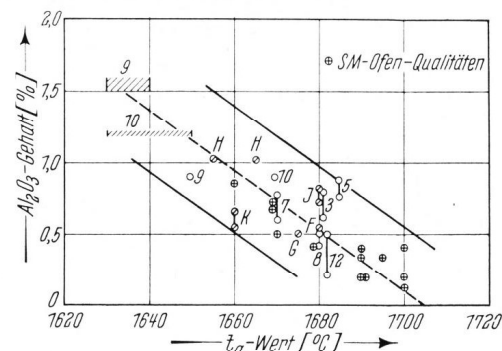


Bild 6. Zusammenhang zwischen Al_2O_3 -Gehalt und t_a -Wert. Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 1 und 2 sowie in Tabelle 3 a und b.

Für den Mittelwert erhält man:

$$t_a [°C] = 1705 - 47 \cdot Al_2O_3\text{-Gehalt.}$$

Eine ähnliche Beziehung wurde von H. R. LAHR [9] und A. H. B. CROSS [9 a] aufgestellt, doch gelten die Meßwerte für die englische Prüfmethode. Das Nach-

Tabelle 3a. Chemische und physikalische Eigenschaften der ungebrauchten Steine für Karnap

Steinqualität*)	1. Chemische Analyse [Gew.-%]					
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
F (r + s)	0,52—0,59	0,64—0,86	0,24—0,33	1,45—2,1	0,04	0,02—0,05
G (r + s)	0,52	0,63—0,85	0,24—0,34	1,56—1,88	0,02—0,04	0,03—0,05
H (r + s)	1,03	0,56—0,58	0,28—0,36	2,48—2,98	0,05	0,12—0,15
J (r + s)	0,71—0,82	0,88—1,08	0,31—0,43	1,06—1,43	0,02—0,04	0,02—0,05
K (r + s)	0,54—0,67	0,5—0,72	0,3—0,46	1,24—1,89	0,03—0,05	0,05
Steinqualität	2. Physikalische Eigenschaften					
	Dichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	Gesamtporosität P _(w) [%]	Gasdurchlässigkeit [nPm]	KDF [kp/cm ²]	t _a [°C]
F (r + s)	2,32—2,37	1,85—1,93	17,5—20,1	4,1	300—635	1680
G (r + s)	2,33—2,38	1,92—1,95	17,2—18,8	3,1—4,2	370—740	1670—1680
r	2,34—2,36	1,76—1,81	23,3—24,8	—	295—370	1650—1660
H s	2,37—2,41	1,74—1,79	24,0—26,9	11,4	210—340	1660—1670
r	2,34—2,37	1,87—1,90	20,0	3,7	580—610	1680
J s	2,40—2,46	1,88—1,93	20,6—22,4	1,7	470—480	1685
K (r + s)	2,35—2,38	1,75—1,80	23,7—2,64	16	265	1660

*) r = rot = Steine mit hohem Umwandlungsgrad; s = schwarz = Steine mit mittlerem Umwandlungsgrad.

Tabelle 3b. Chemische und physikalische Eigenschaften der ungebrauchten Steine für Gerresheim

Steinqualität	1. Chemische Analyse [Gew.-%]							
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O		
3	0,56—0,8	0,45—0,60	0,18—0,35	2,0—2,94	0,04—0,09	0,02—0,05		
5	0,77—0,89	0,44—0,70	0,25—0,39	2,3—2,71	0,04—0,09	0,04—0,05		
6	0,46	0,44—0,56	0,40—0,44	2,02—2,7	0,08	0,08		
7	0,60—0,78	0,56—0,90	0,36—0,60	1,14—1,50	0,02—0,06	0,02—0,08		
8	0,41—0,46	0,56—1,02	0,48—0,51	1,14—1,42	0,04—0,06	0,02—0,08		
9	0,92—1,60	0,47—0,53	0,32—0,41	2,12—2,62	0,02—0,08	0,13—0,15		
10	0,91—1,45	0,43—0,51	0,28—0,44	2,34—2,92	0,02—0,07	0,17—0,20		
12	0,19—0,51	0,03—0,05	0,26—0,52	1,88—2,20	0,02—0,05	0,03—0,05		
Steinqualität	2. Physikalische Eigenschaften **)							
	Dichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	Gesamtporosität P _(w) [%]	Gasdurchlässigkeit [nPm]	KDF [kp/cm ²]	t _a [°C]	Wärmeausdehnung bei 1000°C [%]	Nachwachsen (2 h bei 1500°C) [%]
3	2,35—2,40	1,88—1,89	19,5—21,6	4,8—6,4	350—410	1680	1,38	1,25
5	2,34—2,35	1,86—1,89	19,3—20,5	7,2—7,7	290—310	1680—1690	1,36	0,24—0,78
6	2,34—2,36	1,81—1,91 (1,85)	21,4—23,0 (22,3)	14,4—20,3	180—215	1680	1,35	0,5—0,97
7	2,35—2,36	1,82—1,84	22,1—22,6	3,3	390—410	1670	1,48	0,8
8	2,37—2,43	1,83—1,93	21,4—22,7	2,0—2,2	315—340	1680	1,43	2,7
9	2,38—2,44 (2,40)	1,80—1,86 (1,82)	23,7—25,0 (24,2)	11,8—13,8	240—310 (275)	1630—1670 (1650)	1,22	2,04
10	2,33—2,36 (2,35)	1,71—1,78 (1,75)	24,1—26,7 (25,5)	7,5	210—295 (260)	1630—1660 (1650)	1,22	1,08
12	2,33—2,34	1,70—1,80	23,1	4,1	380—450	1680	1,40	0,3

**) Bei mehr als 3 Werten ist der Mittelwert in runden Klammern angegeben.

wachsen in Abhängigkeit von der Dichte (Bild 7) entspricht dem in früheren Untersuchungen [5] für Silika-SM-Ofensteine angeführten Bereich; nur die Steine 9 und 10 zeigen ein höheres Nachwachsen, was wohl auf die Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe zurückzuführen ist.

Die Gasdurchlässigkeit wird in erster Linie durch den Anteil der Poren mit mittlerem und großem Durchmesser ($> 15 \mu\text{m}$) bestimmt [10]. Es besteht ein recht starrer Zusammenhang (Bild 8).

Die mineralogische Untersuchung der Silikasteine im Anlieferungszustand ergibt ein Gefüge (Tabelle 4), welches im wesentlichen aus Cristobalit, Tridymit, nicht umgewandeltem Restquarz und der verkittenden Matrix besteht. Das vorhandene CaO reagierte mit der Kieselsäure zu Pseudowollastonit (CaSiO_3), der in den Dünnschliffen als hoch lichtbrechende Verbindung vorliegt.

Zur röntgenographischen quantitativen Auswertung der Tridymit- und Cristobalitphasen ist eine vorher-

ist so gering, daß bei der Auswertung der Steinlängen das Nachwachsen durch die Umwandlung des restlichen

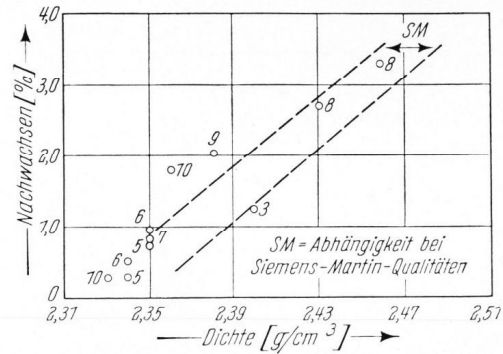


Bild 7. Zusammenhang zwischen dem Nachwachsen (nach 2 h Erhitzung auf 1500°C) und der Dichte.

Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2.

Quarzes berücksichtigt werden mußte (Tabelle 5). Wie später ausgeführt werden wird, verschwindet der

Quarzgehalt an der Flußmittelwanderungsfront; die Korrektur wurde daher folgendermaßen berechnet: korrigierte Länge des ungebrauchten Steines = Länge des ungebrauchten Steines + Länge der Veränderungen im Stein (gemessen von der heißen Seite bis zur Flußmittelwanderungsfront) \times Nachwachsen.

Der tatsächliche Abbrand betrug bei den Steinen im Gewölbe in Karnap 3 bis 7%, zumeist um 4%, und im Gewölbe Gerresheim 0,7 bis 2%, zumeist um 1%. Man

Tabelle 4. Mineralogische Untersuchungen der ungebrauchten Steine für Gerresheim

Steinqualität	Cristobalit		Tridymit		Quarz		Rest [%]	Dünnschliff-Beurteilung
	[%]	DTA [°C]	[%]	DTA [°C]	[%]	DTA [°C]		
3	41	225	37	100-145	9	575	13	feinkristalliner Tridymit und Cristobalit, stark zerbrochene Quarzkörner Pseudowollastonit
5	41	225	32	100-140	8	575	19	
6	44	225	35	100/115-145	11	575	10	
7	46	225	26	100	15	565	13	Kleinkörniger Cristobalit und Tridymit, zum Teil stark zerbrochene Quarzkörner, Pseudowollastonit; Quarzkörner neben sehr feinkristallinem Cristobalit, Eisenoxyde
8	51	225	21	100	17	565	11	
9	26	225	37	100	27	575	10	sehr feinkristalliner Tridymit und Cristobalit, viele größere und kleinere Quarzkörner, stark zerbrochen
10	36	225	45	115/120	6	575	13	
12	52	250	37	115-155	0	—	11	sehr viel opake Partien, teils ohne feinkristallinen Cristobalit

gehende Bestimmung des Ordnungsgrades der einzelnen Phasen notwendig. Daher wurde das Umwandlungsverhalten der Kieselsäurekomponenten mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse (DTA) ermittelt.

Der in den Steinen 3 bis 10 vorliegende Cristobalit wandelte sich bei 225°C um; er besaß also einen mittleren Ordnungsgrad. Stein 12 zeigte dagegen einen gut geordneten Cristobalit. Die Tridymitphasen wandelten sich je nach Fremdeinbau und Temperatur unterschiedlich um. Der Umwandlungspunkt für Quarz wurde mit 573°C ermittelt, während Stein 7 und 8 eine etwas geringere Umwandlungstemperatur zeigten, die durch Verunreinigungen oder Zwillingsbildung bedingt sein kann. Der in der Tabelle 3 angeführte Rest von 10 bis 13% (19%) bestand aus nicht bestimmtem Wollastonit, dessen Menge oft unter der röntgenographischen Nachweisgrenze lag, und aus dem glasig-amorphen Anteil.

Zwischen dem Quarzgehalt und der Dichte besteht ein enger Zusammenhang (Bild 9), der dem von H.-E. SCHWIETE und Mitarbeitern (unveröffentlichte Arbeit) gefundenen gut entspricht.

4. Das Gewölbe nach Beendigung der Ofenreise

Charakteristisch ist für beide Gewölbe, in Karnap und in Gerresheim, der geringe Verschleiß. Der Abbrand

Bild 8. Beziehung zwischen Porendurchmesser ($> 15 \mu\text{m}$) und Gasdurchlässigkeit.

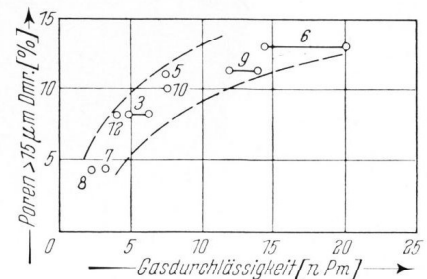
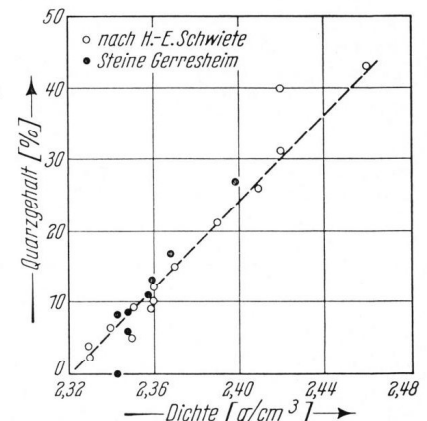


Bild 9. Abhängigkeit der Dichte vom Quarzgehalt der Silikasteine.



sieht also, daß der Verschleiß am Gewölbe mit der niedrigeren Temperatur höher war; ferner deuten die Er-

gebnisse darauf hin, daß der Verschleiß im Temperaturgebiet von 1450 bis 1550°C bei Steinen mit mittlerem

Beim Gewölbe der Wanne in Gerresheim ergaben sich beim Einbau der Steine mit mittlerem Umwandlungsgrad (Dichte 2,40 bis 2,44 g/cm³) keine Schwierigkeiten, doch steht dem die Erfahrung gegenüber, daß die Verwendung anderer Steintypen mit einer Dichte von 2,36 bis 2,38 g/cm³ im Gewölbe von Weißglaswannen zu Schwierigkeiten geführt hat. Unabhängig von der Frage des verwendeten Rohstoffs und der verwendeten Körnung scheint diesen Steinen ein niedrigerer TiO₂-Gehalt gemeinsam zu sein (0,05 bis 0,15%). Wahrscheinlich ist der günstige Einfluß des TiO₂ darauf zurückzuführen, daß sich die Umwandlung im Quarzitkorn durch das bei niedrigen Temperaturen entstehende Eutektikum nicht gegen den Gewölbedruck durchsetzt.

Tabelle 5. Abbrand der Gewölbesteine

1. Gewölbe Karnap						
Steinqualität	Länge des ungebrauchten Steins [mm]	Länge des gebrauchten Steins [mm]	Dichte [g/cm ³]	Nachwachsen (2 h bei 1500°C) [%]	korrigierte Länge des ungebrauchten Steins [mm]	korrigierter Abbrand [%]
F r	251	232	2,33	0,3	251,3	7,7
F s	251	239	2,35	0,7	251,8	5,1
G r	250	238	2,33	0,3	250,3	4,9
G s	250	242	2,35	0,7	250,8	3,5
H r	249	238	2,35	0,7	249,8	4,7
J r	250	242	2,35	0,7	250,8	3,5
J s A	248	242	2,44	2,5	250,6	3,4
J s B	248	246	2,46	3,2	251,4	2,2
K r	250	243	2,37	0,9	251,0	3,2
2. Gewölbe Gerresheim						
3	351	351	2,35	1,25	354,0	0,85
5	348	344	2,34	0,78	349,4	1,2
6	350	345	2,36	0,97	352,6	2,1
7	352	351	2,36	0,8	354,0	0,85
8	352	352	2,37	1,0	354,5	0,7
12	350	345	2,34	0,3	350,6	1,6

Umwandlungsgrad etwas geringer war als bei Steinen mit vollständiger Umwandlung.

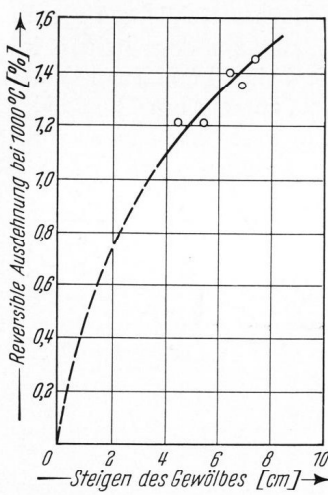


Bild 10. Zusammenhang zwischen dem Steigen des Gewölbes und der reversiblen Ausdehnung.

Das Steigen des Gewölbes war bis 800°C praktisch abgeschlossen. Da kein nachträgliches Steigen des Gewölbes zu beobachten war und beim Wiederantemern ungefähr das gleiche Ausmaß festgestellt wurde, wurde versucht, dieses mit der reversiblen Ausdehnung der Steine in Zusammenhang zu bringen (Bild 10). Die verschiedenen Steintypen ordnen sich gut ein, was nicht der Fall ist, wenn man die im Labor gemessene Gesamtdehnung (reversible Ausdehnung + Nachwachsen) einsetzt (Tabelle 6). Der

verschiedenen Steine aus dem Gewölbe der Wanne Gerresheim ist in Bild 11 im Schnitt wiedergegeben. Man kann sehr deutlich eine unterschiedlich breite, weiße Cristobalitzone erkennen, in welcher sich durch Umkristallisation, Wanderung oder Abtropfen von Schmelzen mehr oder weniger deutlich parallel zum Temperaturgefälle große Poren ausbildeten (Bild 12). Die Tridymitzonen unterschieden sich von den Cristobalitzonen durch ihre hellgraue Farbe; es muß aber darauf hingewiesen werden, daß an anderen Silikasteinen aus Gewölben von Glasschmelzwannen auch weiße Tridymitzonen beobachtet wurden.

Die Zonen der Steine wurden nach ihrem Aussehen unterteilt und chemisch, physikalisch, röntgenographisch und mineralogisch untersucht. Die Meßwerte sind in den Bildern 13 bis 20 wiedergegeben.

Um sich ein Bild machen zu können, welche Fremdstoffe an den Stein herankommen und in diesen eindringen, wurde der Mittelwert der Zusammensetzung des gebrauchten Steines jenem des ungebrauchten Steines gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß im vorliegenden Fall wesentliche Mengen an Na₂O aufgenommen wurden; eine nicht sehr deutlich ausgeprägte Aufnahme von Al₂O₃, V₂O₅ und Fe₂O₃ ist wohl auf die Asche des verwendeten Öls zurückzuführen. Während die Steine 5, 6, 7, 8 und 9 kein CaO aufnahmen, zeigen die Steine 3, 10, 11 eine merkliche Aufnahme von CaO. Man ist versucht, den Schluß zu ziehen, daß bei niedrigeren Temperaturen der Schmelzwanne von den

Tabelle 6. Steigen des Gewölbes, reversible Ausdehnung und Nachwachsen [%]

Nr.	Dichte [g/cm ³]	Steigen [cm]	reversible Ausdehnung bis 1000°C	Nachwachsen der Streifen (2 h bei 1500°C)	Mittelwert	reversible Ausdehnung + Nachwachsen
7	2,35—2,36	7,5	1,46	0,9—1,0	1,45	2,9
8	2,37—2,43			1,2—2,7		
12	2,33	6,5	1,40	0,2—0,5	0,35	1,75
9	2,38—2,44	4,5	1,22	1,5—2,9	1,40	2,6
10	2,33—2,36			0,2—1,0		

Laborziffer für das Nachwachsen kommt demnach nicht immer die Bedeutung zu, die ihr öfters zugeschrieben wird.

Steinen mehr CaO aufgenommen wird. Merkwürdig ist eine in jedem Fall zu beobachtende Aufnahme von

SiO₂. Die Ergebnisse der Arbeit von E. S. CHRZAN und Mitarbeitern [11] wurden in der gleichen Art ausgewertet und ergaben in g/100 g des ursprünglichen Steins eine Aufnahme von:

Al ₂ O ₃	0,21	CaO	0,47
TiO ₂	0,03	Alkalien	1,1
Fe ₂ O ₃	0,03	SiO ₂	8,2.

Wanne in Karnap in der heißesten Zone einen wesentlich höheren Na₂O-Gehalt auf, der zur kalten Seite hin fast immer abfällt. Faßt man alle vorliegenden Werte zusammen, so besteht eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Gewölbetemperatur und Alkaligehalt der heißesten Zone; nur der Stein 12, welcher frei von TiO₂ ist, fügt sich nicht in dieses Schema ein (Bild 24). Ein ähn-

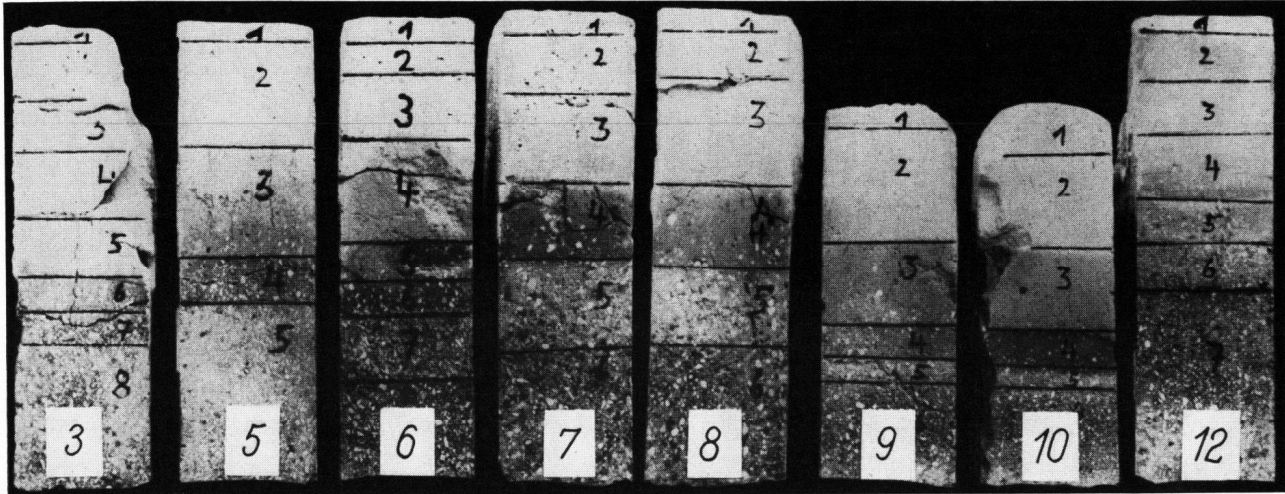


Bild 11. Aussehen der Steine aus dem Gewölbe in Gerresheim.

Die Übereinstimmung mit den Werten der Verfasser ist gut.

In der gleichen Form wurden die Steine aus dem Gewölbe der Wanne in Karnap untersucht. Die Gewölbetemperatur dieser Wanne lag, wie schon erwähnt, zwischen 1460 und 1510°C; es konnte daher in der heißen Zone auch nur in einigen Fällen Cristobalit gefunden werden. Auffällig ist, daß hier der Anteil der veränderten Zonen von der gesamten Steinlänge geringer ist als bei den Steinen aus dem Gewölbe der Wanne in Gerresheim. Dies ist wahrscheinlich auf andere Bedingungen im Brennraum, wie z. B. Ofenraumdruck, zurückzuführen.

Da die Untersuchung der Zonen der Steine ein sehr gleichmäßiges Bild ergab, sind im folgenden nur 3 charakteristische Fälle wiedergegeben (Bild 21 bis 23). Stein F entspricht der Qualität 6, Stein J der Qualität 7 und Stein H der Qualität 10 aus dem Versuch in Gerresheim.

Bei einem Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Zonen verschiedener Steine können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

Die heißeste Zone der Steine aus der Wanne Gerresheim ist auffallend arm an Flußmitteln, was auch durch ihre hohe Feuerfestigkeit bestätigt wird (Tabelle 7). Der

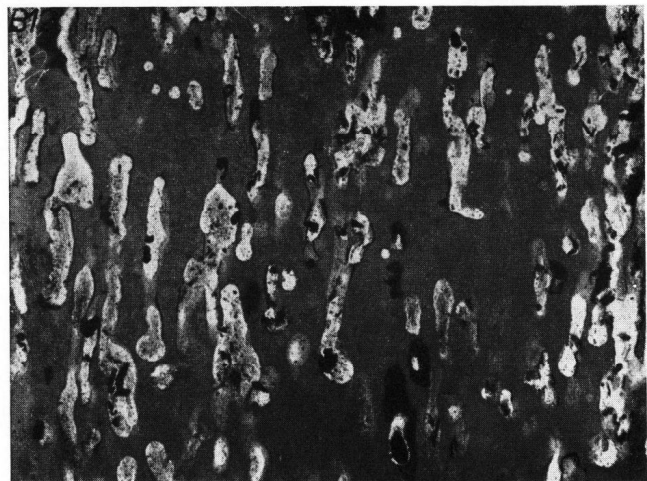


Bild 12. Porengefüge der heißesten Zone (Parallelordnung im Temperaturgefälle).

liches Ergebnis wurde bei Silikasteinen aus den Gewölben von Siemens-Martin-Öfen gefunden, bei denen der CaO- und Fe₂O₃-Gehalt der heißen Schicht umso niedriger war, je höher die Gewölbetemperatur lag.

Der CaO-Gehalt ist an der Flußmittelwanderungsfront am stärksten angereichert, doch zeigen die Steine 7 und 8 nur geringfügige Verschiebungen im CaO-Gehalt der einzelnen Zonen. Im Bild 25 ist der maximale CaO-Gehalt der kalten Zonen dem ursprünglichen CaO-Gehalt der Steine gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die CaO-Anreicherung um so stärker ist, je höher der ursprüngliche CaO-Gehalt im Stein ist; bei 1% CaO erfolgte praktisch keine Wanderung mehr. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß diese Schlußfolgerung nur für die Bedingungen dieses Vergleichsversuchs (Alkaliaufnahme und Temperatur) gilt.

Der CaO-Gehalt beeinflusst das Wanderungsverhalten der übrigen Bestandteile: bei hohem Gehalt an CaO

Tabelle 7. Feuerfestigkeit der heißesten Zonen

Stein	SK-Wert	Flußmittelgehalt [%]
3	30	4,3
5	32	2,4
6	32	2,0
7	31	2,0
8	31/32	2,0
9	32	3,1
10	31/32	2,3
12	33/34	1,1

Na₂O-Gehalt hat etwa 5 bis 8 cm hinter der heißen Fläche ein Maximum. Hingegen weisen die Steine aus der

entspricht dessen Maximum an der Flußmittelwandrungsfront den Maxima von TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Bei

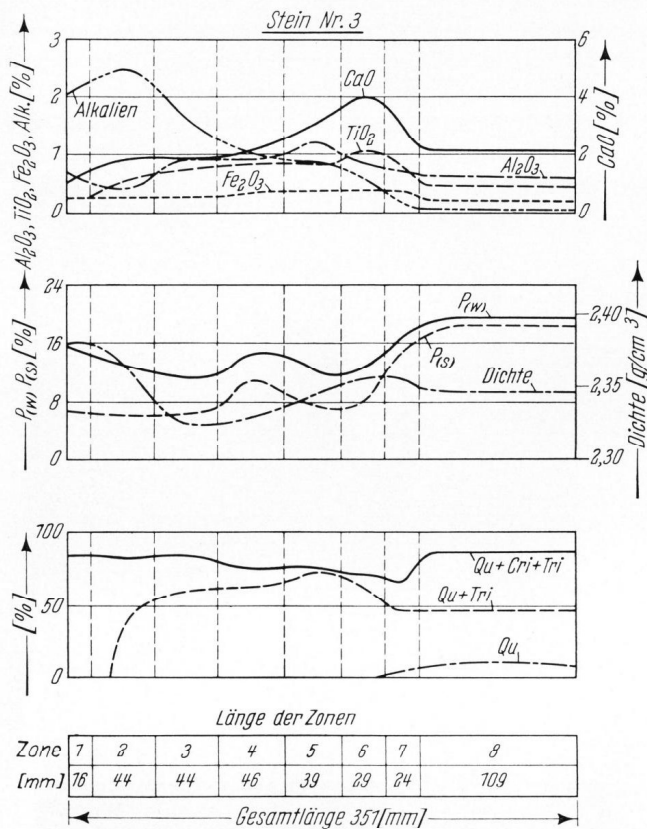


Bild 13. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 3. $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalit, Tri = Tridymit.

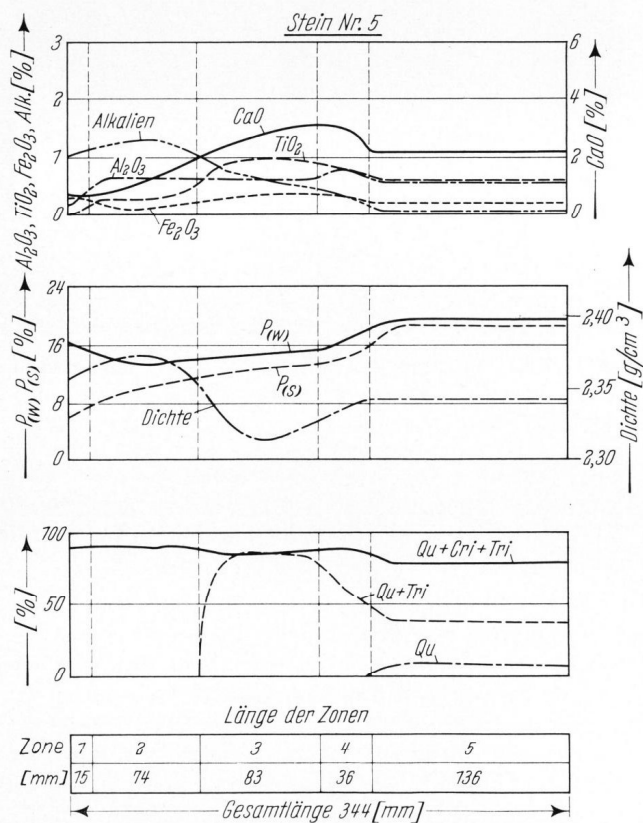


Bild 14. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 5. $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalit, Tri = Tridymit.

niedrigem CaO-Gehalt ist kein Wandern des CaO zu beobachten; das Maximum der TiO_2 - und parallel dazu,

allerdings weniger ausgeprägt, auch der Fe_2O_3 -Konzentration liegt noch in der Cristobalitzone (bei etwa $1500^\circ C$), während das Al_2O_3 an der kalten Seite ein Maximum aufweist. Dazwischenliegende Fälle lassen häufig 2 Maxima für Al_2O_3 und TiO_2 erkennen. Es darf auch nicht außer acht gelassen werden, daß das Wandern der Schmelze vom Porengefüge beeinflusst wird.

Eine Reihe von Steinen zeigten Fugenauswaschungen. An einigen dieser Steine wurde der Na_2O -Gehalt an der Seitenfläche im Abstand der einzelnen Zonen bestimmt (Bild 26). Bei Stein 3 war im Gebiet der dritten Zone eine starke Fugenauswaschung, während bei Stein 8 keine Öffnung der Fuge und keine Auswaschung zu erkennen war. Stein 10 hatte, wie erwähnt, durch

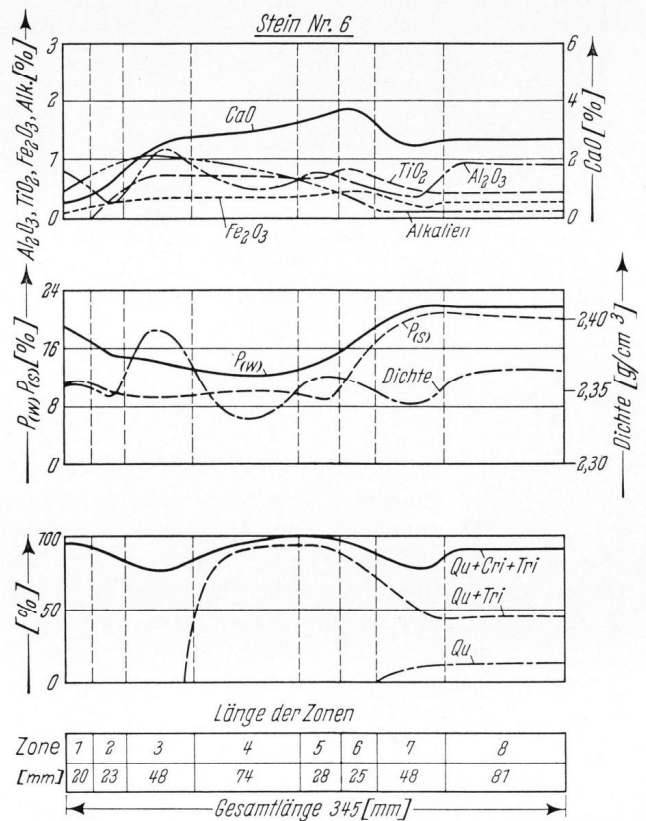


Bild 15. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 6. $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalit, Tri = Tridymit.

Abplatzen und anschließendes Einwirken der Alkalidämpfe ein pflastersteinartiges Aussehen. Man erkennt, daß an der den Fugen zugewandten Steinseite der Alkali-gehalt deutlich, manchmal sogar beträchtlich höher liegt als im Steininnern. Klaffende Fugen führen interessanterweise zu einem doppelten Maximum der Alkaliwerte an der Steinseite.

In den heißen Zonen der Steine ist der Gehalt an R_2O_3 gering; das Verhältnis von $CaO:Na_2O + K_2O$ an der (heißen) Innenseite ist ungefähr 1:1 (40:60 bis 55:45), steigt aber nach dem Innern zu, selbst innerhalb der Cristobalitzone rasch an. Eine überschlägige Durchrechnung der Analysenwerte (unter Vernachlässigung des R_2O_3) ergibt an Hand des Diagramms $CaO-Na_2O-SiO_2$, daß der Schmelzanteil in der heißen Zone etwa 12 bis 18%, beim TiO_2 -freien Stein allerdings deutlich geringer war. Das stärkere Abwandern der TiO_2 -freien Schmelze ist auf ihre größere Dünflüssigkeit zurückzuführen, was in Übereinstimmung mit der Erfahrung

steht, daß Gläser mit einem geringeren Gehalt an TiO_2 viskoser sind als die gleichen TiO_2 -freien Gläser.

Die Zusammensetzung der Schmelze an der Flußmittelwanderungsfront läßt sich aus der Veränderung der chemischen Zusammensetzung und der Rohdichte errechnen. Wenn dieses Verfahren auch gegen Fehler in der Analyse und in der Bestimmung der Rohdichte empfindlich ist, lassen sich doch einige interessante, allgemeine Schlüsse ziehen (Bild 27): der ursprünglich im Stein vorhandene CaO-Gehalt beeinflusst, wie schon erwähnt, das Ausmaß des Wanderns einer Schmelze und damit auch deren Zusammensetzung an der Wanderungsfront. Je mehr Schmelze sich am Wandern beteiligen kann (bei höherem CaO-Gehalt des Steins),

Diese beiden Zusammensetzungen entsprechen den berechneten Werten. Es konnte festgestellt werden, daß

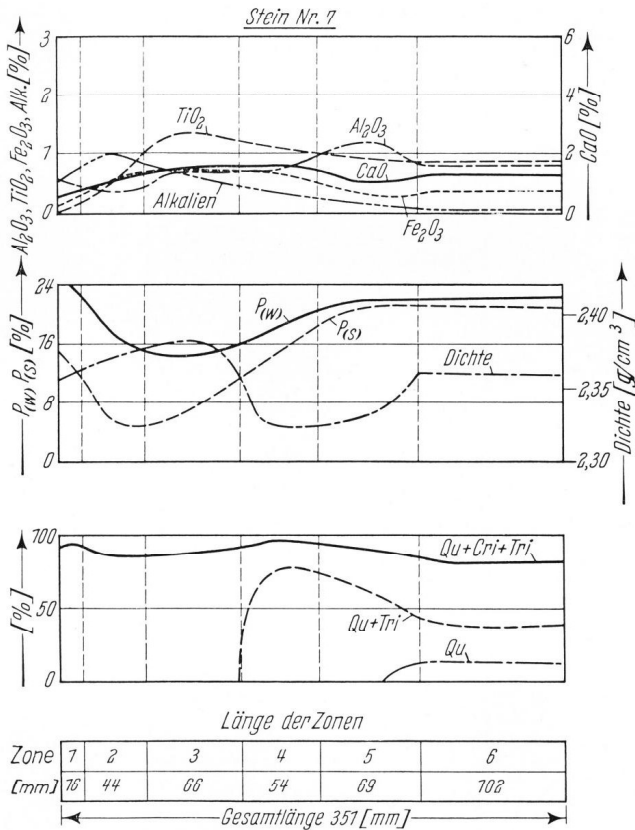


Bild 16. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 7.
 $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalite, Tri = Tridymite.

desto reicher ist sie an CaO und desto ärmer ist sie an Alkalien und SiO_2 . Man kann dies folgendermaßen erklären: bei 1% CaO ist der Schmelzanteil so gering und so stark SiO_2 -haltig, daß er von den Kristallen festgehalten wird und nicht wandern kann. Die Alkalioxyde dringen nur durch Diffusion oder über die Dampfphase bis zur Grenze der Wanderungsfront vor. Je mehr Wollastonit-haltige Schmelze zur kalten Seite abwandern kann, desto niedriger muß der SiO_2 - und Alkaligehalt der Schmelze an der Wanderungsfront werden.

Um die Erstarrungstemperatur und die Viskosität der Schmelzen an der Wanderungsfront beurteilen zu können, wurden 2 Mischungen (a und b) vorgebrannt, zerkleinert, geformt und im Erhitzungsmikroskop beobachtet (Tabelle 8):

Tabelle 8. Zusammensetzung der Mischungen a und b [Gew.-%]

Mischung	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	SiO_2
a	5	3	4	21	6	61
b	5	3	—	21	6	65

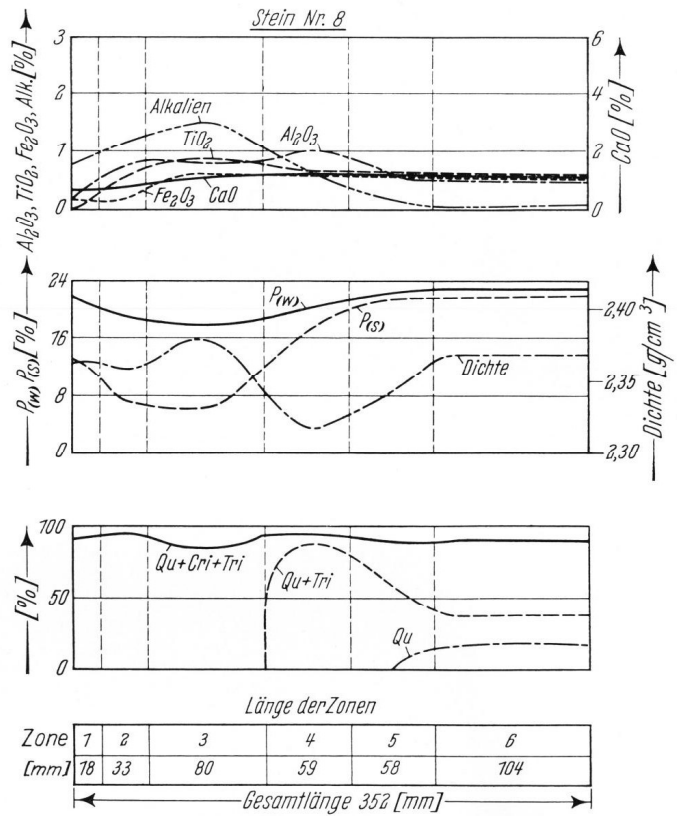


Bild 17. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 8.
 $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalite, Tri = Tridymite.

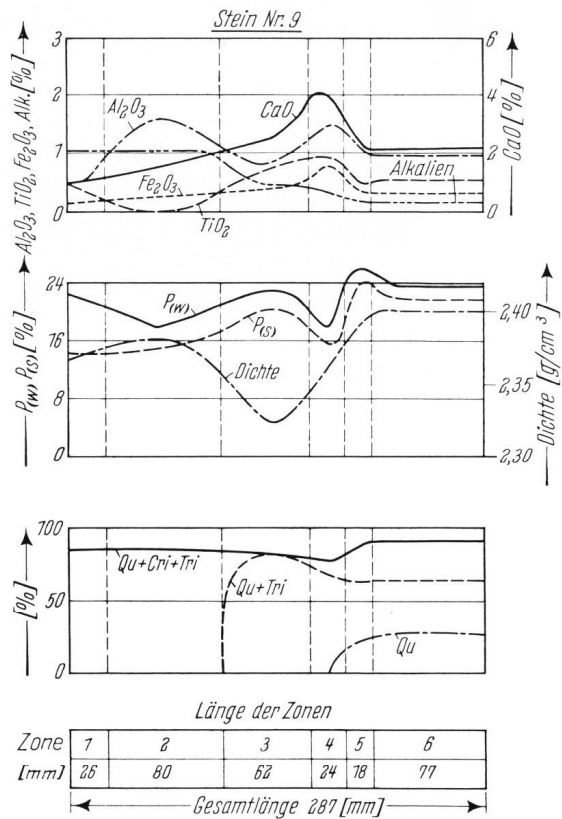


Bild 18. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 9.
 $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalite, Tri = Tridymite.

bei 1100°C die Kanten rund werden und daß bei 1120°C ein deutliches Schmelzen erfolgt.

Die mineralogische Untersuchung an den gebrauchten Steinen ergab: In der heißen Zone zeigten alle Steine

die sich z. T. in das Innere der Steine fortsetzte. Auf diese dünne Schicht folgte der normale, auskristallisierte, schuppige Cristobalit. In den kälteren Zonen traten große, plattige und keilförmige Tridymitkristalle mit Zwillingsbildung auf, die nach der kalten Seite hin feinkristalliner wurden. Dazwischen lagen häufig Partien von feinkörnigem Cristobalit. Zur kalten Seite hin wurde noch Restquarz und Pseudowollastonit beobachtet.

Das Umwandlungsverhalten und damit der Ordnungszustand der einzelnen Mineralkomponenten wurde mittels DTA und Dilatometer bestimmt. Der in den heißen Zonen (1 und 2) sämtlicher Steine auftretende Cristobalit hat eine gut geordnete Dreischichtstruktur. Der Ordnungszustand nimmt über die mittleren (etwa 245°C) zu den kälteren Zonen (etwa 225°C) hin ab.

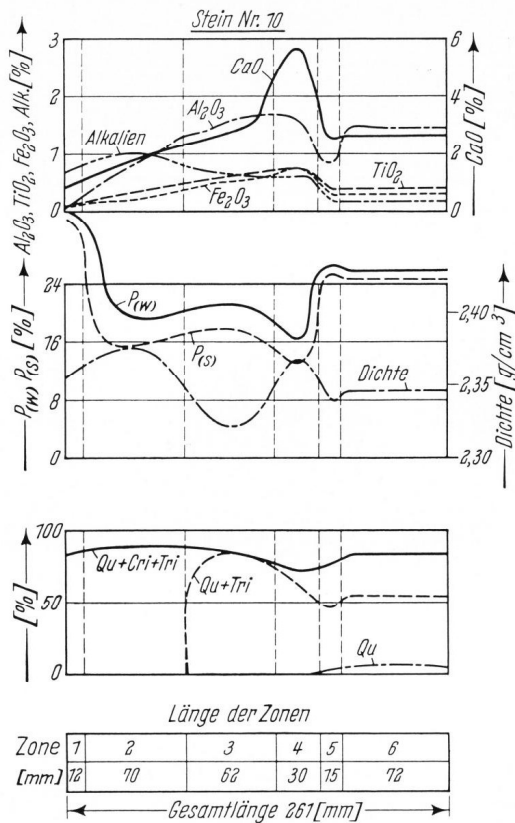


Bild 19. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 10. P_(w) = Gesamtporosität, P_(s) = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalit, Tri = Tridymit.

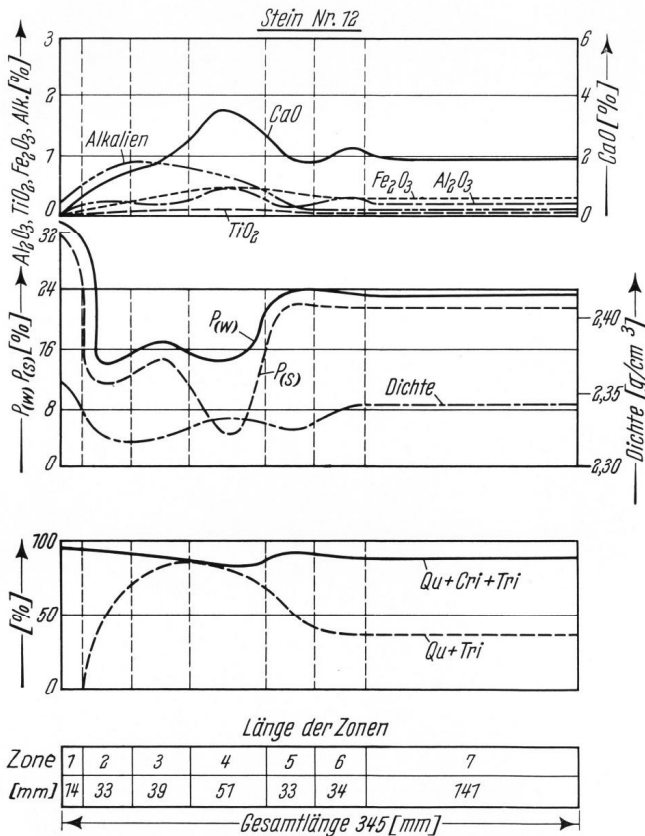


Bild 20. Untersuchung der Zonen des Steines Nr. 12. P_(w) = Gesamtporosität, P_(s) = offene Poren, Qu = Quarz, Cri = Cristobalit, Tri = Tridymit.

mehr oder weniger eine dendritisch-skelettartig ausgebildete 0,1 bis 0,2 mm dicke Cristobalitrandschicht,

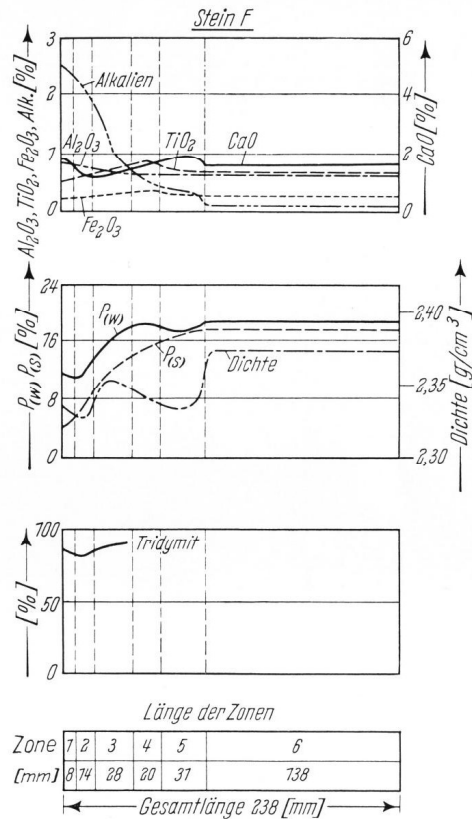


Bild 21. Untersuchung der Zonen des Steines F. P_(w) = Gesamtporosität, P_(s) = offene Poren.

Die in den verschiedenen Zonen aller Steine vorliegenden Tridymitphasen zeigen im Umwandlungsverhalten einen mehr oder weniger ähnlichen Gang. Die Umwandlungseffekte treten bei 105 bis 115°C (Überstrukturbereiche) und 140 bis 155°C (Zweischichtstrukturelemente) auf. Die auf Dreischichtstrukturelemente zurückzuführende Unstetigkeit zwischen 180 und 240°C kann bei Anwesenheit von Cristobalit nicht beobachtet werden, da sich dann die beiden Effekte überlagern. Die Tridymitphasen kann man auf Grund ihres Umwandlungsverhaltens als relativ gut geordnet ansehen. Der in den kalten Zonen der Steine auftretende Restquarz wandelte sich bei 573°C von der Tief- in die Hochform um.

Wie bei allen Untersuchungen an Steinen aus dem Mauerwerk erkennt man den großen Einfluß des Temperaturgefälles; in seiner Richtung ordnen sich die

Kristalle mit länglichem Habitus; durch Umbildung und Wanderung von Schmelzen sind in den heißesten Schichten selbst die Poren weitgehend nach dem Temperaturgefälle orientiert.

Die Dicke der Cristobalitschicht war im Verhältnis zur Länge des veränderten Steinteiles um so größer, je höher die Gewölbetemperatur war (Bild 28). Ein ähnlicher Gang wurde seinerzeit auch bei Silikasteinen aus dem SM-Ofen gefunden [12], doch lagen die entsprechenden Temperaturen wesentlich höher. Die rasche Zunahme der relativen Stärke der Cristobalitschicht ist ein Hinweis darauf, wie stark diese Schicht bei hohen Temperaturen strahlungsdurchlässig ist; im Glasofen treten auch — im Gegensatz zum SM-Ofen — keine reflektierenden, eisenoxydhaltigen Schichten auf.

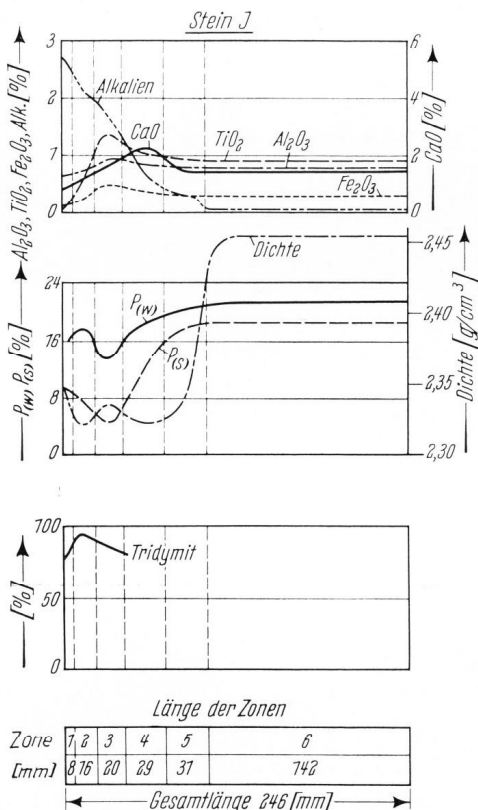


Bild 22. Untersuchung der Zonen des Steines J.
 $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren.

In der Tridymitzone geht der Summenanteil der kristallinen Bestandteile sehr nahe an 100%, was mit der Menge an Schmelze, die man aus dem Flußmittelgehalt schätzen kann, nicht übereinstimmt. In den meisten Fällen dürfte die Tridymitmenge zu hoch gefunden worden sein, da durch seine plattige Ausbildung Textureffekte nicht ganz zu vermeiden sind.

Der Quarzgehalt verschwand in allen Fällen an der Flußmittelwanderungsfront, also bei etwa 1100°C. Im Gegensatz hierzu zeigten die Steine aus Siemens-Martin-Öfen noch in heißeren Zonen einen restlichen Quarzgehalt; der Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Schmelze in Silikasteinen in Glasschmelzöfen deutliche Mengen an Alkalien enthält, welche die Umwandlung des Quarzes begünstigen.

Die Zonen bekannter Temperatur (1470°C an der Grenze Cristobalit/Tridymit, 1100°C an der Wanderungsfront und etwa 250°C an der Außenseite des Gewölbes)

gestatten, die durchschnittliche Temperaturverteilung unter Betriebsbedingungen zu ermitteln (Bild 29). Man erkennt das sehr geringe Temperaturgefälle in der Cris-

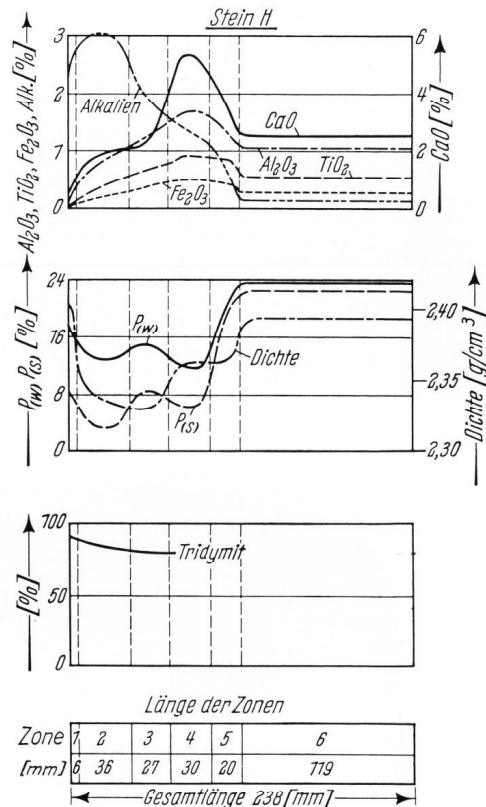


Bild 23. Untersuchung der Zonen des Steines H.
 $P_{(w)}$ = Gesamtporosität, $P_{(s)}$ = offene Poren.

Bild 24. Abhängigkeit des Alkaligehaltes der heißesten Zone der Steine von der Gewölbetemperatur.

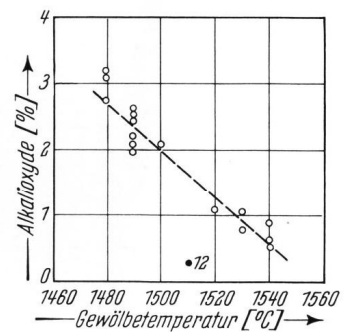
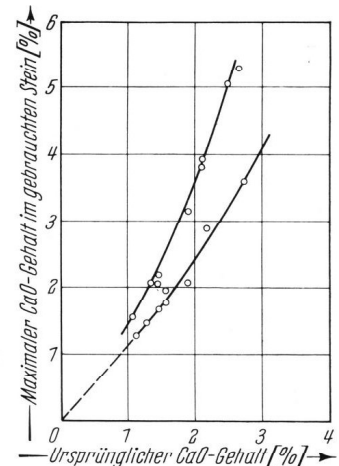


Bild 25. Maximaler CaO-Gehalt im gebrauchten Stein in Abhängigkeit vom ursprünglichen CaO-Gehalt.



balitzone. Bei einer vergleichenden Umrechnung des Temperaturgefälles von der Tridymitzone ab erhält man sehr ähnliche Temperaturverteilungen.

Bei den physikalischen Werten fällt auf, daß mit wenigen Ausnahmen in der heißesten Zone die Gesamtporosität im veränderten Steinteil abnimmt, auch in Fällen, in welchen keine besonderen Wanderungsercheinungen oder eine deutliche Vermehrung der Flußmittel beobachtet wurden (Stein 7 und 8). Auch dies würde dafür sprechen, daß mit dem Na_2O auch SiO_2 an den Stein herangebracht und von diesem aufgenommen wird.

Der Anteil an geschlossenen Poren ist gegen die heiße Seite zu größer; er scheint von der Menge an wandernder

analyse nach der Quecksilber-Einpreßmethode zeigte, daß die wandernde Schmelze in erster Linie die großen und mittleren Poren füllte (Bild 30), was für Silikasteine aus dem Siemens-Martin-Ofen schon früher angegeben wurde [13]. Parallel hierzu geht eine sehr starke Herabsetzung der Gasdurchlässigkeit.

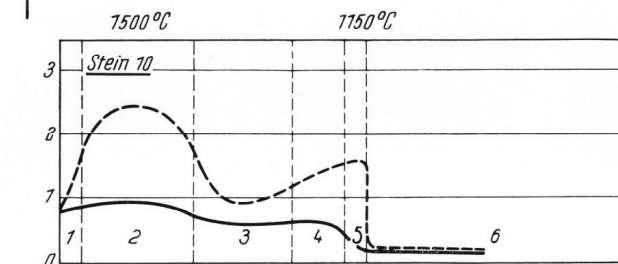
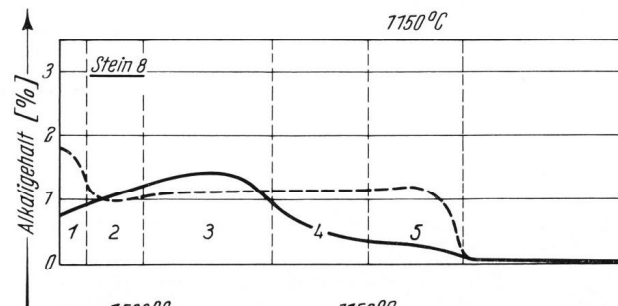
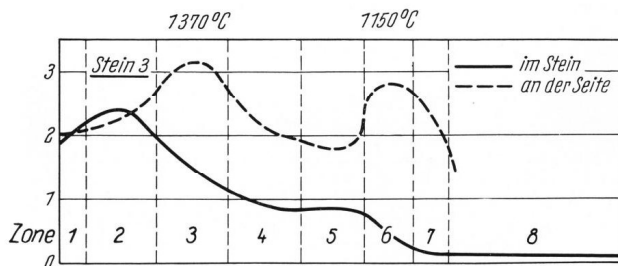


Bild 26. Alkaligehalte im Innern und an der Seite (Fugen) des Steines.

Schmelze, ihrer Zusammensetzung und von der Porentextur abzuhängen. Bei Stein 12 ist der Anteil an geschlossenen Poren in der Wanderungsfront am höchsten, was ebenfalls dafür spricht, daß die Schmelze dieses Stei-

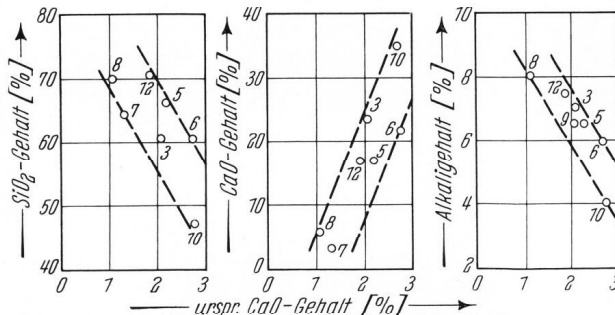


Bild 27. CaO-Gehalt des ursprünglichen Steines und Zusammensetzung der Schmelze in der Flußmittelwanderungsfront.

Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2.

nes bei hohen Temperaturen dünnflüssiger ist als bei den anderen (TiO_2 -haltigen) Steinen. Die Porengrößen-

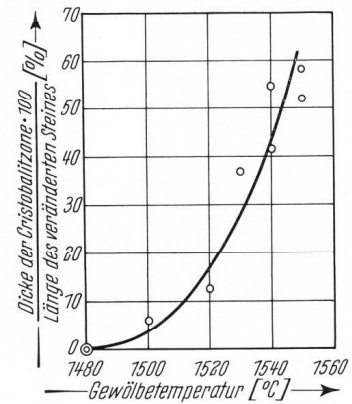


Bild 28. Relative Dichte der Cristobalitzone in Abhängigkeit von der Gewölbetemperatur.

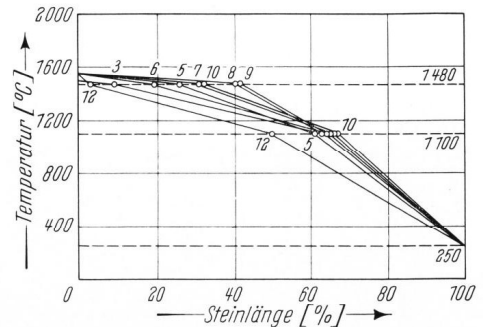


Bild 29. Temperaturverlauf in den gebrauchten Steinen (gesamte Steinlänge = 100%). Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2.

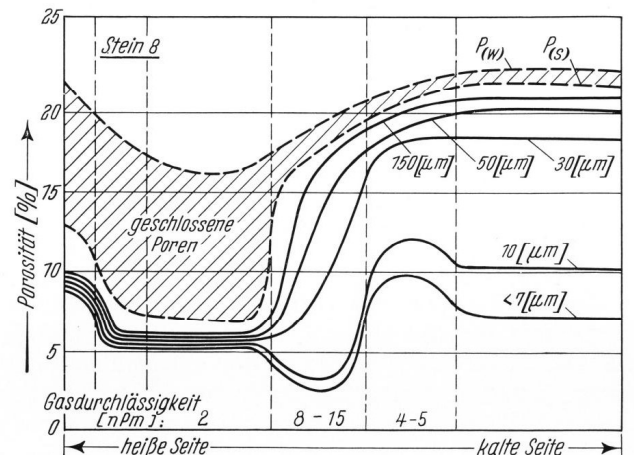


Bild 30. Porengrößenverteilung der Zonen eines Silikasteines aus dem Gewölbe (Stein 8 aus dem Gewölbe der Wanne in Gerresheim).

Es ist daher auch zu erwarten, daß die geringste Porosität im gebrauchten Stein und der höchste Anteil an geschlossenen Poren mit der Gasdurchlässigkeit des ursprünglichen Steines in einem gewissen Zusammenhang stehen, da diese in erster Linie durch die groben und mittleren Poren bestimmt wird. Für Steine mittleren Umwandlungsgrades müssen selbstverständlich die Ziffern für die Gasdurchlässigkeit der nachgebrannten Steine (2 h bei 1500°C) eingesetzt werden. Der erwart-

tete Zusammenhang konnte in beiden Fällen befriedigend bestätigt werden (Bild 31 a und b).

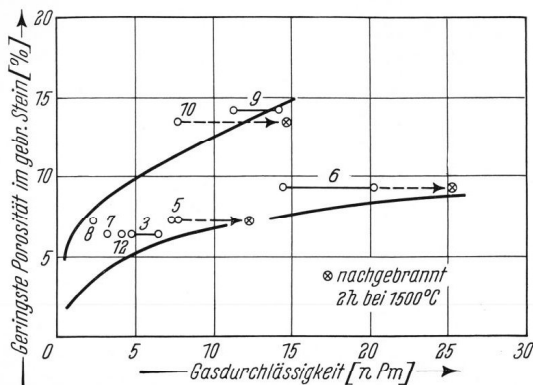


Bild 31a. Geringste Porosität im gebrauchten Stein in Abhängigkeit von der Gasdurchlässigkeit des ursprünglichen Steines.

Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2.

Die Dichte sinkt im allgemeinen mit der Umwandlung des restlichen Quarzes, doch kann dieser Vorgang überdeckt sein von einer durch die zuwandernden Kalksilikate bedingte Erhöhung [14]. Die Dichte der Cristobalitzone ist überhöht, meist besonders deutlich bei einem erhöhten Alkaligehalt.

Von einer Reihe der Steinzonen wurde auch das Ausdehnungsverhalten bis 1000°C untersucht (Bild 32). Wie schon früher beobachtet und neuerdings von O. BARTSCH [15] eingehend besprochen, haben die heißen Zonen, insbesondere die Cristobalitzone, eine niedrigere reversible Ausdehnung als die übrigen Zonen oder son-

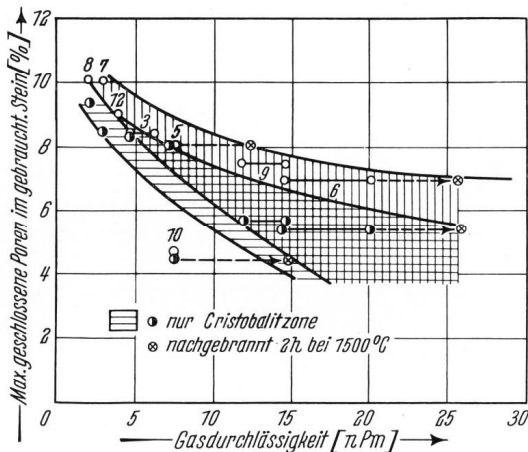


Bild 31b. Maximal geschlossener Porenanteil im gebrauchten Stein in Abhängigkeit von der Gasdurchlässigkeit des ursprünglichen Steines.

Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben in Bild 2.

stige Probekörper, die aus reinem Cristobalit bestehen. Durch einstündiges Nachbrennen bei 1600°C konnten, in Bestätigung der Untersuchungen von BARTSCH, die normalen Ausdehnungswerte gefunden werden.

Die plattenförmige Ausbildung der Tridymitkristalle führt zu einer erheblich unterschiedlichen Ausdehnung in Richtung des Temperaturgefälles und senkrecht dazu (Bild 33).

Die Umwandlungstemperaturen aus den Ausdehnungskurven stimmen gut mit jenen aus der DTA überein, wenn auch die Effekte etwas verwaschener sind, da das Ausdehnungsverhalten auch durch andere Faktoren beeinflusst wird.

6. Besprechung der Zusammenhänge zwischen Prüferten und Verschleißverhalten

Das auffälligste Ergebnis ist, daß in Weißglaswannen im Temperaturgebiet von 1450–1550°C der Verschleiß der Silikasteine sehr gering war, obwohl die Steine, sehr unterschiedliche Prüferte hatten:

Al ₂ O ₃	0,2 – 1,6 [%]
CaO	1,1 – 2,9 [%]
Porosität	17,2 – 26,9 [%]
Dichte	2,33 – 2,46 [g/cm ³]
Gasdurchlässigkeit	1,7 – 20,3 [n Pm].

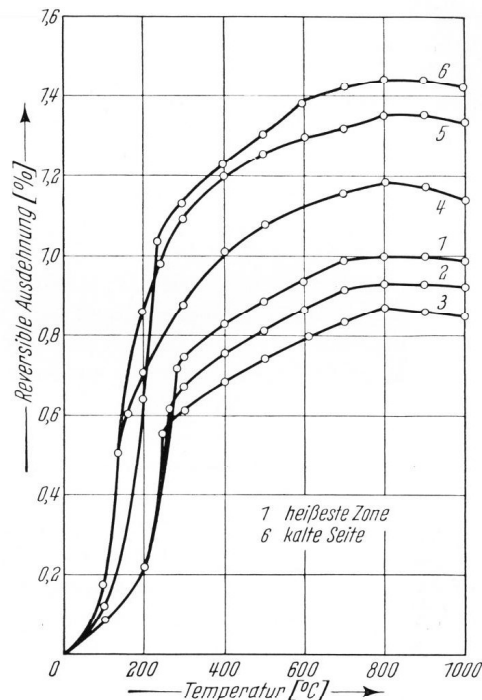


Bild 32. Reversible Ausdehnung der Zonen des Steines 8.

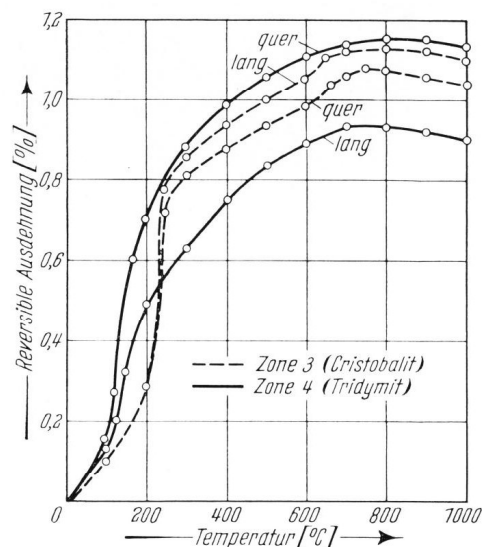


Bild 33. Reversible Ausdehnung in Richtung des Temperaturgefälles und senkrecht dazu.

lang = in Richtung des Temperaturgefälles, quer = senkrecht zum Temperaturgefälle

Bei niedrigeren Temperaturen steigt der Angriff, was sich in dem höheren Alkaligehalt der heißesten Zone widerspiegelt. In der gleichen Richtung liegt das Verhalten der Silikasteine im Gitter, deren Verschleiß wesentlich stärker ist als der der entsprechenden Steine

im Gewölbe. Wie der Augenschein zeigt, kommt es bei niedrigen Temperaturen zur Bildung erheblicher Mengen an flüssigen Alkalisilikaten, während bei hohen Temperaturen das Gewölbe „trocken“ bleibt, d. h. es kommt, vermutlich durch den erhöhten Dampfdruck des Na_2O , nur zur Bildung geringer Mengen an geschmolzenen Alkalisilikaten, die aber weitgehend in das Steininnere abwandern.

Ein günstiger Faktor ist das Verstopfen der Poren durch die Wanderung der Flußmittel, da hierdurch eine Zirkulation der alkalibeladenen Gase im Stein verhindert wird. Wenn auch bei den vorliegenden Vergleichsversuchen praktisch keine Unterschiede im Verschleißverhalten vorhanden waren, so sind doch für stark beanspruchte Stellen Steine mit niedriger Gasdurchlässigkeit vorzuziehen, da bei diesen die Poren rascher und vollständiger verstopft werden.

In allen Fällen wurde ein restlicher Al_2O_3 -Gehalt in der heißen Zone beobachtet, der mit dem ursprünglichen Al_2O_3 -Gehalt ungefähr parallel ging. Das Verhältnis der beiden Al_2O_3 -Werte wird u. a. vom Temperaturgefälle und dem Ausmaß der Wanderung beeinflusst. Bei hohen Gewölbetemperaturen kann dieser restliche Al_2O_3 -Gehalt zu Abschmelzungen führen, und es ist dann der Al_2O_3 -Gehalt des angelieferten Steins von Bedeutung.

Bei höherem CaO-Gehalt und niedrigem bzw. fehlendem TiO_2 -Gehalt der Steine wurde ein stärkeres Abwandern der Schmelzen im Stein beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß für hochbeanspruchte Gewölbe Silikasteine aus TiO_2 -armen Rohstoffen mit einem erhöhten Zusatz an CaO vorzuziehen wären, was aber noch durch betriebliche Vergleichsversuche bestätigt werden müßte.

Die Porosität scheint — jedenfalls in den üblichen Grenzen — keinen entscheidenden Einfluß auf das Ausmaß des Verschleißes zu haben.

In der gebildeten Cristobalitzone ist das Temperaturgefälle auffallend gering. Man ist versucht, die gute Haltbarkeit der Silikasteine im Temperaturgebiet oberhalb 1470 bis etwa 1580°C hierauf zurückzuführen.

Unter den gegebenen Bedingungen konnten an den beiden Wannern keine Effekte durch Nachwachsen beobachtet werden. Man muß daher der Laborziffer für das Nachwachsen eine geringere Bedeutung zuschreiben, als vielfach heute angenommen wird. Selbstverständlich kann der Fall anders liegen, wenn es sich um rasches

Anheizen auf hohe Temperaturen oder um andere Gläser, z. B. Borsäuregläser, handelt, da anscheinend die eingedrungene Alkalimenge (bei Weißglaswanne) zu einem gewissen Erweichen der Grundmasse führt und die Volumenänderung durch die restliche Umwandlung sich deshalb nicht oder nur geringfügig gegen den Gewölbedruck durchsetzt.

Wichtig ist, daß es nicht zu Fugenauswaschungen kommt. Fugen ergeben sich bei ungenügender Maßhaltigkeit der Steine. Keinesfalls dürfen Steine aus unterschiedlichen Rohstoffen und deshalb unterschiedlicher reversibler Wärmeausdehnung nebeneinander eingebaut werden, da man mit dem Verspannen des Gewölbes nur einem Ausdehnungsverhalten Rechnung tragen kann. Steine des gleichen Aufbaues, aber verschiedener Umwandlung, unterscheiden sich in ihrem Ausdehnungsverhalten in erster Linie durch den Quarsprung. Es scheint, daß dieser eine der Ursachen für ein unruhiges Gewölbe und in manchen Fällen sogar für ein Aufbuckeln beim Anheizen des Gewölbes ist.

Diese Vorgänge bei 300—800°C Ofenraumtemperatur sind von jenen beim Nachwachsen bei Temperaturen über 1350°C auseinanderzuhalten.

7. Zusammenfassung

Es wurden Vergleichsversuche mit Silikasteinen verschiedener Herkunft und unterschiedlichen Prüfdaten im Gewölbe zweier Weißglaswannen durchgeführt. Trotz der Unterschiede in den Steinqualitäten ergab sich nur ein geringer, praktisch gleicher Verschleiß, der bei niedrigerer Gewölbetemperatur deutlich höher war.

Die gebildeten Zonen wurden physikalisch, chemisch, mineralogisch und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse wurden besprochen und Hinweise für die Auswahl der Steine bei höheren Temperaturbereichen gegeben. Es wurde besonders darauf hingewiesen, daß sich die Untersuchungen und Schlußfolgerungen nur auf Weißglaswannen beziehen.

Es empfiehlt sich nicht, Steine verschiedener Herkunft mit häufig unterschiedlicher, reversibler thermischer Dehnung nebeneinander einzubauen, da dies, ähnlich wie bei Steinen unterschiedlichen Umwandlungsgrades, zu klaffenden Fugen führen kann. Andererseits hat aber das Gewölbe der großen Wanne trotz der z. T. hohen Laborziffern für das Nachwachsen der Steine kein Nachdehnen oder Buckeln gezeigt.

8. Schrifttum

- [1] ROCHOW, W. F.: Refractories for glass furnaces. *Glass Ind.* **30** (1949) S. 205—208, 234, 237. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 142.]
- [2] ROCHOW, W. F. und PRIMM, H. E.: Developments in refractories for glass furnaces. *Bull. Amer. ceram. Soc.* **30** (1951) S. 287—290. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 32.]
- [3] BIRCH, R. E.: Phase-equilibrium data in the manufacture of refractories. *J. Amer. ceram. Soc.* **24** (1941) S. 271 bis 280.
- [4] KRANER, H. M.: Determining the quality of silica bricks. *Proc. nat. Open-Heath Comm. Iron Steel Div. Amer. Inst. min. metall. Engrs.* **27** (1944) S. 303—309.
- [5] KONOPICKY, K.: Das Verhalten von Silikasteinen im Siemens-Martin-Ofengewölbe. *Forschungsber. d. Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 90*. Köln u. Opladen: Westdt. Verl. 1954. (Siehe auch: *Stahl u. Eisen* **74** (1954) S. 1402—1413.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 108.]
- [6] KONOPICKY, K.: Feuerfeste Baustoffe. Herstellung und Verwendung. Düsseldorf: Stahlisen 1957. Hier S. 147. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 74.]
- [7] KONOPICKY, K. und LOHRE, W.: Die Porengrößenverteilung in feuerfesten Erzeugnissen. *Ber. Dt. keram. Ges.* **33** (1956) S. 101—108.
- [8] LOHRE, W.: Studien zur Ermittlung der Porengrößenverteilung in feuerfesten Erzeugnissen. *Tonind.-Ztg.* **83** (1959) S. 334—341.
- [9] LAHR, H. R. und HARDY, C. W.: Refractoriness-under-load properties of silica bricks. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **56** (1957) S. 369—388. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1959) S. 447.]
- [9a] CROSS, A. H. B.: Some factors affecting the significance of refractoriness under-load. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **54** (1955) S. 461—481. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 527.]
- [10] KONOPICKY, K. und LOHRE, W.: Beeinflussung des Porengefüges feuerfester Steine durch technologische Maßnahmen. *Int. Keram. Kongreß, Wiesbaden 1958.*

- [11] CHRZAN, E. S., PETRIE, E. C. und SWAIN, S. M.: Study of silica bricks from a glass tank crown. J. Amer. ceram. Soc. 35 (1952) S. 173–181. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 156.]
- [12] Untersuchung an Silikasteinen für Siemens-Martin-Ofengewölbe. Hrsg.: Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl. Hohe Behörde. Luxemburg 1958. [Ref. Stahl u. Eisen 79 (1959) S. 257–258.]
- [13] KONOPICKY, K.: Die Veränderung im Porenaufbau feuerfester Erzeugnisse durch die Wanderung der flußmittelhaltigen Schmelzen. Int. Keram. Kongreß, Wien 1956. (Siehe auch: Ber. Dt. keram. Ges. 34 (1957) S. 302–307.) [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 246.]
- [14] KONOPICKY, K. und PATZAK, I.: The increase in specific gravity in silica bricks when heated to high temperatures. Trans. Brit. ceram. Soc. 59 (1960) S. 213–223. [Ref. Glastechn. Ber. 33 (1960) S. 433.]
- [15] BARTSCH, O.: Untersuchung zur Zonenbildung von Silikasteinen. In: Beiträge zur angewandten Glasforschung. Hrsg. E. SCHOTT. Stuttgart: Wiss. Verlagsges. 1959. S. 1–30. (34402)

DK 666.763.3:66.042.875:666.1.031.2

Über einige Untersuchungen an Silika-Gewölbesteinen aus Glaswannen mit unterschiedlichen Arbeitstemperaturen

VON HEINZ FRIEDRICH REICH, Bochum

(Mitteilung aus dem Keramischen Zentrallaboratorium der Firma Dr. C. Otto & Comp., Bochum-Dahlhausen)

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

Eine Reihe von Silikasteinen aus Glasschmelzöfen mit unterschiedlichen Arbeitstemperaturen und auch sonstigen z. T. ungleichen Beanspruchungsbedingungen wurde einer Untersuchung unterzogen, um einen tieferen Einblick in die Verschleißvorgänge und deren Abhängigkeit von der Temperatur zu gewinnen. Darüber hinaus wurde nach den Ursachen gesucht, warum — bei entsprechendem Temperaturabstand von der Erweichungstemperatur der ersten Zone der beanspruchten Steine — nach einem anfangs auftretenden Verschleißvorgang dieser nach einiger Zeit trotz hohen Alkaliangebotes und hoher Temperatur zum Stillstand kommt. Es wird gezeigt, daß die im Verlauf der Beanspruchung sich vollziehende Ausbildung einer mineralogisch, chemisch und textuell vollkommen neuen Zone der Silikasteine für das Verhalten derselben im Betrieb entscheidend ist, besonders in bezug auf die Höhe der Arbeitstemperatur, bei der der Stein eingesetzt werden kann.

In Lichtbogen- und Siemens-Martin-Öfen der Stahlwerke wurden Silikasteine bekanntermaßen schon immer bis in die Nähe ihres Schmelzpunktes beansprucht. Anders lagen die Dinge bis vor einigen Jahren bezüglich der in den Gewölben von Glaswannenöfen eingebauten Silikasteine. In Hohlglaswannen waren z. B. Gewölbetemperaturen von 1450 bis 1470°C üblich. Diese Temperaturen lagen noch erheblich unter dem Schmelz- und dem t_a -Punkt der Silikasteine.

Nun sind aber — wie bekannt ist — in der Glasindustrie inzwischen die Schmelztemperaturen zugunsten eines größeren Durchsatzes der Öfen mehr und mehr angehoben worden. Heute kommen in den Gewölben von Hohlglaswannen schon Temperaturen bis 1640°C vor. Das bedeutet gegenüber dem Stand von vor wenigen Jahren eine um fast 200°C höhere Temperaturbeanspruchung des Silika-Materials. Es ist also eine vordringliche Aufgabe, diesen neuen Sachverhalt zu überprüfen. In diesem Zusammenhang interessieren zunächst die zonalen Veränderungen, die ein Silikastein im Laufe der Ofenreise bei den erhöhten Gewölbetemperaturen erleidet.

Im allgemeinen hat sich bisher das für die Glasindustrie entwickelte Silika-Material auch bei den erhöhten Beanspruchungen bewährt. Diese Tatsache wirft darüber hinaus die Frage nach den Gründen auf, warum sich trotz des reichlich hohen Flußmittelangebotes in der Ofenatmosphäre und der angehobenen Arbeitstemperaturen an der Innenfläche der Gewölbe im Regelfalle kein abtropfendes Glas bildet, sondern nach einer sich anfänglich abzeichnenden Verschleißperiode der weitere Verschleißvorgang an der Gewölbe-Innenfläche praktisch zum Stillstand kommt. So zeigte ein Gewölbe, das 25 Monate lang einer Temperaturbeanspruchung von etwa 1580°C ausgesetzt war, bei einer Besichtigung an der Innenfläche keinerlei Tropfen- und nicht einmal eine Glasurbildung; es machte vielmehr einen vollkommen „trockenen“ Eindruck. Nach der erwähnten

Ofenreise von 25 Monaten betrug der Verschleiß an den Gewölbesteinen bei einer Gewölbe-Ausgangsstärke von 300 mm im Durchschnitt nur 6 mm, ein bei diesen Arbeitsbedingungen zweifellos günstiges Ergebnis.

1. Untersuchungen

Für die Untersuchungen standen die in Tabelle 1 aufgeführten Silikasteine zur Verfügung, die in quali-

Tabelle 1. Beanspruchung der untersuchten Silikasteine

Bezeichnung	Entnahmestelle	Arbeits-temp. an d. Entnahmestelle etwa [°C]	Erschmolzene Glasart	Ofenreise der Steine [Monaten]
I	Gewölbe einer Arbeitswanne	1270	Röhrenglas	74
II	„	1270	„	74
III	Gewölbe einer Schmelzwanne	1450	Hohlglas	26
IV	„	1570/80	„	25
V	„	1620/40	Flaschenglas	6
VI	Schmelzwanne, Wand unter dem Gewölbe zwischen 2. u. 3. Brenner	1560/80	Röhrenglas	18½

tativer Hinsicht alle demselben Steintyp entsprechen. Die erschmolzenen Glassorten waren aber unterschiedlich, so daß man nicht erwarten konnte, daß sich die Tendenzen der Untersuchungsergebnisse immer klar abzeichnen. Die Beheizung der Öfen erfolgte teils mit Gas, teils mit Öl. Die Stillsetzung der Wannen wurde in keinem Falle wegen Versagens der Gewölbesteine, sondern aus anderen betrieblichen Gründen vorgenommen.

Bei den Steinen I und II ist zu berücksichtigen, daß diese nur bei den in der Arbeitswanne herrschenden niedrigen Gewölbetemperaturen beansprucht wurden. Der Stein VI war zwar im Bereich der Schmelzwanne eingebaut gewesen, jedoch in der Wand unter dem Gewölbe. Die Wanderung der Flußmittel mußte daher hinsichtlich der Einwirkung der Schwerkraft unter anderen Bedingungen erfolgen als bei Gewölbesteinen.