

Beitrag zum Säureangriff auf Oberflächen glasiger Hochofenschlacken

VON HANS-ERNST SCHWIETE, WOLFGANG KRÖNERT UND MANFRED NUSSELEIN, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 23. September 1968)

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, Analogien zwischen technischen Gläsern und glasigen Hochofenschlacken in phänomenologischer und struktureller Hinsicht aufzuzeigen. Die Versuchsergebnisse des Auslaugverhaltens und des Oberflächenangriffs von schrittweise getemperten glasigen Hochofenschlacken führen zu Schlußfolgerungen über die Ursachen von aktiven Zentren auf der Oberfläche. Die Hypothese wird zur Diskussion gestellt. Die Ansicht von VOGEL und anderen Verfassern über die Struktur technischer Gläser konnte weitgehend auf glasige Hochofenschlacken übertragen werden.

Hochofenschlacken liegen je nach Art der Abkühlung in kristalliner, teilkristalliner oder glasiger Form vor. Als glasig pflegt man dabei Schlacken zu bezeichnen, die bei röntgenografischer Analyse „nichtkristallin“ erscheinen. Untersuchungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie bzw. mit der Differentialthermoanalyse ergaben, daß glasige Schlacken, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung, Schmelztemperatur und Abkühlgeschwindigkeit jedoch mit unterschiedlicher Granulationstemperatur erschmolzen wurden, verschieden starke exotherme Wärmetönungen ergaben. Diese exothermen Wärmeeffekte sind auf Rekristallisationsvorgänge oberhalb der Einfriertemperatur zurückzuführen. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß bei röntgenamorphem Schlacken unterschiedliche Strukturverhältnisse vorliegen.

Auf Grund der chemischen und phänomenologischen Eigenschaften von technischen Gläsern und glasiger Hochofenschlacke liegt der Schluß nahe, daß deren Strukturen gleich bzw. ähnlich sein müssen.

Zum besseren Verständnis soll kurz der heutige Stand der Strukturvorstellungen [1] des Glases dargestellt werden. Ausgangspunkt der Strukturvorstellungen waren zwei Ansichten, die sich in der Formulierung der Netzwerktheorie und der Kristallittheorie niederschlugen. Während ein Charakteristikum der Netzwerktheorie die statistische Verteilung der großen Kationen auf ein ungeordnetes Grundglasnetz ist, wird die Kristallittheorie durch eine beträchtlich hohe Ordnung der Kationen im Glas, d. h. durch die Annahme von Kristalliten im Glas, gekennzeichnet.

Aus theoretischen Berechnungen unter Verwendung der Röntgenkleinwinkelstreuung wurde festgestellt, daß die Struktur eines Kristalliten im Zentrum am regelmäßigsten ist, nach der Peripherie hin der Ordnungszustand jedoch abnimmt. Dadurch verbindet eine amorphe Zwischenschicht alle Kristallite.

Der Kristallitdurchmesser wird in der Literatur meistens mit 8 bis 20 Å angegeben. Die neueren Ergebnisse mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Elektronenmikroskopie ergaben, daß Glas weder so gleichmäßig aufgebaut ist, wie es die Netzwerktheorie fordert, noch eine so hohe Ordnung besitzt, wie es die Kristallittheorie verlangt.

Statt dessen konnten in vielen technischen Gläsern mikroheterogene Phasen als wesentliche Strukturelemente nachgewiesen werden, deren Dimensionen um eine Zehnerpotenz größer sind, als die Kristallittheorie es verlangt. Diese tröpfchenförmigen Entmischungsbereiche konnten mit dem Elektronenmikroskop im

Abdruck- und Durchlichtverfahren nachgewiesen werden.

1. Frühere Untersuchungen

Bei den folgenden von den Autoren durchgeführten Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, die phänomenologischen und strukturellen Analogien zwischen technischen Gläsern und glasiger Hochofenschlacke zu beweisen. In einer früheren Arbeit [2] wurde die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf Glasoberflächen untersucht. Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die schlechte Reproduzierbarkeit von Auslaugversuchen. Es zeigte sich, daß der Angriff auf der Oberfläche punktförmig an unregelmäßig verteilten Stellen einsetzt. Die Ausbildung der Angriffszentren ist kraterförmig. Es liegen also aktive Zentren auf der Glasoberfläche vor, die von der einwirkenden Flußsäure bevorzugt angegriffen werden.

Die Frage, wodurch diese aktiven Zentren bedingt sind, konnte jedoch nicht geklärt werden. Ätzversuche an glasig erstarrten Hochofenschlacken zeigten einen ähnlichen Oberflächenangriff.

2. Versuche

2.1. Probenvorbereitung

Die verwendete Schlacke wurde unter reduzierender Atmosphäre im Tammann-Ofen geschmolzen. Die chemische Zusammensetzung, die mit der Röntgenfluoreszenz ermittelt wurde, ergab (in Gew.-%): 40,91 CaO, 32,99 SiO₂, 10,51 Al₂O₃, 2,51 MnO, 1,81 FeO, 0,96 TiO₂, 0,45 BaO, 1,57 K₂O, 3,10 Na₂O und 3,53 SO₃.

Bei einer Temperatur von 1450 °C, gemessen mit einem Thermoelement, wurde die Schlacke auf einer wassergekühlten Stahlplatte abgeschreckt. Untersucht wurde jeweils die Schlackenseite, die der Platte abgewendet war. Die Proben wurden in destilliertem Wasser kurz mit Ultraschall gereinigt und anschließend 10 min mit einer 5prozentigen wäßrigen Diammoniumhydrogenzitat-Lösung geätzt. Flußsäure erwies sich in diesem Fall als ungeeignet, da sich ein dichter weißer Belag bildete, der eine weitere mikroskopische Untersuchung unmöglich machte. Anschließend wurden die Proben mit reichlich destilliertem Wasser gespült, in 96prozentigem Äthylalkohol geschwenkt und in staubfreier Atmosphäre getrocknet.

2.2. Untersuchungsmethoden

Für die Durchführung der Versuche wurde neben dem Licht- und Elektronenmikroskop auch ein Rasterelektronenmikroskop für Oberflächenuntersuchungen verwendet.

Da die Präparation der Proben und die Funktion der beiden erstgenannten Untersuchungsmethoden weitgehend bekannt ist, wird auf eine Beschreibung verzichtet. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan der Firma Cambridge Instruments Co. Ltd., England) soll an dieser Stelle kurz beschrieben und die Präparation der Proben erklärt werden. Im Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl mittels Elektronenlinsen so fein gebündelt, daß sein Durchmesser auf der Objektoberfläche etwa 100 \AA beträgt. Dieser Elektronenstrahl tastet eine quadratische Objektoberfläche zeilenförmig ab. Dabei wird in jedem Punkt, den der Strahl überfährt, die Oberfläche zu einer Emission von Sekundärelektronen angeregt. Die Sekundärelektronen werden mit einer Saugspannung einem Elektronenfänger zugeführt und verstärkt. Die Ausgangsspannung des Verstärkers moduliert die Helligkeit einer Bildröhre. Die Zeilenablenkung erfolgt synchron mit dem Primärstrahl des Mikroskops. Dadurch erhält man die Abbildung der Objektoberfläche. Damit es zu keiner Aufladung der Probenoberfläche durch Sekundärelektronen kommt, muß sie leitend sein. Deshalb werden die Proben dreifach im Vakuum mit C-AL-C bedampft.

Die Emission von Sekundärelektronen hängt von verschiedenen Faktoren ab. Für die Beurteilung der Aufnahmen ist es jedoch wichtig zu wissen, daß in Tälern liegende Objektstellen dunkler erscheinen. Dieser Effekt wird infolge einer Abschirmung durch die hochliegenden Bereiche bewirkt.

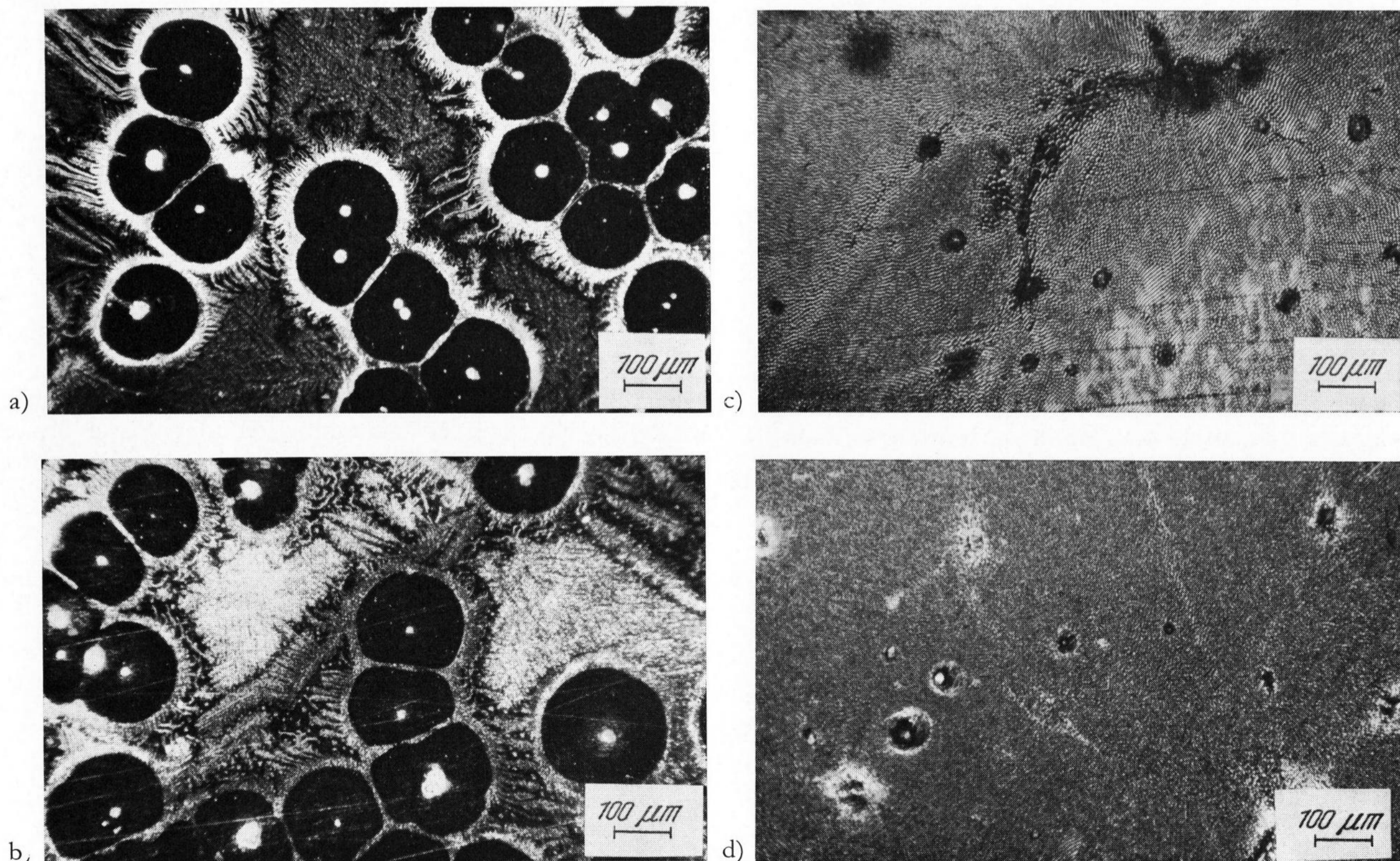
2.3. Versuchsdurchführung

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Bilder 1a bis d) zeigen dieselbe Probe, die dem Angriff des Ätzmittels verschieden lang ausgesetzt war. Die inselartigen

Flächen mit dem hellen Einschluß (Bild 1a) sind mit einem rekristallisierten Saum umgeben. Die Zwischenflächen sind ebenfalls oberflächlich auskristallisiert. Nach 1 min Ätzzeit (Bild 1b) weisen die Zwischenflächen einen stärkeren Angriff als die inselartigen Flächen auf, während nach 3 min (Bild 1c) der Angriff fast gleichmäßig punktförmig eingesetzt hat. Lediglich die nähere Umgebung der zentralen Einschlüsse zeigt noch keinen Angriff. Nach 6 min Ätzzeit (Bild 1d) ist die Oberfläche bis auf die Einschlüsse selbst gleichmäßig punktförmig geätzt.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen führen zu den Fragen, wodurch diese glasigen Inseln bedingt sind, warum der Angriff zuerst auf den auskristallisierten Oberflächen einsetzt und ob es sich um einen krater- oder höckerförmigen Angriff handelt. Bei einem höckerförmigen Angriff ist die Umgebung für den Angriff aktiver, bei einem kraterförmigen umgekehrt.

Untersuchungen mit der Mikrosonde ergaben, daß es sich bei den hellen Zentren um Eiseneinschlüsse handelt. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Einschlüsse Ursache für die glasigen Inseln sind. Infolge der geänderten Wärmeübergangsverhältnisse an der Phasengrenze Glas-Metall und infolge der größeren Wärmeleitfähigkeit des Eisens kühlt die Umgebung der Eiseneinschlüsse schneller ab als die übrige Glasoberfläche. Die unterschiedlichen Temperaturverhältnisse sind durch die spezifischen Wärmen von glasiger Hochofenschlacke [3] und Eisen [4] im Temperaturbereich von 1000 bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bedingt. Die Inseln sind durch das Temperaturgefälle glasig geblieben, während sich die Zwischenflächen langsamer abkühlten und oberflächlich auskristallisierten. Auf Grund dieser Entmischung waren diese Flächen für den Säureangriff aktiver. Eine auflichtelektronenmikrosko-



Bilder 1a bis d. Lichtmikroskopische Aufnahmen einer glasigen Hochofenschlacke, a) ungeätzt, b) 1 min geätzt, c) 3 min geätzt, d) 6 min geätzt.

pische Aufnahme zeigt, daß die Angriffszentren eine wabenförmige Struktur haben. Die Frage, ob es sich dabei um Krater oder Höcker handelt, kann mit diesem Gerät leicht geklärt werden. Bei der senkrecht bestrahlten Probe kann man durch die starke Aufladung der Ränder (Bild 3a), d. h. durch die verstärkte Emission von Sekundärelektronen, schließen, daß es sich um einem kraterförmigen Oberflächenangriff handeln muß. Auf Grund der großen Tiefenschärfe des Auflichtelektronenmikroskopes ist es auch möglich, die Probe so stark zu kippen, daß man das Profil erkennen kann (Bild 2).

Damit dürfte es klar sein, daß es auf der Oberfläche aktive Zentren gibt, die von der einwirkenden Lösung bevorzugt angegriffen werden. Die Frage ist nur, wodurch diese aktiven Zentren bedingt sind.

Da diese aktiven Zentren strukturbedingt sind, wurde über einer Änderung der Struktur versucht, Aufschluß über die Ursachen der aktiven Zentren zu erhalten.

Die Struktur eines Glases und somit einer glasigen Schlacke, ist von der chemischen Zusammensetzung, der Schmelzatmosfera und der thermischen Vergangenheit abhängig. Es bietet sich also, da die anderen Größen vorgegeben sind, eine Temperbehandlung an.

Deshalb wurden einige Proben 2, 4 und 6 h bei 700, 800 und 900 °C getempert. Die Proben wurden dann alle unter den gleichen Bedingungen geätzt und auf dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie aus diesen Aufnahmen (Bilder 3a bis f) hervorgeht, verschwindet die wabenförmige Struktur (Bilder 3a bis d) mit zunehmender Temperzeit bei einer Temperatur von 700 °C. Bei einer Temperung von 6 h bei 800 und 900 °C (Bilder 3e und f) ist der Oberflächenangriff nicht

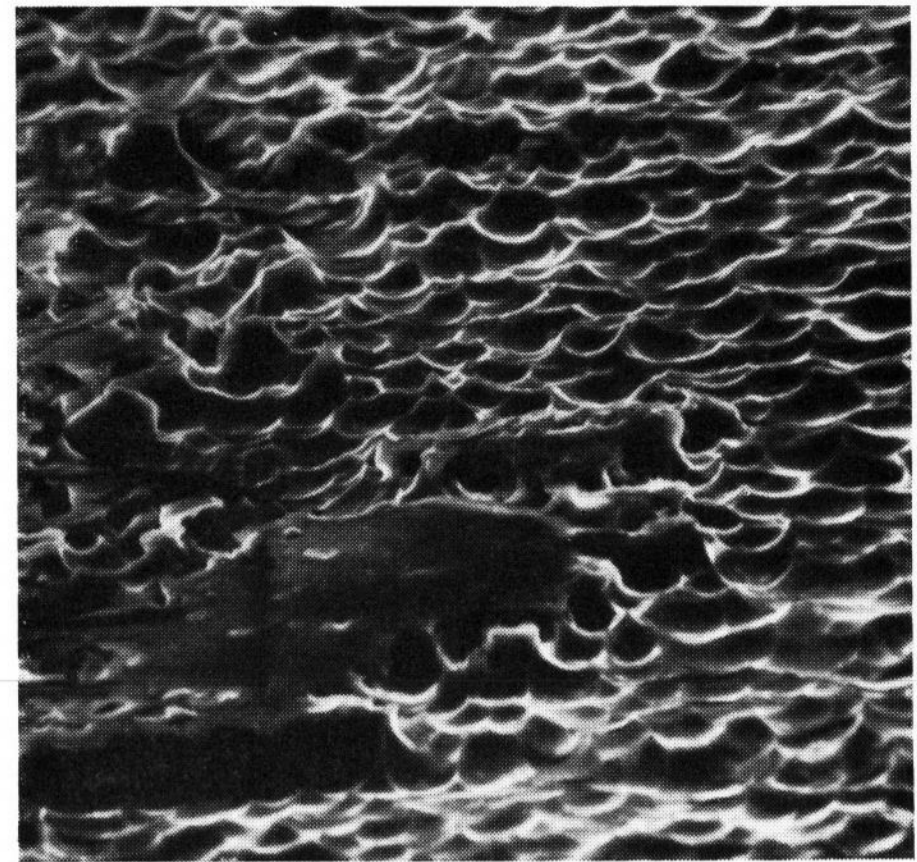


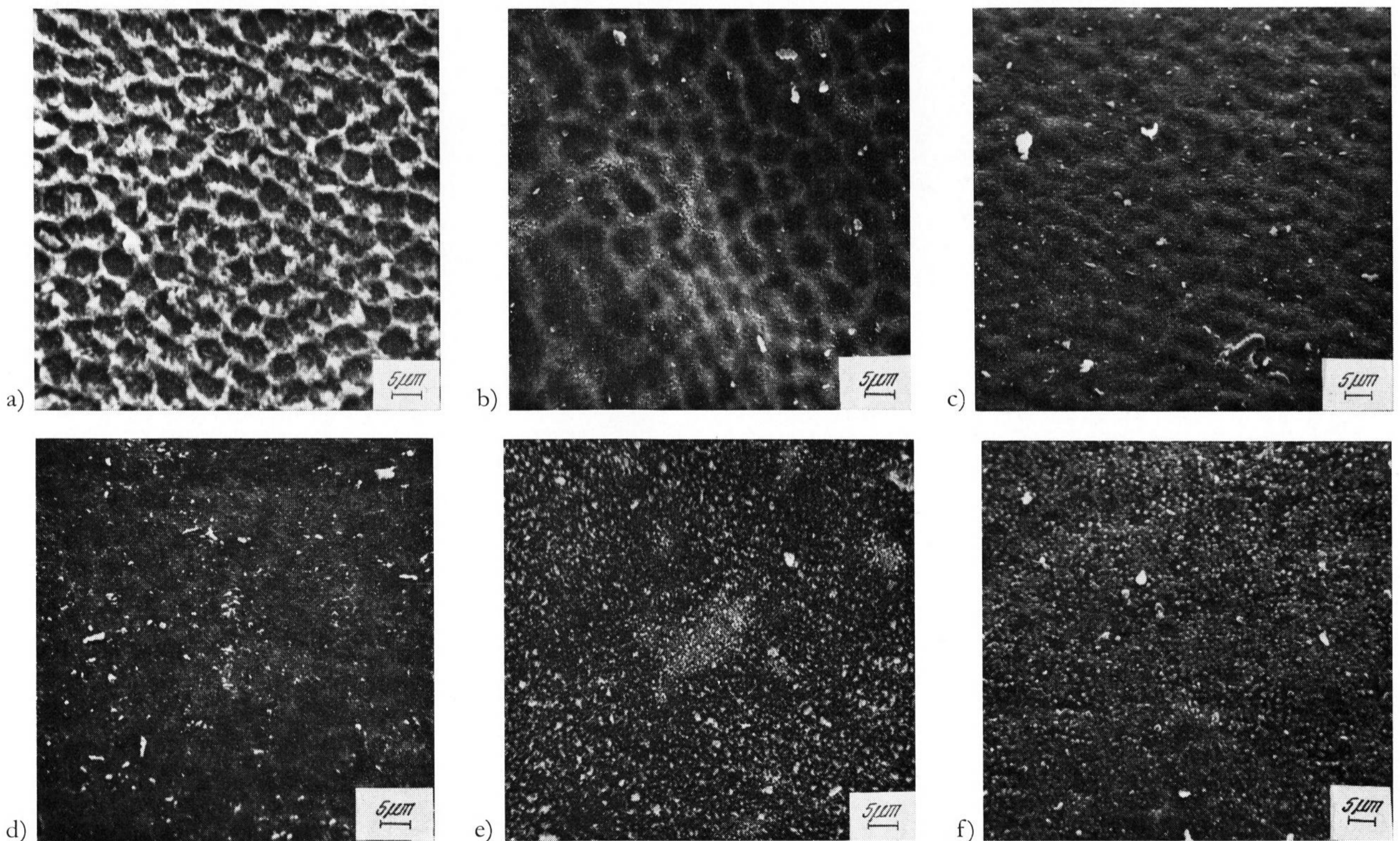
Bild 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Profilaufnahme).
Vergr. etwa 3560fach

mehr so großflächig, d. h. die Anzahl der aktiven Zentren hat zugenommen. Auslaugversuche, die in einer Soxhlet-Anlage mit destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt wurden, bestätigen diese Ergebnisse. Die Werte für Na_2O , K_2O und SO_3 , die in Bild 4 aufgeführt sind, ändern sich sehr stark.

3. Diskussion der Ergebnisse

Durch die fortschreitende Temperung wird die Schlacke schrittweise rekristallisiert. Die Werte der Röntgenbeugungsanalyse, die für jede getemperte Schlacke ermittelt wurden, sind in Bild 5 aufgeführt.

Danach ergibt sich folgender Mineralbestand: Gehlenit: $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, Mervinit: $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, Monticellit: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.



Bilder 3a bis f. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ungetemperten und bei verschiedenen Temperaturen getemperten Hochofenschlacken,

a) ungetempert, b) 2 h bei 700 °C getempert, c) 4 h 700 °C getempert, d) 6 h bei 700 °C getempert, e) 6 h bei 800 °C getempert, f) 6 h bei 900 °C getempert.

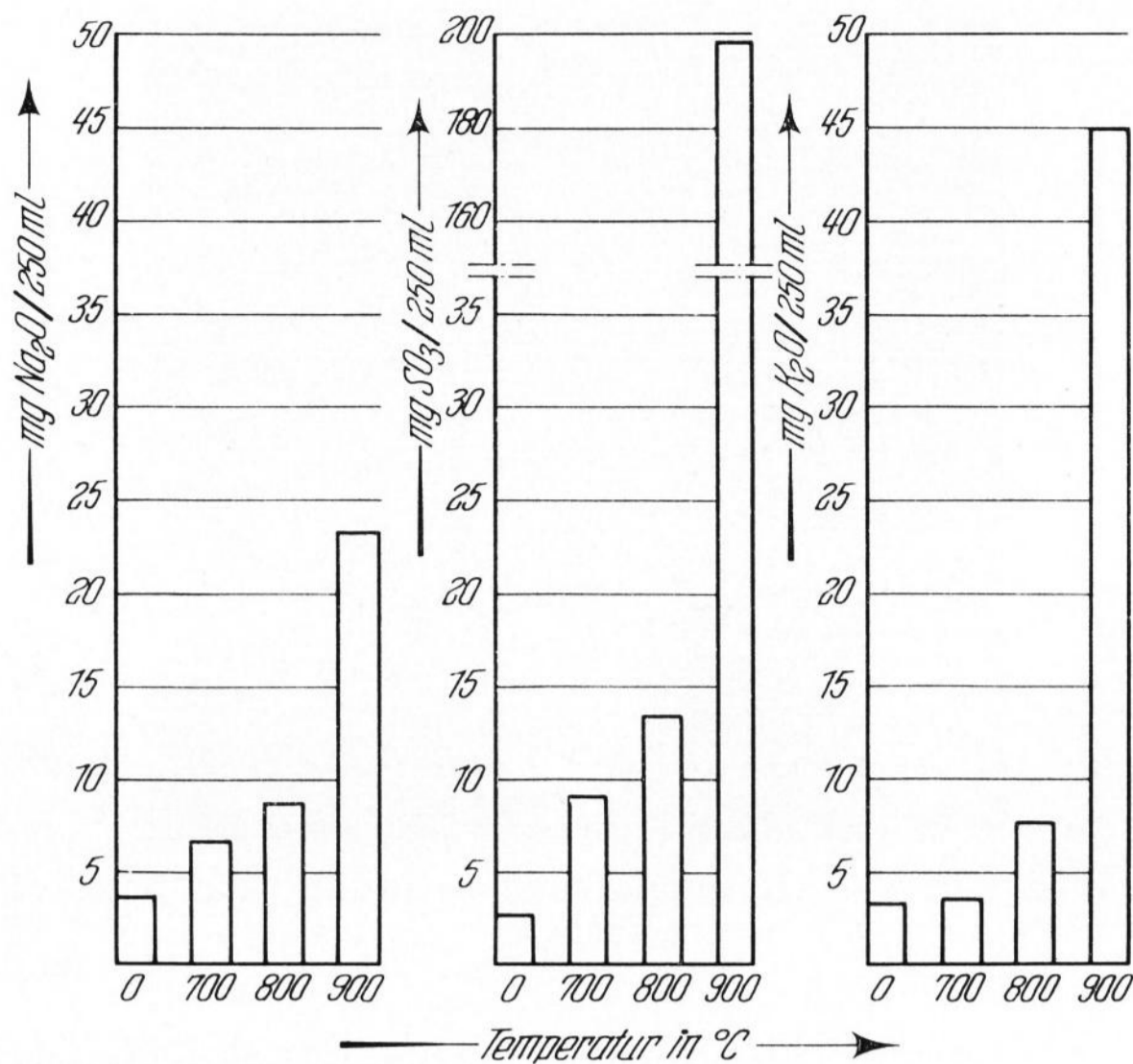


Bild 4. Auslaugwerte einer Hochofenschlacke.
(Probenmenge 50 g, Temperzeit 2 h.)

Die Rekristallisation, die die Diffusion der einzelnen Mineralkomponenten voraussetzt, führt zu einer Entmischung der glasigen Hochofenschlacke. Dadurch allein kann jedoch nicht die starke Zunahme der Auslaugbarkeit der Alkalien und des Schwefels erklärt werden. Die Temperung bewirkt gleichzeitig eine Anreicherung der Alkalien an der Oberfläche. Diese Konzentrationserhöhung ist im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung zu verstehen. Die Gleichung von v. SZYSKOWSKI [5] beschreibt diese Vorgänge. DIETZEL [6] hat eine Theorie aufgestellt, nach der die Oberflächenspannung bei Alkalioxiden sehr klein ist. Die im Vergleich viel höhere Oberflächenspannung der anderen Oxide führt dazu, daß diese ins Innere des Glases hineingezogen werden, während die Alkalien zur Oberfläche wandern. Dieser Vorgang geht trotz der Schwierigkeiten der Diffusion mit einer großen Geschwindigkeit vor sich. Bei etwa 700 °C ist keine Ionenwanderung, sondern Na₂O-Wanderung vorhanden.

Dieser Effekt kann eine Erklärung für die aktiven Zentren sein. Der Oberflächenangriff setzt zuerst an den rekristallisierten Zwischenflächen ein. Diese Zwischenflächen sind langsamer abgekühlt, oberflächlich kristallisiert und dadurch entmischt.

Zum zweiten hatten an diesen Stellen die Alkaliionen mehr Zeit, an die Oberfläche zu diffundieren. Durch die Temperung wurde die Diffusion der Alkalien an die Oberfläche fortgesetzt, was sich an der Zunahme der aktiven Zentren und den Anstieg der Auslaugwerte erkennen läßt. Die mit zunehmender Temperatur sich ändernde SO₃-Auslaugung beruht auf der Oxydation des Sulfidschwefels zum leichter löslichen Sulfatschwefel.

4. Weitere Strukturuntersuchungen

Um einen besseren Einblick in die Struktur der glasigen Hochofenschlacken zu erhalten, wurde von einigen geätzten Proben ein Triafol-Kohle-Abdruck angefertigt. Dabei wurden getemperte und ungetemperte Schlacken verwendet. Diese Abdrücke wurden dann auf dem Elektronenmikroskop untersucht. Dabei zeigten sich die für Gläser bekannten tröpfchenförmigen Entmischungsbezirke (Bild 6a).

Diese Ergebnisse konnten auch im Durchlichtverfahren an aufgemahlene Schlacken nachgewiesen werden (Bild 6b).

Bei gut bedampften Schlackenproben, die eine genügend hohe Auflösung erbrachten, ließen sich diese Mikroheterogenitäten auch mit dem Rasterelektronenmikroskop nachweisen (Bild 6c).

Mithin sind die mikroheterogenen Phasen ein wesentlicher Bestandteil der Struktur glasiger Hochofenschlacken.

5. Diskussion der Untersuchungsmethoden

Ein Vergleich, der mit dem Abdruckverfahren auf dem Elektronenmikroskop gewonnenen Aufnahmen (Bild 6a) mit denen des Rasterelektronenmikroskops, läßt deutlich die Vor- und Nachteile der beiden Untersuchungsmethoden erkennen.

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht eine wesentlich genauere Wiedergabe der Oberflächenstruktur. Es hat bei hoher Auflösung, geringen präparativen Anforderungen eine außerordentliche Tiefenschärfe. Dadurch sind Profilaufnahmen (Bild 2) von Oberflächen

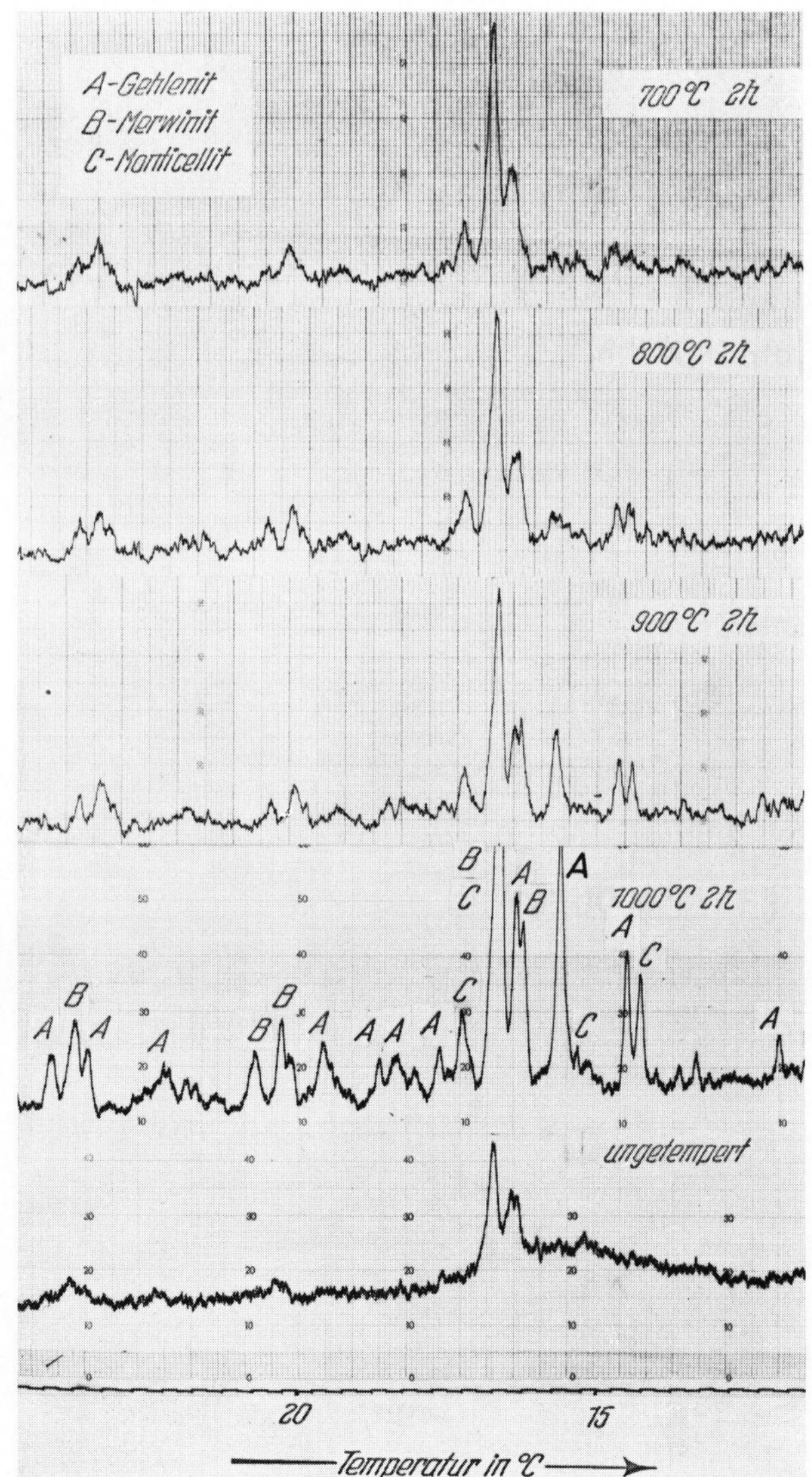


Bild 5. Röntgenbeugungsanalyse einer Hochofenschlacke, die bei verschiedenen Temperaturen 2 h lang getempert wurde.

möglich. Durch Aufladungserscheinungen an Rändern und Kanten, die sich als helle Säume auf den Aufnahmen erkennen lassen, ist schon eine Zuordnung der Oberflächenstruktur möglich.

Einzelheiten werden mit dem Abdruckverfahren auf dem Elektronenmikroskop nur ungenau wiedergegeben, und eine Höhenzuordnung der einzelnen Strukturelemente ist schwierig. Dafür erwies sich das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops bei hohen Vergrößerungen als besser.

6. Zusammenfassung

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kann nachgewiesen werden, daß die von VOGEL und anderen a) Verfassern beschriebenen mikroheterogenen Phasen wesentlich für die Struktur glasiger Hochofenschlacken sind.

An Hand von lichtmikroskopischen, elektronenmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von unbehandelten sowie von getemperten Oberflächen wird gezeigt, daß der Angriff an Schlackenkörnern nicht gleichmäßig erfolgt.

Für die ungleichmäßige Kristallisation der Oberfläche und dem dadurch bedingten unterschiedlichen Einsetzen des Säureangriffs wird eine Hypothese zur Diskussion gestellt, die auf der kleineren spezifischen Wärme der Eiseneinschlüsse basiert. b)

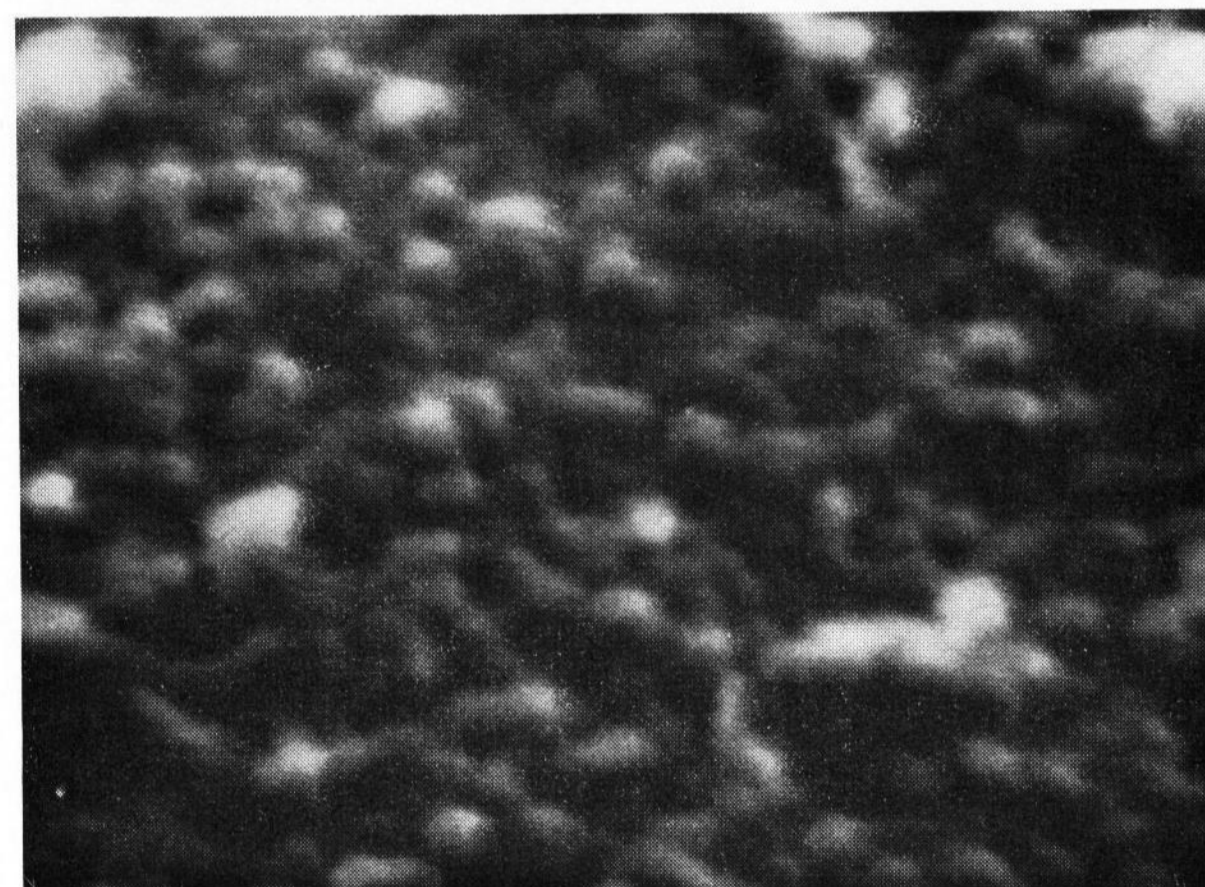
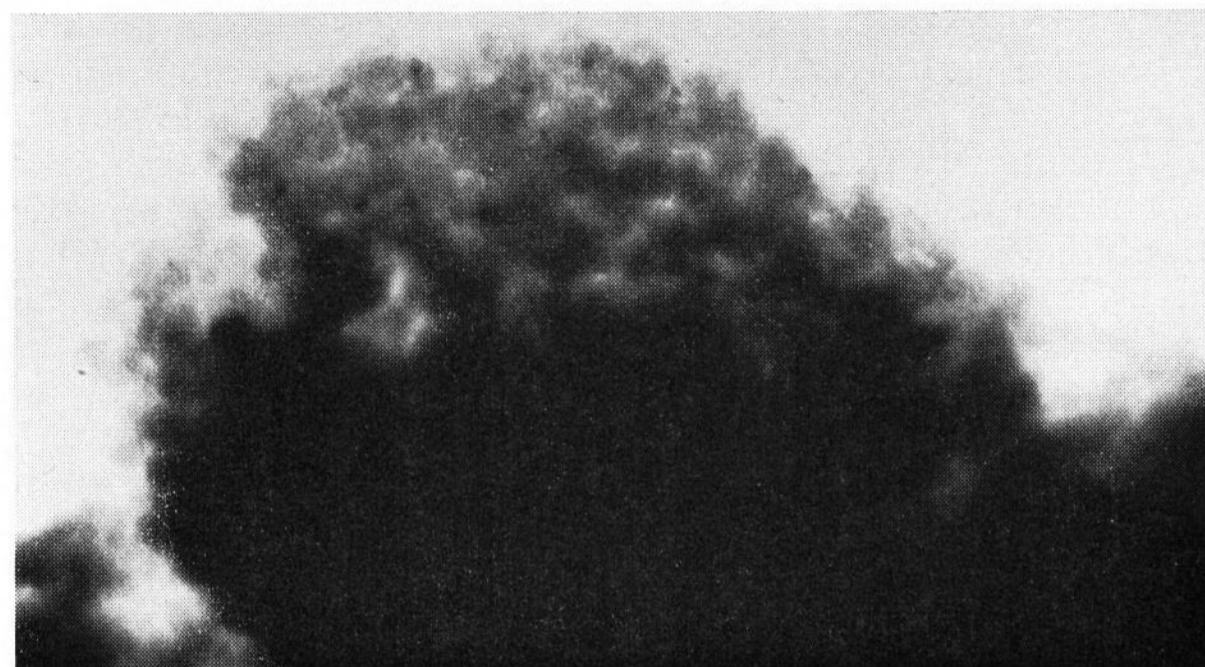
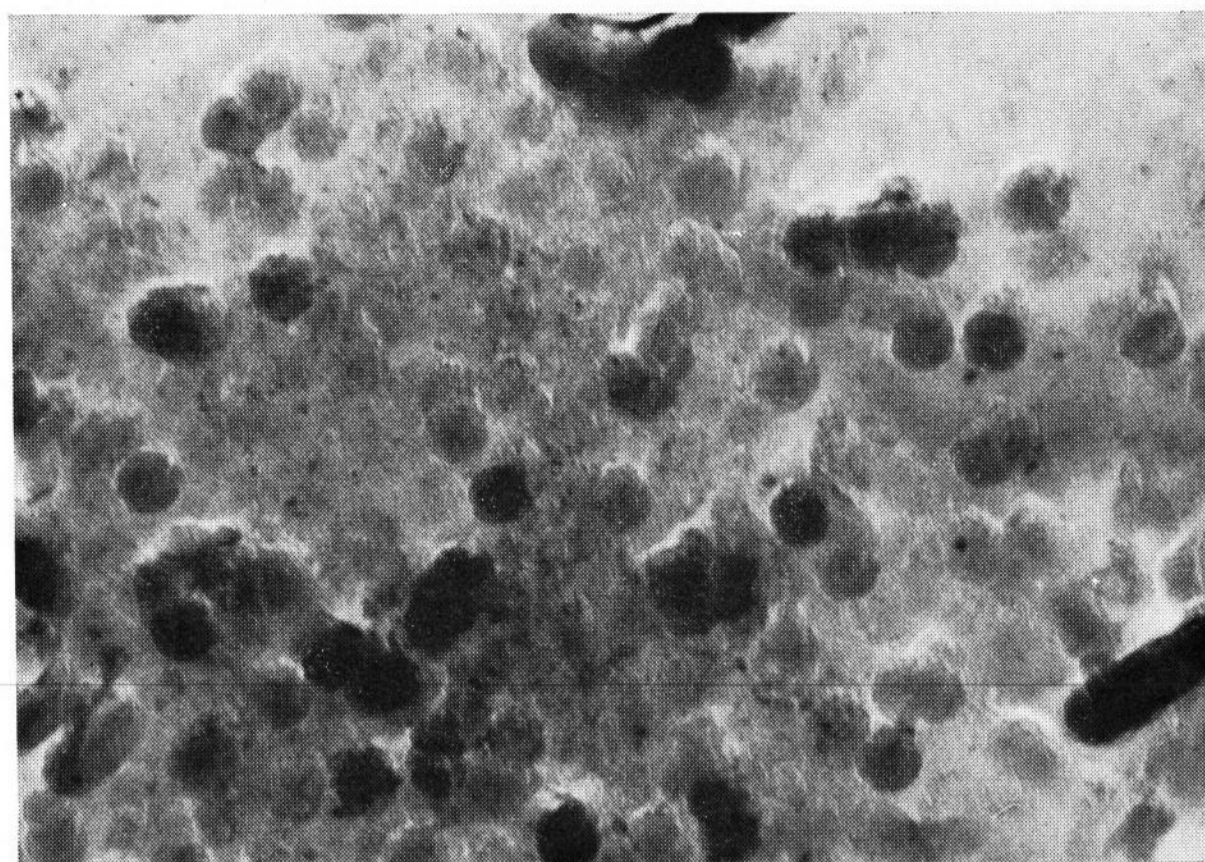
Die Entstehung der beobachteten aktiven Zentren wird auf die Alkalien an der Oberfläche zurückgeführt. Zum weiteren konnte durch eine zunehmende Temperung eine Anreicherung von Alkalien und auslaugbarem Schwefel, verbunden mit einer gleichlaufenden Zunahme der aktiven Zentren auf der Oberfläche, beobachtet werden. Diese Zusammenhänge konnten durch Auslaugversuche bestätigt werden.

Abschließend werden die Aufnahmen nach dem Triafol-Kohle-Abdruckverfahren bei der Durchstrahlung mit dem herkömmlichen Elektronenmikroskop und nach dem rasterelektronenmikroskopischen Verfahren miteinander verglichen und hinsichtlich ihres Aussagewertes diskutiert. Es ergibt sich für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eine wesentlich genauere Wieder- c) gabe von Einzelheiten der Oberflächenstruktur gegenüber dem Abdruckverfahren.

Die Auroren sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG, Bad Godesberg, für die Bereitstellung des Rasterelektronenmikroskopes, mit dem ein Teil der Untersuchungen durchgeführt wurde, zu großem Dank verpflichtet.

7. Literatur

- [1] VOGEL, M.: Struktur und Kristallisationsverhalten der Gläser. Leipzig: VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie 1965. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 468.]
- [2] BONEFF, S. und SCHWIETE, H.-E.: Beobachtungen über die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 120–128.
- [3] SCHWIETE, H.-E. und ELSNER VON GRONOW, H.: Die spezifische Wärme der Rohmehle. Zement 24 (1935) S. 197–199.
- [4] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. IV. Bd. Technik. 4. Teil: Wärmetechnik. Bandteil a: Wärmetechnische Meßverfahren. Thermodynamische Eigenschaften homogener Stoffe. Berlin, Heidelberg: Springer 1967. S. 781. [Ref. Glastechn. Ber. 40 (1967) S. 406.]
- [5] SZYSKOWSKI, B. VON: Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wäßrigen Lösungen von Fettsäuren. Z. phys. Chem. (1908) S. 385–414.
- [6] DIETZEL, A.: Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. Kolloid-Z. 100 (1942) S. 368–380. [Ref. Glastechn. Ber. 21 (1943) S. 17.] (48632)



Bilder 6a bis c. Mikroheterogene Phasen einer glasigen Hochofenschlacke,

- a) tröpfchenförmige Entmischungsbezirke im Abdruckverfahren, Vergr. etwa 22 200fach
- b) Durchlichtverfahren, Vergr. etwa 20 000fach
- c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Vergr. etwa 16 300fach