GLASTECHNISCHE BERICHTE

Im Auftrage der
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.
herausgegeben von Dr.-Ing. H. Maurach.

*

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1937 by DGG in Frankfurt a. M.

15. Jahrg. April 1937 Heft 4

DK 541.124 : 666.1.031.2/.6 : 666.76(042)

Verschlackungsvorgänge im Glasofen außerhalb der Schmelze.

Teil I des Vortrages „Zur Chemie des Glasofenbaus"

auf der 20. Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Berlin, 21. Januar 1937.

Von H. Jebsen-Marwedel.

(Aus dem Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung (Delog) A. G., Gelsenkirchen-Rotthausen.)

Die durch Ofenbau und -betriebsweise bedingte Verwendung von verschiedenen ff. Baustoffen nebeneinander führt unter Vermittlung von Flußmittel-Niederschlägen zu örtlichen Verschlackungs-Reaktionen, als deren Folge sich bauliche Schäden einstellen können, wenn nicht auf besondere Anordnung der verschiedenen Baustoffe geachtet wird.

Es liegen in vielen Betrieben Erfahrungen vor, nach denen es nicht genügt, besonders haltbare Baustoffe für Glasschmelzwannen zu wählen. Vielmehr weisen die Beobachtungen darauf hin, daß die Anordnung dieser feuerfesten Kunststeine im Rahmen des Ofenbaus ihr Verhalten wesentlich bestimmt[1]).

Die oft vorzufindende, örtlich weit vorgeschrittene Zerstörung einzelner Bauteile weist uns auf Zusammenhänge hin, die im folgenden zum Teil belegt werden können. Die Verwendung immer schwerer löslicher Baustoffe im Glasschmelzofen neben Steinen von hergebrachter Qualität und stark abweichender Zusammensetzung führt stellenweise zu (eutektischen) Reaktionen, die meist eingeleitet oder unterstützt werden durch verstaubende Gemenge- oder flüchtige Glasbestandteile, z. B. verdampfende Alkalien.

Ein Anblick wie derjenige aus Bild 1 ist ein genügender Anlaß für die Behauptung, daß sich zwischen den beiden Steinen ein Vorgang abgespielt hat, dem jeder für sich allein nicht zugänglich war. Es hat eine Zerstörung des Silikagefüges durch die benachbarte Schamotte stattgefunden. Man könnte geradezu von einer „Infiltration" sprechen, die sich — auf diese Feststellung ist besonderer Wert zu legen — sogar entgegengesetzt zur Schwerkraft, also entweder mit Hilfe von Diffusionsvorgängen oder durch kapillares „Kriechen" der Glasur, auch in die Poren, ausbreitete.

Solche Einschmelzerscheinungen des Strukturgerüstes an sich wertvollster Baustoffe lassen sich in Bild 2 stufenweise verfolgen:

a) Einsickern der gebildeten Schlacke in Poren,
b) Ausweitung der Poren zu Kanälen,
c) verbleibender Rest, ein schwammig-mürbes Gefüge, in der Hand zerdrückbar,
d) Austrittsstellen der Sickerschmelze an senkrechter Fläche.

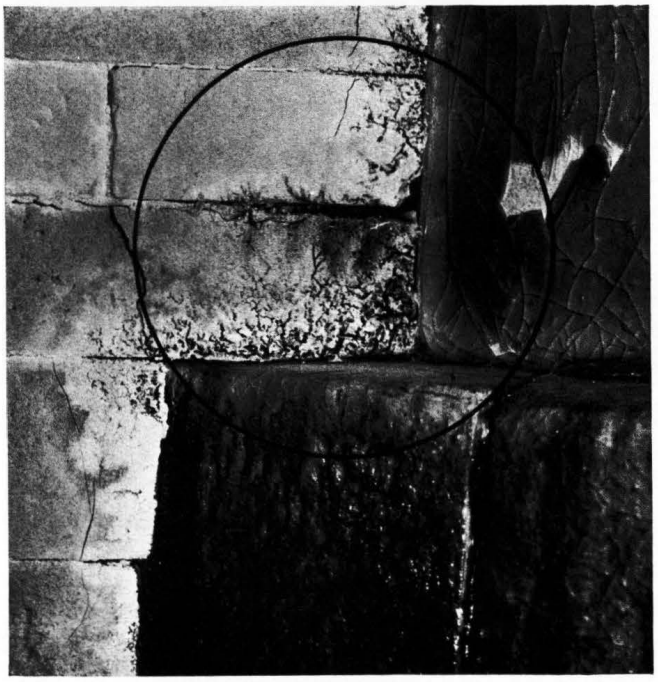
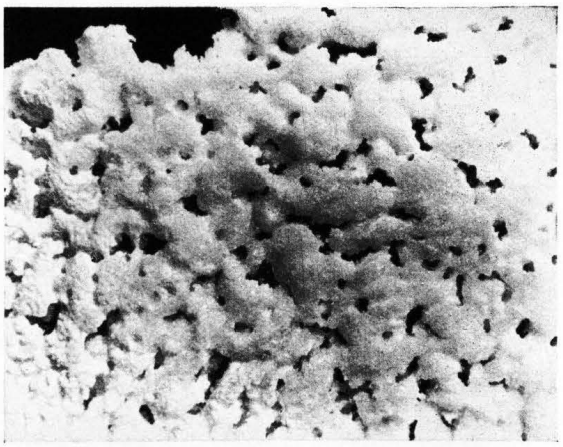


Bild 1. Beginnende Zerstörung von Silika durch Nachbarschaft glasierter Schamotte (aus einer Flaschenwanne).

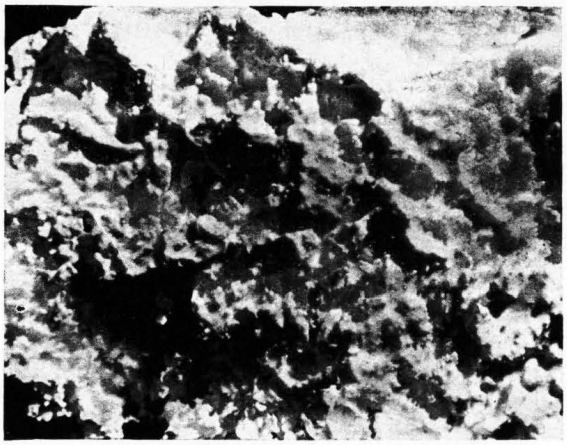
[1]) H. Jebsen-Marwedel: „Glastechnische Fabrikationsfehler" (Berlin 1936, Verlag J. Springer), Ziffer 89 und 90; dort weiteres Schrifttum sowie Bildunterlagen. — Aus diesem Buche sind die Bilder 1 bis 4 der vorliegenden Abhandlung entnommen; die Druckstöcke stellte der Verlag freundlicherweise zur Verfügung.

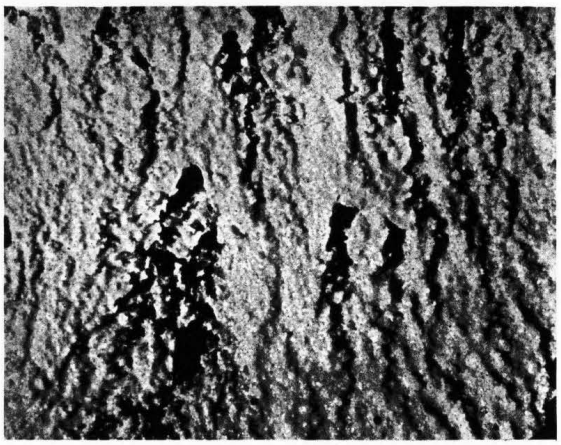
2a



2b

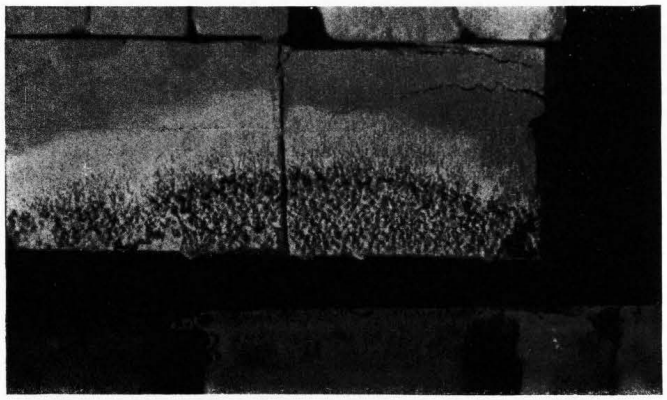
2c



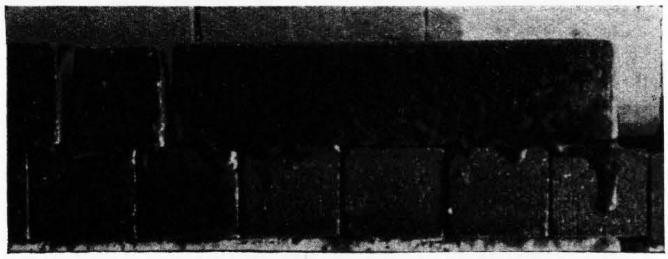


2d

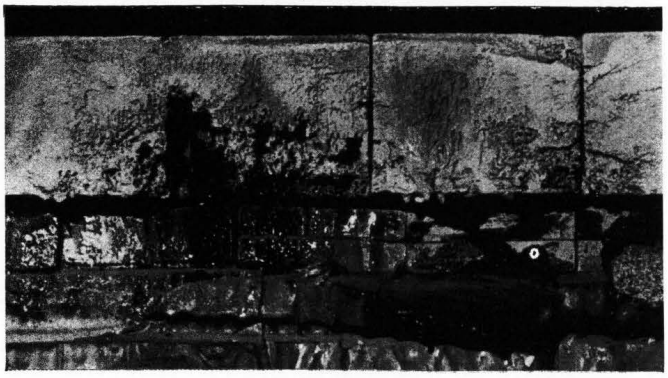
Bild 2. a bis c: Verschiedene Stufen fortschreitender Zerstörung von Silika durch Verschlackung.
d: Lochbildungen durch Aussickern von Schlacke an senkrechten Flächen.
Analyse: siehe I in Tafel 1.



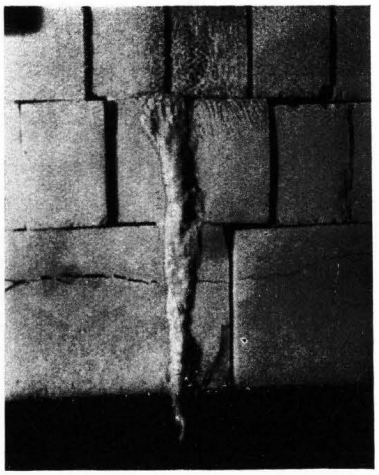
3a



3b



3c



3d

Bild 3 a bis d: Oertliche Zerstörungen des Baumaterials durch verschlackend wirkende Reaktionsfolgen unter nachbarlichen Steinen.

a) Durch Kontakt mit basischeren Schlußsteinen beschädigte Silika.
b) Verschlackung einer Schamotte durch Kontakt mit Silika.
c) Völlige Aushöhlung von Silika-Steinen vor einem Brennermaul durch die (auf den Beschauer zu) von hinten austretende Flugstaubschlacke.
d) Aus Fugen des Oberbaus austretende Schlacken-Kaskade (Mörtel?).

Bild 4. Eisen(oxydul- und -sulfid)haltige Schlacke frißt sich durch einen feuerfesten Stein.

Die Feststellung dieses Vorganges genügt nicht zu seiner Aufklärung. Aber auf Grund einer Sammlung derartiger Erscheinungen lassen sich wenigstens Zusammenhänge andeuten. Damit soll die Aufmerksamkeit auf einige Fragen gelenkt werden, die allgemeineres Interesse für das Ofenbaufach beanspruchen dürfen.

In Bild 3 wird eine Reihe von Fällen gezeigt, aus denen deutlich eine örtlich vorgeschrittene Korrosion, z. T. begleitet von Erweichungserscheinungen, hervorgeht. Ausnahmslos treten diese Vorgänge dort auf, wo verschiedene Baustoffe zusammenstoßen, oder wo ihre Lösungsbestandteile durch die der Schwerkraft folgenden, durch Kriechen sich ausbreitenden, aus Flugstaub gebildeten, glasähnlichen Schmelzflüsse miteinander in Berührung gebracht werden.

Die Zerstörung ist dabei so weitgehend und örtlich so scharf begrenzt, daß u. U. die Außenfläche unbeschädigt erscheint, während das Innere des Mauerwerks bereits zerstört ist. Bekannt ist in dieser Beziehung namentlich die einschmelzende Wirkung eisenhaltiger Schlacke, wie sie durch Zugänglichkeit oder Bloßlegung

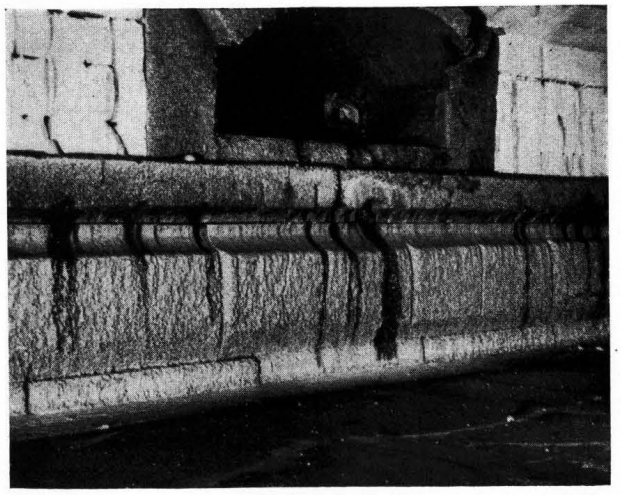


Bild 5. Abwärts kriechende Kaskaden von Schlacke aus dem Oberbau dringen durch die unteren Steine hindurch in die Glasschmelze. (Im Bilde: Glasstand abgelassen.)

von eisernen Konstruktionsteilen des Ofens für Oxyd-, Sulfid- oder Silikatbildungen entsteht (Bild 4). In dem System SiO_2-FeO und SiO_2-Fe_2O_3[2]) tritt die Verbindung 2 FeO-SiO_2 (Fayalit) als außerordentlich leicht schmelzbar und dünnflüssig in Erscheinung. Auf sie dürfte wohl der größte Teil von Zerstörungen im Ofenbaumaterial, an denen Eisen beteiligt ist, zurückzuführen sein. Auch H. Salmang[3]) betont, daß die Korrosionskraft des Eisenoxyduls an der Spitze aller Oxyde steht, die das normale keramische Material angreifen. Darüber hinaus wurde die Erniedrigung der Schmelztemperaturen im System SiO_2 - Fe_2O_3 - FeO durch Zusätze von Al_2O_3 schon mehrfach im Hinblick auf seine ofenbautechnische Bedeutung für die Eisen erzeugende Industrie hervorgehoben[2]). — Leider besteht heute noch keine Möglichkeit, die unzureichend erforschten Phasenverhältnisse unter den beteiligten Stoffen SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-CaO mit der gleichen Sicherheit beurteilen zu können. — Wichtig erscheint, daß H. Salmang[3]) dem CaO eine noch stärkere Korrosionskraft zuschreibt als dem Na_2O.

Die Frage nach dem Verbleib der sich bildenden Schlacke kennt leider nur eine Antwort: sie wandert in die sonst kostbar behütete Glasschmelze. Bilder aus abgelassenen Wannen legen Zeugnis ab für die Fülle und für die oft genug heimtückische Art der Schlackenbildung und ihre Einverleibung in die Schmelze.

In dem in Bild 5 — wohl dem eindringlichsten Bild, welches gezeigt werden kann — dargestellten Fall haben sich, wahrscheinlich durch die Einwirkung eines weniger geeigneten Mörtels, Schlackenflüsse gebildet und sich auch schon in das eigentlich mit Glas gefüllte Becken ergossen. Ihr Ursprung liegt ganz offensichtlich außerhalb der Schmelze, wie die Wulstbildungen an der Silika-Mauer zeigen. Das Heimtückische dieser Schlackenbildungen besteht darin, die oberen Schutzsteine unter Wahrung ihrer Fassade durchbrochen zu haben und erst unmittelbar oberhalb des Glasspiegels in die Schmelze eingetreten zu sein, — ein Vorgang, der während des Betriebes dem Auge entzogen ist, aber eine gefährliche und bisher niemals erwähnte Quelle von Schlierenbildungen darstellt, deren unvermutete Herkunft meterhoch über der Schmelze zu suchen ist. — In Bild 6 ist es ein einzelner Stein, dessen aushilfsweise Verwendung an ungeeigneter Stelle in ähnlicher Weise zur Quelle von Störungen wird. In diesem Falle ließ sich nachweisen, daß er viel Sulfat enthielt, welches quellend und einschmelzend gewirkt hatte. Dieses Sulfat muß der Stein schon als „Kondensat"[4]) aus der Ofen-

[2]) Vgl. W. Eitel: „Physikalische Chemie der Silikate" (Leipzig 1926, Verlag L. Voß), S. 311 und 501.

[3]) H. Salmang: „Die pyrochemische Reihe der Oxyde". — Angew. Chemie, Bd. 44, Jg. 1931, S. 908 bis 912.

[4]) Vgl. Fußnote [1]), Ziffer 91.

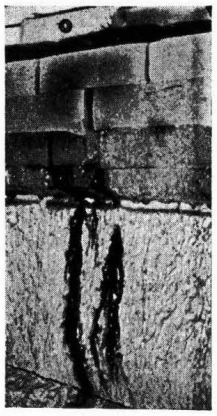


Bild 6.
Einzelner Stein des Oberbaus (Kreis) verursacht Schlackenbildung hinter der Innenfassade des Oberbaus, die zuletzt in die Schmelze eintritt.

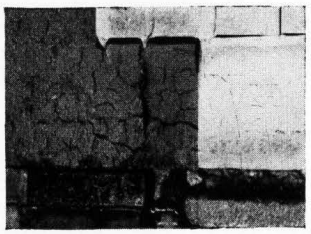
atmosphäre aufgenommen haben, als er früher einmal an anderer Stelle unterhalb von 1250° im Ofen Verwendung gefunden hatte.

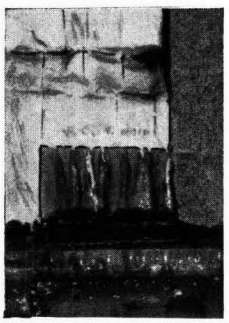
Bild 7 zeigt, wie ein in anderes Material eingeordneter, viel Tonerde enthaltender Stein zur Folge hat, daß fremdes Material das Opfer einer Verschlackung wird. Es wäre ungerecht, hier von mangelhaften Steinqualitäten zu sprechen, wenn in Wirklichkeit nur die Anordnung, d. h. eine unbefangene und von besten Absichten geleitete Verwendung an sich ausgezeichneter Steine in Berührung miteinander, den Vorgang auslöste. Gerade die mehrfache Anwendung besonders feuerfester und oft viel Tonerde enthaltender Steine als Abschlußkörper der Schamottestein-Lagen gegen den sauren Gewölbeaufbau hat zu gegenseitigen Einschmelzerscheinungen geführt, die betriebliche Störungen zur Folge hatten. Es ist Sache der Glashütte, derartige Vorfälle unter Mitwirkung eines Chemikers mit dem Hersteller feuerfester Steine aufzuklären, der diese Erfahrungen selbst nicht machen kann.

Wie weitgehend die Anordnung bestimmter Steine (nicht die Verwendung als solche) ihr Verhalten beeinflussen kann, läßt sich

Bild 7. Einzelner stützender Stein im Seitenteil eines Brenners wird durch die Nachbarschaft verschlackt, verliert seine Festigkeit und läßt den Aufbau sinken.

a





b

Bild 8. Anordnung von Silika über Sillimanit = harmlose Reaktionsfolge.

gerade am Beispiel Sillimanit/Silika sehr schön belegen*): Ein Aufbau von Silika über Sillimanit führt erfahrungsgemäß zwar gelegentlich zu geringen Fugenerweiterungen, die aber meist harmloser Art sind und gegenüber der hohen Feuerfestigkeit des Sillimanits meist nicht ins Gewicht fallen (Bild 8). Trotzdem vermag eine silikareiche Schlacke beim Abtropfen regelrechte Ausschnitte in Sillimanit hineinzufressen (Bild 9), was sich aber bei geeigneter Anordnung ausschalten läßt. Immerhin erscheint es aus diesem Grunde ofenbautechnisch unangebracht, eine Schamotte, erst recht eine hochtonerdehaltige, jemals als tragende Unterlage für einen beliebigen Aufbau aus Silika zu verwenden, wie es gelegentlich geschieht. — Dagegen führt die Anordnung von Sillimanit über Silika fast regelmäßig zu weitgehenden Störungen (Bild 10), in Form von Ausspülungen, Unterhöhlungen usw. Im Falle der versehentlichen Verwendung eines Sillimanit-Mörtels zur Vermauerung von Silika wurde sogar die gesamte Umgebung eingeschmolzen (Bild 11); das führte beträchtlichen Schaden an einem Brennermaul herbei, dessen baulicher Zustand dadurch bedroht war. (Als Abhilfe gegen Verwechslung von Mörteln erscheint ihre Einfärbung zweckmäßig.)

Der Unterschied beider Anordnungen und damit der grundsätzliche Vorgang läßt sich an einem Dreistoff-Diagramm SiO_2-Al_2O_3-$R_{(2)}O$ (Bild 12) verfolgen, dessen zwei Seiten von den hauptbeteiligten Stoffen Al_2O_3 und SiO_2 eingenommen werden. Wenn man sich jetzt der Uebersicht halber die Freiheit erlaubt und die übrigen in Glas (Flugstaub) bzw. feuerfestem Material vorkommenden Oxyde als „Flußmittel"

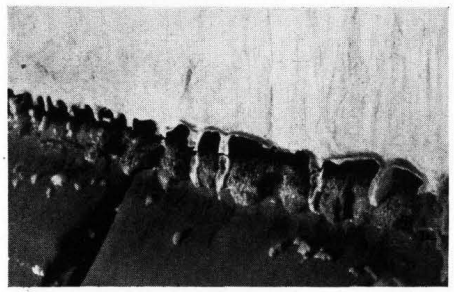


Bild 9.
Von Silika abtriefende Flugstaub-Schlacke zerstört Sillimanit.

*) Eine auszugsweise Darstellung dieser „örtlichen Verschlackungsreaktionen unter Ofenbaustoffen" erfolgte in „Feuerungstechnik", **25** (1937), H. 3, S. 78—79.

Bild 10. Anordnung von Sillimanit über Silika führt durch kritische Reaktionsfolge zu Verschlackungsreaktionen im Sinne von Bild 12. Beträchtliche bauliche Zerstörung.

unter dem Zeichen $R_{(2)}O$ zusammenfaßt, so läßt sich auf der dritten Seite des Diagramms der Gehalt an den übrigen Stoffen (vorzugsweise Alkali) ablesen. — Außer verschiedenen Glaspunkten wurden die Zusammensetzungen einer normalen Silika, einer Schamotte und eines Sillimanits eingetragen. Soll jetzt verfolgt werden, welcher Reaktionsverlauf zu erwarten ist, wenn der Gemengestaub im Innern des Ofens mit dem Baumaterial reagiert, so müssen diejenigen Wege verfolgt werden, die einer Mischung von Glas mit den betreffenden Baustoffen entsprechen.

Es lassen sich jetzt zwei Fälle ins Auge fassen: Im ersten Falle habe sich die Glasur im Innern des Ofens auf Silika mit Kieselsäure angereichert bis zu den Punkten o o o o o. Der Schwerkraft folgend, gelangt sie weiter unten auf die Unterlage Sillimanit. Die Zusammensetzung der Reaktionsteilnehmer verschiebt sich in diesem Augenblick auf den Sillimanitpunkt hin, entsprechend dem gestrichelten Reaktionsweg im Diagramm. Das von Rice[5]) angegebene Eutektikum bei 5,33% Al_2O_3, 17,55% Na_2O und 77,12% SiO_2 (800°) kann also durch eine geringe Zunahme des SiO_2-Gehaltes „umgangen" werden. Umgekehrt, wenn die Glasur zuerst Lösungsbestandteile des Sillimanits aufnimmt bis zu den Punkten • • • • • und dann erst Gelegenheit hätte, Silika anzugreifen, so würde von den Reaktionsteilnehmern der strichpunktierte Weg beschritten.

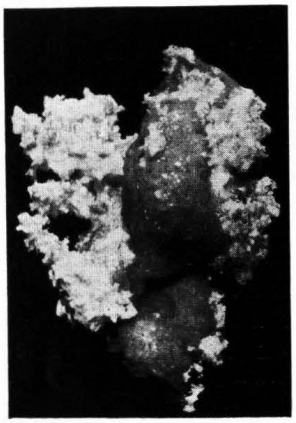


Bild 11. Versehentlich zur Vermauerung von Silika verwendeter, sich durch intensiv rosa-lila Färbung verratender, tonerdereicher Mörtel zerstörte das gesamte Gefüge der Nachbarschaft. Die aus der Reaktion entstehende Schlacke „läuft aus" und schmilzt weitere Teile ein. Analyse: siehe D in Tafel 1.

[5]) B. A. Rice: „Deformation studies of silicates and aluminum silicates of the alkalies". J. Amer. ceram. Soc., **6** (1923), S. 525—547.

Man erkennt also, daß völlig verschiedene Gebiete des Dreistoff-Systems durchlaufen werden, je nachdem ob Silika über Sillimanit oder Sillimanit über Silika angeordnet wird. Da mehrere Beobachtungen darauf hindeuten, daß sich ein von Eutektiken durchsetztes Gebiet in der schraffierten Gegend des Bildes 12 ausbreitet, muß der Fall 1 sich als allein zu verantwortende Bauweise darstellen gegenüber Fall 2, bei dem das eutektische Gebiet in der gegebenen Reaktionsfolge nicht mehr umgangen werden kann, Einschmelzerscheinungen unter den gegebenen Temperaturverhältnissen also unvermeidlich sind.

Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, welche Zusammensetzungen in Ofenbauteilen gefunden wurden, denen nach ihrer äußeren Beschaffenheit anzusehen war, daß sie aus den geschilderten Gründen erweicht waren, wurden die in Tafel 1 aufgeführten Analysen angefertigt.

Die Tafel zeigt, daß die Zusammensetzung dieser verschlackten Bestandteile sich gegenseitig annähert, zum Teil weil sie ja aus gegenseitiger Beeinflussung hervorgegangen sind. Auffallend ist der geringe Gehalt an Flußmitteln ($Na_2O + CaO + MgO$ = 5 bis 10%), dem eine

Tafel 1. Zusammensetzungen von erweichten Ofenbauteilen.

Unterlage aus:	Probe†)	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	Na_2O*)	SO_3*)
Sillimanit	A	62.86	28.60	4.68	—	3.86	—
	B	60.48	30.37	Spur	—	9.15	—
	C	53.58	39.94	2.10	Spur	4.38	+
	D	58.08	34.28	1.08	—	6.56	—
Schamotte	E	68.46	21.08	1.80	0.48	7.60	0.58
	F	74.82	17.40	2.18	0.50	4.34	0.76
	G a)	66.53	26.96	2.02	—	4.49	+
	b)	71.40	23.61	Spur	Spur	5.29	+
	H	64.28	25.94	1.08	Spur	8.70	—
Silika	I	90.08	1.70	5.64	Spur	2.58	—
	K	81.51	2.45	9.83	1.55	4.66	—
	L	85.38	1.92	5.68	—	7.02	—
	M	84.32	3.60	10.00	—	2.08	—

*) Die Na_2O-Werte sind meist aus der Differenz auf 100 errechnet. Sofern der SO_3-Nachweis stark positiv ausfiel, ist dessen Wert darin enthalten.

†) Bedeutung der Probenbezeichnungen:

A Sillimanit-Schlackenansatz (rosabräunlich, unterhalb von Silika); Grenzschicht.
B Stalaktit an einer Sillimanit-Schale der Spülkante.
C Tropfenbildung an einem Sillimanitblock (fast völlige Verglasung).
D Sillimanit-Mörtel zwischen Silika [Bild 11].
E Schlackiger Tropfen einer Schamotte von rd. 28% Al_2O_3.
F Schlackiger Tropfen einer Schamotte von rd. 23% Al_2O_3.
G Schwammig aufgetriebene Schamotte.
H Schlackenglasur einer Schamotte.
I bis L Verschiedenen Stellen des Oberbaus entnommen, die deutliche Erweichungserscheinungen von Silika zeigten.
M Verglaster Rückstand (Gerüst).

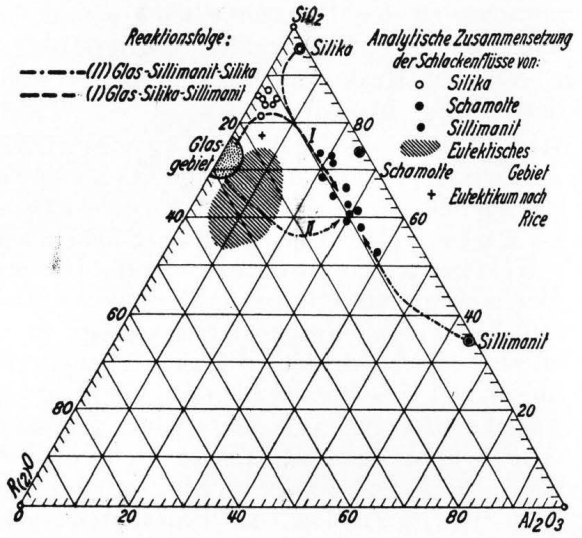


Bild 12. Eintragung der zu den gefundenen Schlackenanalysen (vgl. Tafel 1) führenden ungefähren Reaktionswege in das Mehrstoffdiagramm $R_{(2)}O - Al_2O_3 - SiO_2$.

so entscheidende Rolle zufällt. Er ist niedriger, als sich aus den Reaktionswegen im ternären Diagramm Bild 12 ergibt. Dies hat zwei Gründe: 1. In den seltensten Fällen ist die eigentliche Schlacke von dem mitgerissenen Gerüst des Steines gut genug zu trennen. 2. Der alkalireichere Teil der Schmelzflüsse ist ja bereits ausgesickert und hinterläßt eine an Steinsubstanz angereicherte, von Kristallkörpern (Nephelin, Korund oder Mullit) durchsetzte Masse. Ihre Erweichung ist nach angestellten Versuchen bei 1200° schon so weit vorgeschritten, daß von einer Fließbarkeit gesprochen werden kann.

Man sieht, es gibt chemische Gesichtspunkte für die bauliche Anordnung von feuerfestem Material, die nicht das geringste mit denjenigen Eigenschaften (Druckfestigkeit, Temperaturbeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion) zu tun haben, nach welchen es zur Verwendung im Glasofen ausgewählt wurde und auch geeignet erscheint. Die Anordnung der Steine im Ofenbau unterliegt chemischen Gesichtspunkten, die wir erst kennenzulernen beginnen. Es ist systematische Forschungsarbeit erforderlich, um das Verhalten feuerfester Baustoffe unter den Betriebsbedingungen eines Glasofens wirklich zu durchschauen.

Auch auf den allgemeinen Schmelzofenbau ist das Grundsätzliche der Betrachtungen anwendbar: Sobald die Phasengleichgewichte nun unter den beteiligten Stoffen bekannt sind, besteht keine Schwierigkeit mehr, durch Analyse der praktisch auftretenden Schlackenflüsse Anhaltspunkte darüber zu gewinnen:

welcher Reaktionsfolge sie entsprungen sind,

auf welchen Bereich phasentheoretischer Gleichgewichte sie entfallen,

welches ofenbau- und betriebstechnische Verhalten also von ihnen zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

1. Es finden oft örtliche Zurstörungserscheinungen unter Ofenbaustoffen statt, wo verschiedene von diesen zusammenstoßen. Sie können den baulichen Zustand des Ofens oder seiner Teile gefährden.

2. Auch in Berührung mit Eisen bilden sich (unter dem oxydierenden bzw. sulfurierenden Einfluß der Ofenatmosphäre) Schlackenflüsse, deren Lösungs- (Einschmelz-) Vermögen beträchtlich ist.

3. Die Flußmittel aus dem Gemengestaub bzw. die Niederschläge aus Alkalidampf leiten die Reaktion ein. — Besonders Mörtel sind empfindlich gegen diese Zusätze.

4. Während das Dreistoffsystem SiO_2 - Fe_2O_3 - FeO Angaben darüber zuläßt, daß und welche niedrig schmelzenden Verbindungen und Eutektika an der Schlackenbildung beteiligt sind, läßt sich dies im Bereich SiO_2 - Al_2O_3 - $R_{(2)}O$ bis jetzt erst andeuten.

5. Die sich im Ofeninnern bildende Glasur folgt der Schwerkraft abwärts. Der Verlauf ihrer Anreicherung an Lösungsbestandteilen bzw. der Ausscheidung von Kristallphasen hängt von der „Reaktionsfolge" ab, der sie entsprungen ist.

6. Die Reaktionsfolge der sich bildenden Schlacke wird bedingt durch die bauliche Anordnung der verschiedenartigen Stoffe an den Uebergangsstellen. — Dies tritt im Fall Sillimanit/Silika besonders deutlich hervor.

7. Auf Grund analytischer Untersuchungen läßt sich die Verschiedenheit der Reaktionswege in einem Dreistoffdiagramm grundsätzlich festlegen. Daraus leitet sich die Abhängigkeit der Eignung von Baustoffen (insbesondere ihre Standfestigkeit) unter anderem von ihrer gegenseitigen Anordnung ab. Diese ergibt ein Verhalten ,über welches keines der üblichen Prüfverfahren Aufschluß geben kann. Anordnungen, bei denen verschiedene Ofenbaustoffe sich tragend beanspruchen, erscheinen daher unangebracht.

8. Die sich im Oberofen bildende Schlacke wandert abwärts und gelangt als schlierenbildender Fremdkörper in die Glasschmelze.

9. Jede Einordnung von Tonerde (insbesondere viel Al_2O_3) enthaltenden Steinen in den aus Silika bestehenden Oberbau eines Glasschmelzofens unterliegt vorstehenden Gesichtspunkten, weil grundsätzlich erhöhte Verschlackungsgefahr besteht und damit die Möglichkeit des Auftretens von Fabrikationsfehlern.

Teil II „Einfluß der Oberflächenspannung des Schlackenglases aus feuerfestem Material auf seine Knoten- und Schlierenbildung" folgt in Heft 5! (11 297a)