

DK 666.762:546.763-31:620.193.43:666.11-404.2

Verhalten von chromoxidhaltigen feuerfesten Materialien in Kontakt mit verschiedenen Gläsern

Von Pierre Jeanvoine, Maurice Gardiol, Le Pontet (Frankreich)

(Vortrag auf der 51. Glastechnischen Tagung am 25. Mai 1977 in Bad Nauheim)

(Mitteilung der Société Européenne des Produits Réfractaires, Le Pontet (Frankreich))

(Eingegangen am 10. Juni 1977)

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten eines neuen chromoxidhaltigen schmelzgegossenen Steins ER 216 in Kontakt mit verschiedenen industriellen Gläsern untersucht. Dieses Material zeigt sich den bisher verwendeten Korund-Zirkonoxidsteinen überlegen.

Außerdem wird das Verhalten verschiedener chromoxid-

haltiger feuerfester Materialien gegenüber synthetischen Gläsern der Basizität 0,5 und 1 getestet. Es wird gezeigt, daß die Korrosionsbeständigkeit durch Erhöhung des Chromoxidgehaltes verbessert werden kann. Daneben spielt aber das Herstellungsverfahren auch eine wesentliche Rolle.

Behaviour of refractory materials containing chrome oxide in contact with different glasses

The behaviour of a new fusion cast block containing chrome oxide (ER 216) has been investigated in contact with various commercial glasses. This material proved to be better than previously used corundum-zirconia blocks.

The behaviour of various refractory materials containing

chrome oxide was investigated in synthesized glasses of basicity 0,5 to 1,0. It was shown that corrosion resistance can be improved by increasing the chrome oxide content. In addition the method of fabrication also plays a very important role.

Comportement des matériaux réfractaires à base d'oxyde de chrome au contact de différents verres

Le présent travail étudie le comportement du nouveau réfractaire électrofondu à l'oxyde de chrome ER 216 au contact de différents verres industriels. Ce réfractaire se montre supérieur aux réfractaires de zircone-corindon utilisés jusqu'ici.

On compare ensuite le comportement de différents

réfractaires à l'oxyde de chrome au contact de verres de synthèse de basicité 0,5 et 1. On montre que la résistance à la corrosion peut être améliorée en augmentant la teneur en oxyde de chrome. Le procédé de fabrication joue toutefois également un rôle essentiel.

Anläßlich des 8. Internationalen Glaskongresses 1968 in London wurde über Laborversuche zur Beurteilung feuerfester Steine in Kontakt mit Glas berichtet [1]. Es handelte sich um Methoden zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit und der Bildung von Glasfehlern. Die Untersuchungen wurden an schmelzgegossenen Korund-Zirkonoxid- und tonerdehaltigen Steinen in Kontakt mit den wichtigsten industriellen Gläsern durchgeführt. Auf Grund dieser Untersuchungen konnte eine Einordnung der Gläser nach ihrer Aggressivität erfolgen, aus der hervorging, daß die Korrosion der untersuchten feuerfesten Steine im allgemeinen größer wurde, wenn der Anteil der Erdalkalien gegenüber den Alkalien im Glas zunahm. So ist z. B. bei nahezu gleicher Temperatur das Textilfaserglas (E-Glas) mit 17% CaO und das Glas für Mineralwolle mit 29% CaO gegenüber ER 1681, ER 1711 oder JARGAL M aggressiver als das Kalk-Natronglas. Bis heute haben sich die Methoden zur Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit von schmelzgegossenen Steinen im großen und ganzen nicht verändert. Es wurden einige Anpassungen vorgenommen, die daraus resultieren, daß sich der Charakter der neuen zu testenden Materialien geändert hat und daß ihre Halt-

barkeit wesentlich größer als die der traditionellen Produkte ist. Im folgenden sollen die Eigenschaften dieser Materialien erläutert und die Gründe aufgeführt werden, die zu ihrer Entwicklung führten.

1. Entwicklungstendenzen in der Glasindustrie

In den letzten zehn Jahren hat die Glasindustrie eine Reihe von Verbesserungen und Veränderungen vorgenommen, die die Haltbarkeit der feuerfesten Materialien stark beeinflussen:

a) die Produktivität der konventionellen Glasschmelzöfen wurde wesentlich erhöht, indem die spezifische Leistung gesteigert wurde. Diese liegt bei Wannen zur Herstellung von Hohlglas und Isolierfaserglas heute zwischen 2,5 und 3 t/m²d. Gleichzeitig wurden die elektrische Zusatzbeheizung und die vollelektrische Schmelze weiterentwickelt.

b) Neue Gläser und neue Verfahren zur Faserherstellung wurden entwickelt. Damit sollen Kosten für Rohstoffe und Energie eingespart werden. Die neuen Gläser sind reich an Erdalkalien und Eisenoxid.

Die Feuerfestausrüstung unterliegt heute veränderten und strengeren Bedingungen. Durchlaß, Spiegellinie,

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten schmelzgegossenen Steine

Chemische Zusammensetzung (in Gew.-%):				Mineralogische Zusammensetzung (in %):					
	ER 1681	ER 1711	ER 216	C 104		ER 1681	ER 1711	ER 216	C 104
Cr ₂ O ₃			28,0	20,3	Periklas				56
MgO				56,0	Korund	47,0	42,0		
ZrO ₂	32,50	40,8	28,0		Chromkorund			52,5	
Al ₂ O ₃	50,55	45,9	28,3	7,2	Baddeleyit	32,0	42,0	27,5	
SiO ₂	15,70	12,3	14,5	2,4	Spinell				37
Na ₂ O	1,10	0,8	1,1		Glasphase silicathaltige	21,0	16,0	20,0	
TiO ₂	0,07	0,08	0,05	0,4	Phase metallhaltige				6
FeO				12,4	Phase				
Fe ₂ O ₃	0,08	0,08	0,05		metallhaltige Phase				1
CaO				1,3					

Ecken des Einlegevorbaus und Brennerbereiche sind nach wie vor häufig Schwachstellen. Hinzugekommen sind Boden, gewisse Wandbereiche des Schmelzbeckens und des Oberbaus und die Kammern. Bisher war es nur in einigen Fällen möglich, durch konstruktive Maßnahmen Abhilfe zu schaffen. Es schien daher unerlässlich, zur Verstärkung von Schwachstellen und zur Verlängerung der Ofenreisen neue Materialien zu entwickeln.

2. Die feuerfesten Materialien

Es hat keinen Sinn, bei den Zirkonoxid-Korundsteinen den Gehalt an Zirkonoxid über etwa 40% zu erhöhen, weil die Korrosionsbeständigkeit darüber nur noch langsam, die Produktionskosten aber schnell zunehmen. Im Labor durchgeführte Versuche ergaben, daß eine wesentliche Verbesserung nur durch Verwendung von Chromoxid erzielt werden kann. Allerdings brachte auch die Einführung von Chromoxid beim elektrischen Schmelzprozeß eine Reihe von Problemen. Obwohl diese überwunden werden konnten, gibt es immer noch Zusammensetzungen, die besser auf dem klassischen Weg der Sinterung hergestellt werden können. Aus diesem Grunde befinden sich unter den getesteten Produkten, die Chromoxid enthalten, schmelzgegossene und keramisch gebundene Steine.

Wie die in London vorgetragenen Ergebnisse der Korrosionsversuche vermuten ließen, sind die neuen Gläser für Isolierfasern sehr aggressiv. Bei der Entwicklung geeigneter feuerfester Steine konnte auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, die außerhalb der Glasindustrie gemacht wurden. Die neuen Gläser haben einen hohen Gehalt an Erdalkalien und sehr oft auch an Eisenoxid. Sie sind gewissen Schlacken der Stahlindustrie sehr ähnlich. Daher wurden neben den neuen Steinen die für die Stahlindustrie entwickelten basischen Materialien Corhart 104 und Electrex F 50 in die Versuche einbezogen [2].

2.1. Schmelzgegossene Steine

Neben den klassischen schmelzgegossenen K-Z-Steinen ER 1681 und ER 1711, die als Referenz dienten, wurden folgende Materialien, deren chemische und mineralogische Zusammensetzung der Tabelle 1 zu entnehmen ist, untersucht.

ER 216: Es handelt sich um ein Produkt, das von ER 1681 abgeleitet wurde mit dem gleichen günstigen Verhalten im Hinblick auf Steinchen und Blasenbildung. Die Korrosionsbeständigkeit wird im wesentlichen

Tabelle 2. Zusammensetzung der untersuchten keramisch gebundenen Steine

Chemische Zusammensetzung (in Gew.-%):	Chromcor 8	CR 100	Electrex F 50	
Cr ₂ O ₃	7,75	95,0	22,8	
MgO			52,2	
Al ₂ O ₃	92		7,6	
SiO ₂	Spuren	Spuren	2,6	
TiO ₂		4,0	0,4	
FeO	0,10		13,1	
CaO	Spuren	Spuren	1,3	
Mineralogische Zusammensetzung (in %):	Korund und feste Lösung von Chromkorund	Chromoxid	Spinell Periklas silicathaltige Phase	57,0 40,2 2,8

durch die Substitution von Korund durch Chromoxid erhöht. Es bildet sich eine feste Lösung von Chromkorund.

Corhart 104: Hier handelt es sich um einen Periklas-Spinellstein, der schon seit langem in der Stahlindustrie verwendet wird und der vor allem zur Schwachstellenverstärkung in Lichtbogenöfen zur Herstellung von Stahl dient. Ein neues Verfahren ermöglicht es heute, dieses Produkt mit relativ dichter Struktur herzustellen.

S 203 C: Hier handelt es sich um einen Versuchsstein mit etwa 40% Cr₂O₃. Er wurde in die Untersuchung einbezogen, um gewisse Schlußfolgerungen unterstreichen zu können.

2.2. Keramisch gebundene Steine

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung dieser Steine ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Chromcor 8: Es handelt sich um einen reinen Tonerdestein mit 8% Cr₂O₃. Dieses geht mit einem Teil der Tonerde eine feste Lösung ein. Es liegt kein freies Chromoxid im Produkt vor.

CR 100: Dieses Material besteht aus reinem Chromoxid und einem Zusatz von Titanoxid, der für die Sinterung notwendig ist.

Electrex F 50: Dies ist ein keramisch gebundenes Material aus Körnern des schmelzgegossenen Corhart-104-

Steines. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Electrex F 50 und Corhart 104 ist daher sehr ähnlich.

3. Die untersuchten Gläser

Die Zusammensetzung der meisten industriellen Gläser hat sich in den letzten Jahren kaum verändert. Aus wirtschaftlichen Gründen und wegen der Probleme des Umweltschutzes findet man die Tendenz, den Bor- und Fluorgehalt zu verändern. Die Korrosionsversuche wurden jedoch mit den gleichen Gläsern wie 1968 durchgeführt (Tabelle 3). Zusätzlich wurde ein Opalglas mit 4,5% Fluor in die Untersuchungen einbezogen. Das Verhalten dieser Gläser wurde nur gegenüber ER 216 untersucht.

Außerdem schien es interessant, Gläser zu testen, die reich an Erdalkalien und Eisenoxid sind, weil sie im Rahmen der Chemie eine Position zwischen den konventionellen Gläsern mit saurem Charakter und den Schlacken der Stahlindustrie mit basischem Charakter einnehmen. Es handelt sich um halbbasische Schmelzen, die im allgemeinen keine Alkalien enthalten und deren Basizität wie bei Schlacken definiert werden kann:

$$i = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$$

Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß man die Rolle des Eisenoxids bei der Korrosion der feuerfesten Steine durch solche Gläser nicht vernachlässigen darf. Es wurde daher eine erweiterte Basizität eingeführt, die eine gute Einordnung dieser Gläser erlaubt:

$$i' = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} + \frac{\text{FeO}}{100}$$

Die halbbasischen Gläser, die heute industriell zur Herstellung von Fasern verwendet werden, haben nach der erweiterten Definition eine Basizität zwischen 0,5 und 1,0. Im Vergleich dazu würde ein Kalk-Natronglas bei $i = 0,2$ liegen. Es wurde zunächst die Korrosion der verschiedenen feuerfesten Steine durch synthetische Gläser mit der Basizität 0,5 und 1,0 untersucht. Die Zusammensetzung dieser beiden Gläser ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

4. Versuchsergebnisse

Die Korrosionsversuche wurden in einem kleinen Drehofen mit einer Drehgeschwindigkeit von 6 U/min durchgeführt. Die Dauer lag für die halbbasischen Gläser bei 82 h, für die industriellen Gläser zwischen ein und zwei Wochen [3].

4.1. Industrielle Gläser

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Der Bezugsindex für den Korrosionswiderstand ist für ER 1681 mit 100 angenommen worden. Die Versuchstemperaturen sind unterschiedlich und entsprechen den üblichen Schmelztemperaturen der Gläser.

Bei allen industriellen Gläsern, die untersucht wurden, hat ER 216 eine wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit als die Korund-Zirkonoxidsteine ER 1681 und ER 1711. Diese Ergebnisse entsprechen den Erfahrungen, die seit mehreren Jahren beim Einsatz von ER 216 in Glasschmelzöfen gemacht worden sind. Aber

Tabelle 3. Zusammensetzung (in Gew.-%) der untersuchten industriellen Gläser

	Kalk-Natronglas	Borsäurehaltige Gläser		Fluoropalglas
		Neutralglas	Isolierfaserglas	
SiO ₂	71	73	64	72
B ₂ O ₃		10	5	
Al ₂ O ₃	1	6	3	7,5
K ₂ O		0,5	1,2	
Na ₂ O	14	7	14,1	11,6
BaO		3	2,5	
CaO	11	0,5	7,2	2
MgO	3		3	
F ⁻				4,5

Tabelle 4. Zusammensetzung (in Gew.-%) der synthetischen Gläser

	Basizität	
	0,5	1,0
SiO ₂	60	45
Al ₂ O ₃	10	10
CaO	30	45

Tabelle 5. Ergebnisse der Korrosionsversuche an industriellen Gläsern. (Der Korrosionswiderstand von ER 1681 wurde mit 100 angenommen.)

	Kalk-Natronglas	Borsäurehaltige Gläser		Fluoropalglas
		Neutralglas	Isolierfaserglas	
ER 1681	100	100	100	100
ER 1711	130	160	137	150
ER 216	340	400	380	400
Temperatur in °C	1580	1590	1500	1400

nicht nur im Glaskontakt hat dieses Material seine Überlegenheit bewiesen. Das gleiche gilt für den Oberbau, wo gute Erfahrungen mit hochbeanspruchten Bereichen, wie Brennerbänken und Brennernasensteinen, vorliegen.

Die Korrosionsbeständigkeit ist jedoch nicht das einzige Kriterium bei der Auswahl eines Materials. Weitere Versuche, die hier nicht näher erläutert werden, haben ergeben, daß die Tendenz zur Bildung von Glasfehlern bei ER 216 sehr gering ist und derjenigen des ER 1681 entspricht.

Außerdem muß für ER 216 ebenso wie für jedes andere chromoxidhaltige Material die Möglichkeit einer Verfärbung des Glases einkalkuliert werden. Da dieses Material sehr korrosionsbeständig ist, und da es kein Eisenoxid enthält, ist das Risiko einer Verfärbung nur in einigen Fällen gegeben, wie bei extraweißem Glas, sei es transparent oder opal.

Wegen der eben diskutierten zusätzlichen Anforderungen an die feuerfesten Materialien wurden die anderen in dieser Arbeit behandelten Steine nicht für die Ver-

Tabelle 6. Ergebnisse der Korrosionsversuche an Gläsern der Basizität 0,5 und 1,0. (Versuchstemperatur 1550 °C, Versuchsdauer 82 h. Der Korrosionswiderstand von ER 1681 wurde mit 100 angenommen.)

	Basizitätszahl $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	
	0,50	1,0
ER 1681	100	100
ER 216	630	390
C 104	90	460
S 203 C	750	1560
Chromcor 8	120	190
Electrex F 50	40	290
CR 100	> 900	> 2000

suche mit industriellen Gläsern herangezogen. ER 216 hat die besten Eigenschaften unter dem dreifachen Aspekt von Korrosionsbeständigkeit, Tendenz zur Bildung von Glasfehlern und Verfärbung. Bei der Herstellung von Fasern sind die beiden letzten Eigenschaften aber von untergeordneter Bedeutung.

4.2. Halbbasische Gläser

Die Ergebnisse für die beiden synthetischen Gläser sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Hier ist wieder der Korrosionswiderstand für ER 1681 mit 100 angenommen worden.

In Bild 1 ist die Tiefe der Korrosion in der Spiegelinie über die Basizität aufgetragen. Diese Darstellung gibt zahlreiche Hinweise auf das Verhalten von Materialien verschiedener Zusammensetzung und Herstellung:

a) Die Korrosion von ER 1681 nimmt mit zunehmender Basizität stark zu. Die chromoxidhaltigen Steine sind — über den ganzen Bereich gesehen — dem ER 1681 überlegen, mit Ausnahme von Electrex F 50, der diese Überlegenheit nur auf der basischen Seite des Diagramms zeigt.

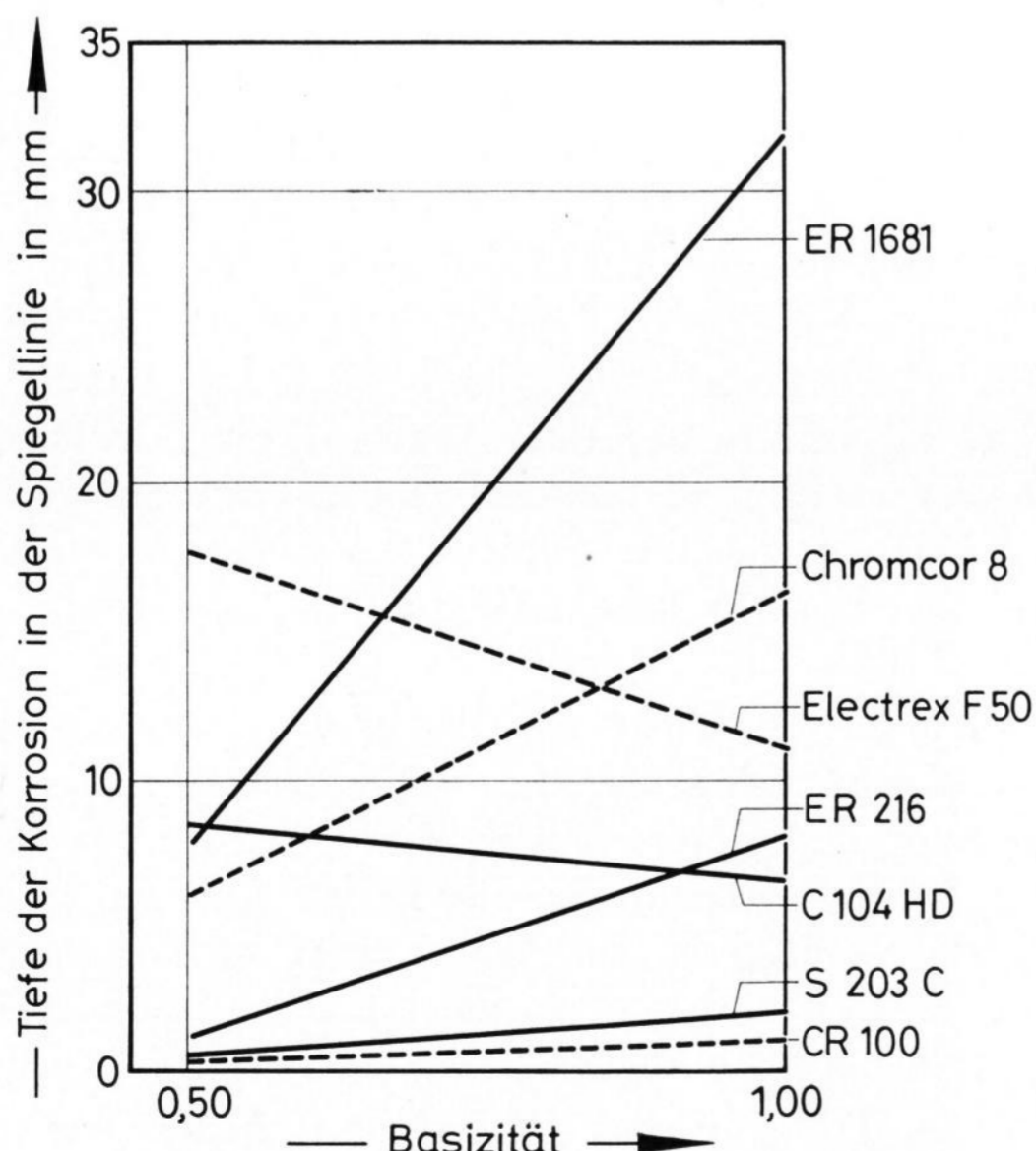


Bild 1. Korrosion verschiedener Steinqualitäten in Abhängigkeit von der Basizität der Gläser bei 1550 °C.

b) Der keramisch gebundene Chromcor 8 ist nur auf der sauren Seite über einen kleinen Bereich besser als der schmelzgegossene Corhart 104.

Der schmelzgegossene Stein ER 216 hat über den gesamten Bereich eine höhere Korrosionsbeständigkeit.

c) Das keramisch gebundene Material Electrex F 50 entspricht im Hinblick auf die chemische und mineralogische Zusammensetzung etwa dem schmelzgegossenen Corhart 104. Der Corhart-104-Stein zeigt aber über den gesamten Bereich einen wesentlich höheren Korrosionswiderstand.

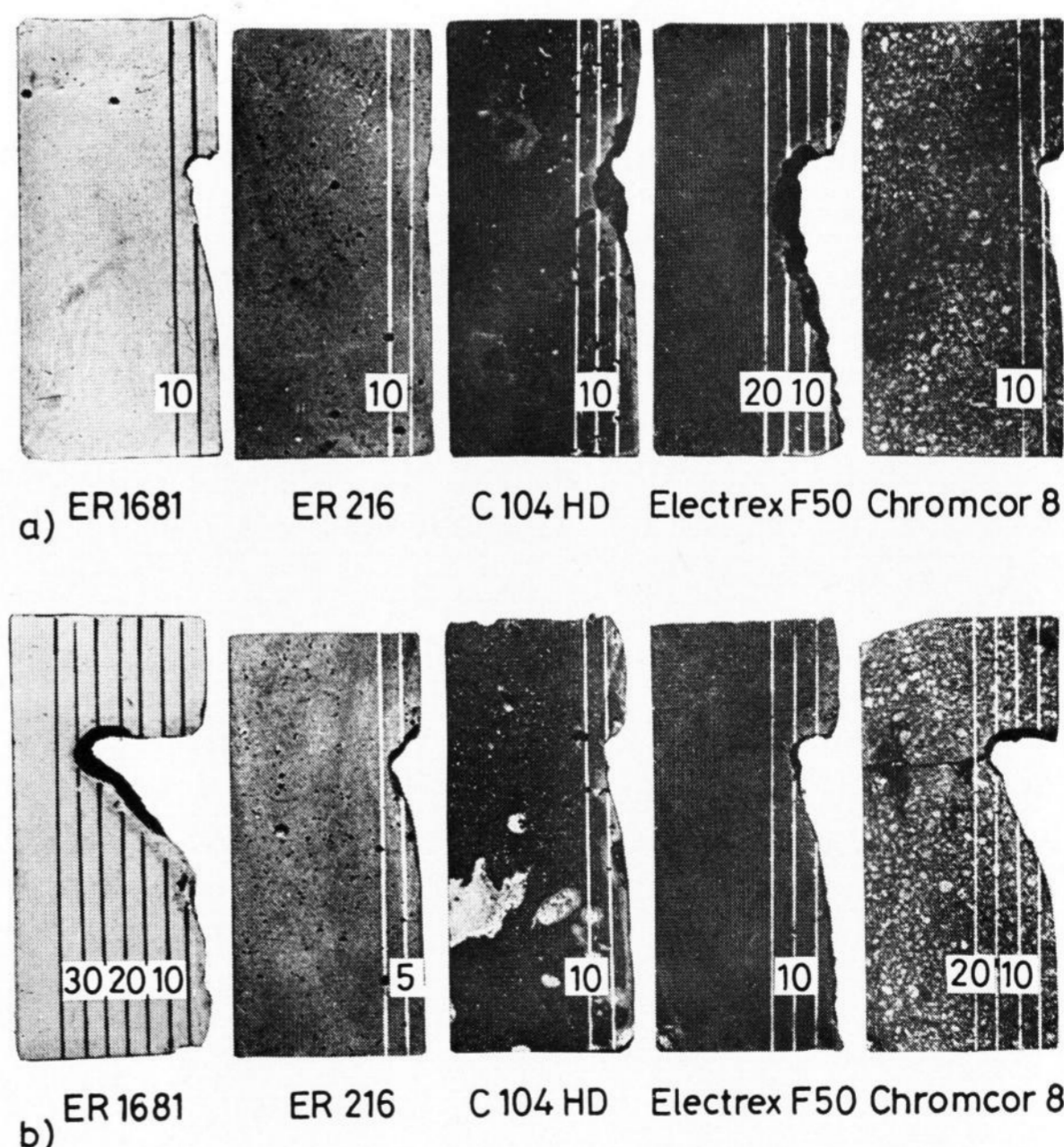
d) Der Versuchsstein S 203 C, der mit 40% Cr₂O₃ gegenüber dem keramisch gebundenen Stein CR 100 mit 95% Cr₂O₃ relativ wenig Chromoxid enthält, hat auch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit.

Es ist interessant festzustellen, daß die Laborergebnisse an synthetischen Gläsern sehr gut mit den Laborergebnissen an industriellen Gläsern der entsprechenden erweiterten Basizität übereinstimmen. Die Substitution des Kalkes durch Magnesium- und Eisenoxid scheint die allgemeinen Ergebnisse, die hier wiedergegeben wurden, nicht zu beeinflussen.

Die Bilder 2a und b zeigen Aufnahmen der Versuchssteine aus dem Drehofen. Ein Vergleich der Bilder vermittelt einen Eindruck, wie stark die Aggressivität des Glases ansteigt, wenn die Basizität von 0,5 auf 1,0 ansteigt.

5. Zusammenfassung

Die heutigen schmelzgegossenen Korund-Zirkonoxidsteine lassen sich durch Erhöhung des Zirkonoxidgehaltes wirtschaftlich nicht mehr verbessern. Durch Zusatz von Chromoxid kann die Korrosionsbeständigkeit wesentlich erhöht werden. Es wurde das Verhalten des Chromkorund-Zirkonoxidsteines ER 216 in Kontakt mit verschiedenen Gläsern untersucht und seine



Bilder 2a und b. Versuchssteine aus dem kleinen Drehofen. Versuchstemperatur: 1550 °C, Versuchsdauer: 82 h; a) Glas mit Basizität 0,5; b) Glas mit Basizität 1,0.

Überlegenheit gegenüber den schmelzgegossenen Korund-Zirkonoxidsteinen gezeigt.

Die Bedeutung von halbbasischen Gläsern, die eine Basizität zwischen 0,5 und 1,0 aufweisen, nimmt bei der Herstellung von Fasern immer mehr zu. Mit Hilfe von synthetischen Gläsern der Basizität 0,5 und 1,0 wurde die Korrosionsbeständigkeit verschiedener chromoxidhaltiger feuerfester Steine diskutiert. Je höher die Basi-

zität des Glases ist, um so mehr sind die chromoxidhaltigen Steine den Korund-Zirkonoxidsteinen überlegen. Außerdem konnte gezeigt werden, daß der Herstellungsprozeß von großer Bedeutung ist.

Die an synthetischen Gläsern gewonnenen Erkenntnisse stimmen gut mit den Ergebnissen überein, die an industriellen Gläsern der gleichen Basizität ermittelt wurden.

6. Literatur

- [1] Recasens, J.; Sevin, A. und Gardiol, M.: Comportement de réfractaires au contact de différents verres, aux températures d'élaboration. *Verres et Réfract.* **23** (1969) S. 19–27. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) R71-0088.]
- [2] Esnault, M.; Bourdon, J.-M. und Müller, P.-P.: Das Verhalten schmelzgegossener basischer Steine in Elektroöfen. *Stahl u. Eisen* **94** (1974) S. 1052–1057.
- [3] Auerbach, A.; Recasens, J. und Krings, A.: Versuche zur Ermittlung des Korrosionsverhaltens von feuerfesten Materialien gegenüber Glas. Vortrag im Fachausschuß II der DGG am 20. 10. 1972 in Frankfurt (Main). [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R0367.]

77R1371