

## HVG-Mitteilung Nr. 2062

Refraktärmetalle für den Einsatz in der Glasindustrie

H. Larcher, Plansee AG, Reutte

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 16.10.2003 in Würzburg

Die Glasherstellung wurde in der langen Geschichte dieses Prozesses immer wieder verbessert, verfeinert und optimiert. Angesichts des heute ständig steigenden Kostendrucks sind weitere Verbesserungen stets an die Schlagworte „Kostenreduzierung“ und „Qualitätssteigerung“ gekoppelt. Der Einsatz von Refraktärmetallen bietet hierbei die Möglichkeit diesen Anforderungen gerecht zu werden. Insbesondere Molybdän bietet sich mit seinen hervorragenden Eigenschaften wie Kriechbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Glasschmelze für eine Verwendung an. Die PLANSEE AG bietet dabei eine weite Auswahl an Produkten für die Glasindustrie an, von denen hier die Wannenbauteile aus Molybdän sowie der Rührer aus Molybdän und ODS-Legierungen behandelt werden soll.

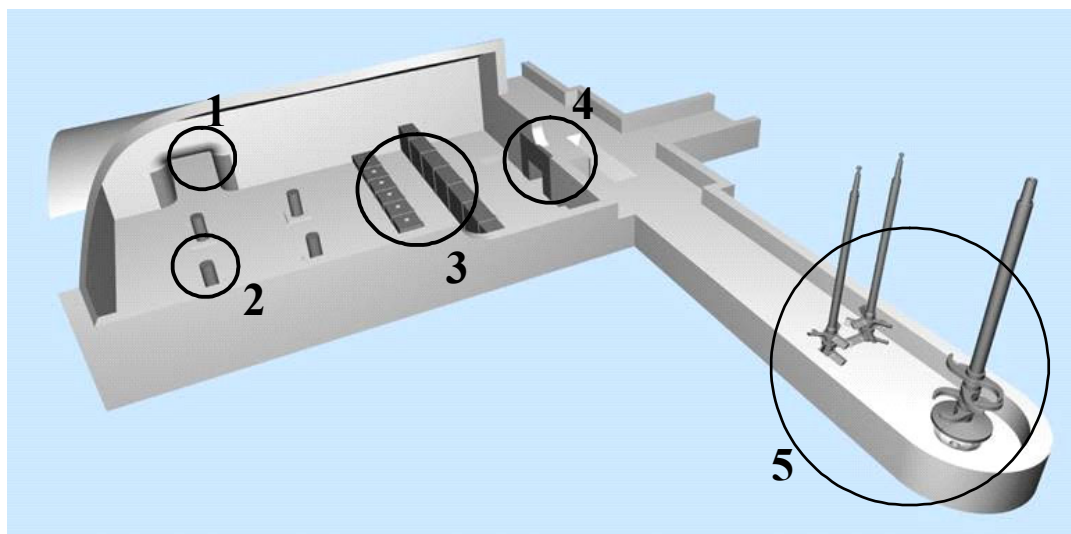


Abb. 1: Plansee Produkte für die Glasindustrie: -2- Glasschmelzelektroden, -1, 3,4 - Wannenbauteile und -5- Rührer.

Die PLANSEE AG stellt auf pulvermetallurgischem Wege Molybdän her. Durch den Einsatz von hochreinem Pulver ist es möglich Molybdän in höchster Qualität und Reinheit zu produzieren, das für den Einsatz in der Glasschmelze durch den geringen Gehalt an Kohlenstoff und Fremdmetallen besonders geeignet ist. Durch das gezielte Einstellen der Kornstruktur kann besonders die Kriechbeständigkeit weiter positiv beeinflusst werden.

Die hervorragende Kriechbeständigkeit (Abb. 2) von Molybdän macht es möglich sowohl Glasschmelzelektroden als auch kompliziertere Bauteile, wie Wanneneinbauten und Rührer, aus dem gut mechanisch bearbeitbaren Werkstoff zu fertigen, ohne signifikante Formveränderung durch Kriechen bei hoher Temperatur befürchten zu müssen. Betrachtet man die Korrosionsbeständigkeit (Abb. 3) des Molybdän gegenüber der Glasschmelze wird deutlich, dass es eine deutlich geringere Korrosionsrate, auch bei hohen Temperaturen, besitzt als andere Metalle und Legierungen und speziell auch im Vergleich zu den verwendeten AZS-Blöcke.

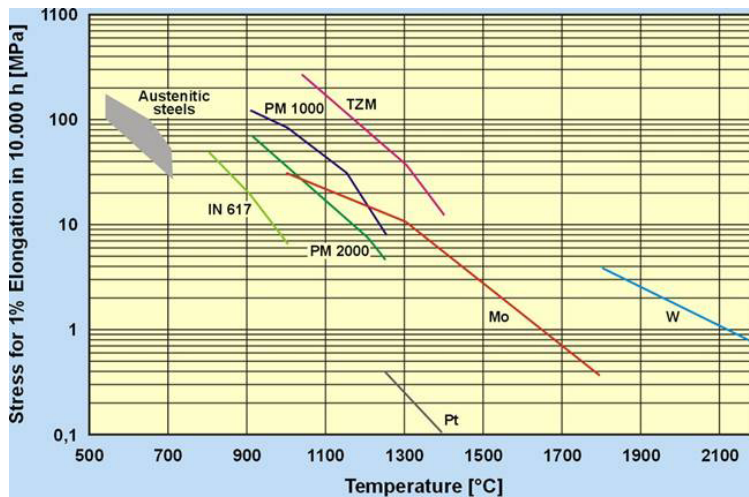


Abb. 2: Kriechbeständigkeit von Molybdän im Vergleich zu anderen Hochtemperaturwerkstoffen.

Diese Werkstoffeigenschaft gepaart mit der sehr guten Kriechbeständigkeit des Molybdäns ermöglichen es, das Mo zum Korrosionsschutz der AZS-Blöcke in der Wanne einzusetzen. Nur Platin besitzt eine bessere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glasschmelzen als Molybdän. Hier sind jedoch durch den deutlich höheren Preis des Platin verbunden mit der deutlich schlechteren Kriechbeständigkeit dem Einsatz in großen und komplexen Bauteilen Grenzen gesetzt.

Ein Schwachpunkt des Molybdäns ist seine schlechte Oxidationsbeständigkeit (Abb. 4) bei Temperaturen über 400°C und somit jene Temperaturen, die bei Anwendungen in der Glaswanne relevant sind. Besonders die Antemperphase eines Ofens ist sehr kritisch, solange sie sich nicht vollständig unter dem Glaslevel befinden. Bei Glasschmelzelektroden war es deshalb stets nötig, die Elektroden mit verschiedensten Maßnahmen abzudecken, um sie zu schützen oder sie unter hohem Aufwand in den heißen Ofen einzubringen. Größere Wannenbauteile waren nicht sicher in den kalten Ofen einzubringen, da sie sich nicht zuverlässig abdecken und somit schützen ließen. Hier hat PLANSEE die SIBOR- Schicht als Oxidationsschutzschicht für Molybdän entwickelt, die während der Aufemperphase des Ofens das Molybdän garantiert gegen Oxidation schützt. Mit dieser APS-Schicht können sowohl Glasschmelzelektroden als auch Bleche in Form von Wannenbauteilen sicher in die kalte Wanne eingebaut und gegen Oxidation geschützt aufgeheizt werden.

Die Verwendung von Wannenbauteilen aus Molybdän ermöglicht es, korrosionskritische Teile der Wanne mit Molybdän abzudecken. Dies sind insbesondere der Bereich des Doghouses (Abb. 1, Punkt 1), die Umgebung der Glasschmelzelektroden (Abb. 1, Punkt 2), der Bereich von Wall und Bubbler (Abb. 1, Punkt 3) sowie der Durchfluss (Abb. 1, Punkt 4). Korrosion an diesen lebensdauer- und funktionskritischen Teilen der Wanne bestimmt maßgeblich die Dauer einer Wannenreise und auch die Glasqualität.

Um Molybdänbleche zum Schutz der AZS-Steine in die Wanne einzubringen gibt es 2 Lösungen: Abb 5 zeigt die Variante der Firma Refel, bei der Molybdän-Profile in die AZS-Blöcke eingegossen werden. Kommt es zur Korrosion der AZS-Blöcke, wird das gegen die Glaskorrosion beständigere Mo freigelegt und, der hier als Beispiel in Abb. 5 und 6 gezeigte, Durchfluss bleibt funktionsfähig und weitestgehend dimensionstreu.

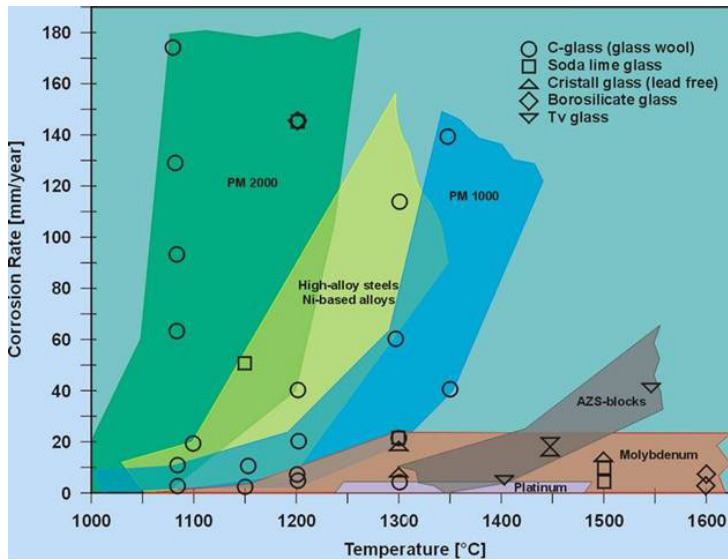


Abb. 3: Korrosionsbeständigkeit von Molybdän gegenüber Glasschmelzen im Vergleich zu anderen Hochtemperaturwerkstoffen.

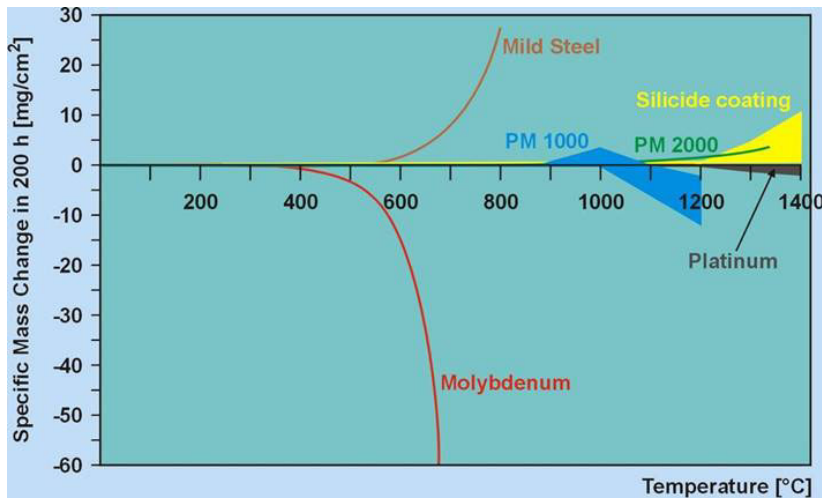


Abb. 4: Oxidationsbeständigkeit von Molybdän.

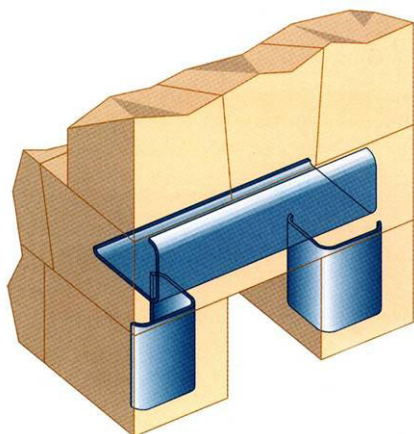


Abb. 5: Schema der Refel- Lösung mit eingegossenem Mo-Profil.



Abb. 6: Blick zu einem korrodierten AZS-Stein.

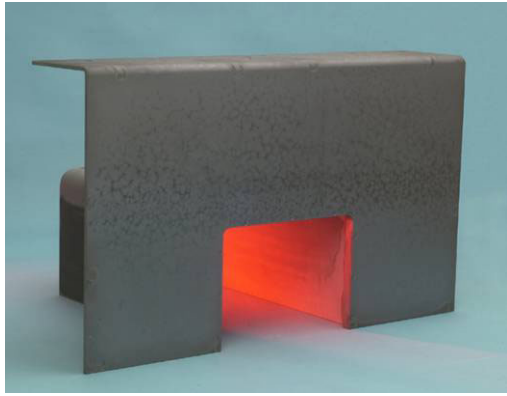


Abb. 7 und 8: Vorder- und Rückansicht eine SIBOR- beschichteten Durchflussverkleidung (PLANSEE- Lösung).

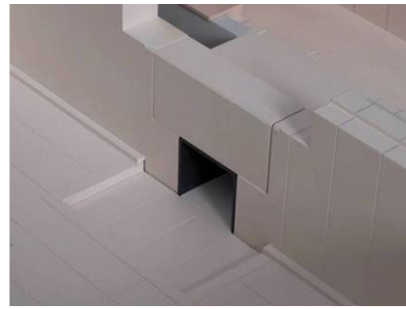
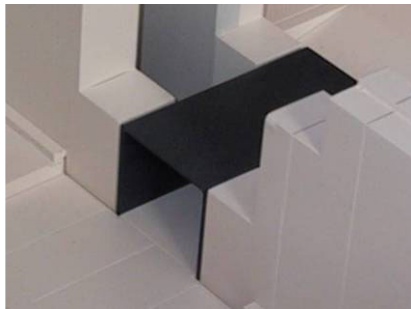


Abb. 9 und 10: Der U- Kanal wird in den Durchlass geschoben und die Decksteine aufgelegt.

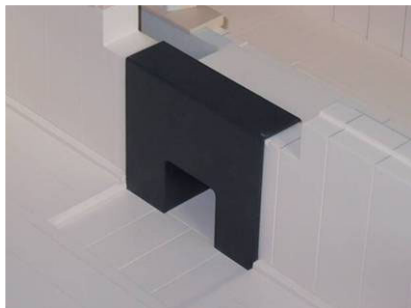


Abb. 11 und 12: Die Frontplatte wird angebracht und der oberste Stein auflegt.

Bei der PLANSEE-Lösung ( Abb 7 und 8) werden SIBOR-beschichtete Molybdän-Bleche an die zu schützenden Bereiche der AZS-Steine angepasst und diese steinübergreifend, inklusive der angrenzenden Steinfugen, abgedeckt.

Die Durchflussverkleidung besteht dabei aus einem U-Kanal und einer Frontplatte. Die Größe der Frontplatte wird dabei so gewählt, dass die Steinfugen beiderseits des Durchflusses ebenfalls bedeckt sind. Die obere Fuge kann ggf. durch eine zusätzliche L-Schiene ebenfalls geschützt werden. Die Installation der Durchflussverkleidung erfolgt im kalten Zustand während des Aufbaus des Durchflusses mit Refraktärsteinen.

Die Verbindung von Frontplatte und U-Kanal erfolgt über eine labyrinthartige Klemmverbindung, die die Installation vor Ort ermöglicht, jedoch die Glaspenetration hinter der Verkleidung zu den Steinen zuverlässig verhindert.





Abb. 13: Beispiel einer Doghouseverkleidung.

Abb. 14: Beispiel einer Wall/ Bubbler- Verkleidung.

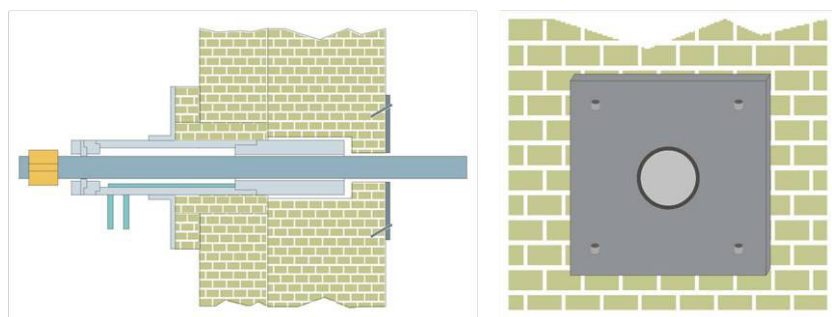


Abb. 15 Verkleidung für die Glasschmelzelektrodenumgebung.

Diese Art der Wannenverkleidung ist nicht nur für den hier als Beispiel gezeigten Bereich des Durchflusses möglich, sondern auch für andere Bauteile der Wanne, die einer starken Korrosion unterliegen. Das gilt insbesondere für das Doghouse, die Umgebung der Glasschmelzelektroden sowie für Wall und Bubbler. Typische Beispiele für solche Verkleidungen sind in Abb. 13-15 dargestellt.

Eine weitere Anwendung für Refraktärmetalle in der Glasindustrie sind Rührer aus Molybdän. Zur Zeit werden als Rührerwerkstoffe einerseits Platin in Form von Hohlplatinrührern (Abb. 16), andererseits Keramikrührer eingesetzt. Diese haben jedoch entscheidende Nachteile. Hohlplatinrührer sind sehr teuer und durch die geringe Kriechbeständigkeit des Pt nur in sehr limitierten Geometrien einsetzbar.

Keramikrührer (Abb. 17) sind im Gegensatz dazu sehr günstig, jedoch besitzen sie eine äußerst schlechte Thermoschockbeständigkeit und geringe mechanische Festigkeit. Durch diese Eigenschaften der Keramik sind die Rührer nur in sehr begrenzten Geometrien herstellbar. Dazu kommt hier die durch die Korrosion eintretende rasche Geometrieänderung und damit die Verschlechterung der Rührwirkung (Abb. 18). Die entstehenden Korrosionsprodukte führen außerdem immer wieder zu Problemen mit der Glasqualität durch z.B. Einschlüsse und Schlieren.

Hier hat Molybdän entscheidende Vorteile. Durch seine hohe Kriechbeständigkeit und sehr gute mechanische Verarbeitbarkeit sind optimale Rührergeometrien mit sehr guter Rührwirkung und langer Lebensdauer möglich.



Abb. 16: Beispiel eines Hohlplatinrührers.



Abb. 17: Beispiel eines Keramikrührers.

Abb. 18: Keramikrührer nach verschiedenen Laufzeiten.



Abb. 19 und 20: Beispiele für Rührergeometrien aus Molybdän.

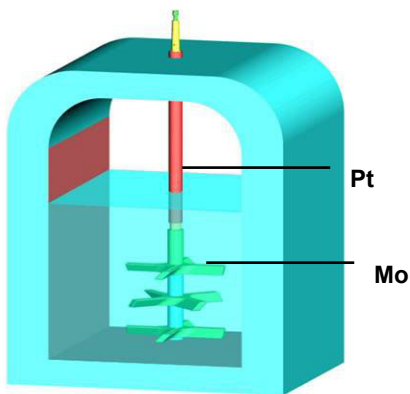


Abb. 21: Schema teilplattinierte Rührer.

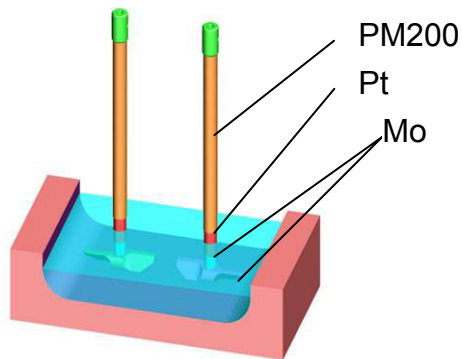


Abb. 22: Schema Kombirührer.

Je nach Einsatz wird dabei der Rührer nur am Schaft oder komplett mit Platin verkleidet, um das Molybdän im Bereich des Schafts gegen Oxidation zu schützen. Wird der Rührer vollplattiniert, ein Einsatz auch in Gläsern möglich, die nicht in Kontakt mit dem Molybdän kommen dürfen (Bleiglas, TV-Glas).

Ein Sonderfall ist der Kombirührer aus der ODS-Legierung PM 2000 und Molybdän. Er ist für einen Einsatz in Kalknatron-Glas und anderen niedragschmelzenden Gläsern konzipiert und stellt eine günstige und langlebige Alternative zu Keramikrührern dar. Hier wird der Schaft aus dem hochtemperaturbeständigen, hochkriechfesten PM 2000 gefertigt und kann ohne Platinverkleidung der Atmosphäre widerstehen. Das

Molybdän ist im Glaskontakt beständig und auch hier ist eine Verwendung von Pt nicht notwendig. Nur im Bereich der 3-Phasengrenze wird durch eine Pt-Hülse das obere Teil des Molybdäns gegen Oxidation und das PM 2000 gegen den Glaskontakt geschützt bevor außerhalb des Glaskontakts der Schaft aus PM 2000 unverkleidet beginnt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einsatz von Refraktärmetallen in der Glasindustrie die Möglichkeit bietet

- durch den Einsatz von Wannenbauteilen
  - die Lebensdauer der Glaswanne signifikant zu verlängern und damit Kosten zu sparen und
  - die Prozesssicherheit und so auch die Glasqualität durch konstante Wannenbedingungen über die Wannenreise zu erhöhen und
- durch den Einsatz von Molybdänrührern
  - die Rühreffizienz durch optimale Rührergeometrien zu verbessern,
  - Abstell- und Unterbrechungszeiten durch Rührerwechsel zu minimieren und
  - thermoschockbeständige und korrosionsbeständige Rührer einzusetzen.

