

HVG-Mitteilung Nr. 2073

Ausschwitzten von AZS-Materialien und Korrosionserscheinungen, bei denen die Glasphase der AZS-Steine austritt - Ergebnisse einer Literaturrecherche

B. Fleischmann, HVG, Offenbach am Main

Basierend auf Vorträgen im Fachausschuss II der DGG
am 13. Oktober 2004 in Würzburg.

Einleitung

In den letzten 3 bis 4 Jahren gab es vermehrt Probleme mit Steinchen und Knoten zu Beginn der Wannenreisen. Diese Glasfehler traten im extremsten Fall bis zum achtzigsten Tag nach Produktionsbeginn in großer Zahl auf. Je nach Herkunftsland der Glasproduktion und Zugehörigkeit zu einem Konzern werden 4 bis maximal 9 Tage mit Steinchen und Knoten zu Beginn der Wannenreise toleriert bzw. als normal betrachtet. In den bekannt gewordenen Fällen der letzten Jahre sind ein vermehrtes Auftreten von Knoten und Steinchen bis zum 20. Tag überproportional häufig aufgetreten. Als Ursache für die Aluminiumoxid-reichen Knoten und die Steinchen, die vorwiegend Zirkoniumoxid enthalten, wird von allen Beteiligten die Glasphase der AZS-Materialien angesehen.

Zur Vorbereitung von weiteren Tätigkeiten zur Klärung der Schädigungsmechanismen wurde von der HVG eine ausführliche Literaturrecherche zum Thema Ausschwitzen, Exudation und Korrosion mit Austritt der Glasphase aus AZS-Materialien durchgeführt. Diese HVG-Mitteilung fasst die Aussagen der Literatur aus fünf Jahrzehnten zusammen und soll den aktuellen Stand des Wissens widerspiegeln.

Warum besitzen schmelzgegossene AZS-Materialien eine Glasphase?

(Zusammenfassung des Vortrags von H. Christ, Refel S. p. A., Italien, San Vito al Tagliamento am 13. Oktober 2004 im Fachausschuss II der DGG)

Keramisch gebundene Materialien besitzen ein Korngerüst, dessen Körner durch eine Bindephase oder Direktbindung zusammengehalten werden. Diese Materialien besitzen eine Porosität von ca. 15 %, was die Infiltration von fluiden Materialien oder Gasen erlaubt und zu einer erhöhten Korrosion führt. Bei schmelzgegossenen AZS-Materialien sind die Kristalle der Hauptphasen (Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid) interkristallin verbunden und die Glasphase füllt lediglich die Hohlräume zwischen den Kristallen aus. Dadurch besitzen die schmelzgegossenen AZS-Materialien nahezu keine Porosität, was eine der Ursachen für die hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glasschmelzen ist.

Die Glasphase der AZS-Materialien ist auch für ihren Herstellungsprozess wichtig. Die schmelzgegossenen Steine werden in elektrischen Schmelzaggregaten mit Hilfe des Lichtbogens erschmolzen. Die Hauptbestandteile der Glasphase (Siliciumdioxid, Alkalien) senken den Schmelzpunkt der AZS-Schmelze und ermöglichen dadurch eine einfachere und kostengünstigere Herstellung. Beim Abkühlen der gegossenen Blöcke verringert die Glasphase das Auftreten von Kantenrissen.

Die Glasphase kann beim Einsatz der Steine oberhalb 800 °C im Stein vorhandene mechanische Spannungen abfangen bzw. abbauen, da die Glasphase oberhalb ihrer Transformationstemperatur Spannungen im Stein reduzieren kann. Der

Volumensprung des Zirkoniumoxides bei ca. 1000 bis 1100 °C wird von der viskosen Glas- bzw. Schmelzphase der AZS-Steine abgefedert. Die Temperaturwechselbeständigkeit der schmelzgegossenen Materialien wird durch die Glas- bzw. Schmelzphase ebenfalls soweit verbessert, wie es für die Anwendung in Glas-schmelzwannen nötig ist.

Glas- bzw. Schmelzphasenaustritt aus AZS-Materialien

Eigentlich tritt bei der Einsatztemperatur kein Glas sondern eine glasige Schmelzphase aus dem Steinmaterial aus. Trotzdem hat sich der Begriff Glasphasenaustritt im Deutschen dafür etabliert. Im folgenden Text soll jedoch die Glasphase im erkalteten Stein und die Schmelzphase des Steines bei Einsatztemperaturen unterschieden werden. Denn die chemische Zusammensetzung der Glasphase nach Erkalten der Steine im Produktionsprozess zeigt Unterschiede im Vergleich zur Zusammensetzung der Schmelzphase und damit auch in ihren physikalischen Eigenschaften. Dabei hängt der Unterschied von der Einsatzdauer der Steine sowie von der erschmolzenen Glasart und im Oberbau von deren Verdampfungsprodukten ab.

Es gibt zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen, die zum Austreten der Glas- bzw. Schmelzphase aus den AZS-Materialien führen: das Ausschwitzen und Korrosionserscheinungen, die mit dem Austritt von schmelzflüssiger Glasphase bzw. Schmelzphase verbunden sind.

Das Ausschwitzen (engl.: exudation) tritt auf beim Erhitzen von AZS ohne die Gegenwart von NaOH, Gemengestaub oder anderen korrosiven bzw. korrosionsfördernden Komponenten. Eine viskose Alumo-Silicat-Schmelzphase tritt aus dem Steinmaterial aus und bedeckt die Steinoberfläche mit einer geringen Anzahl an primären ZrO_2 -Kristallen (Bild 1) und fließt auf Grund der Schwerkraft am Steinmaterial ab. Nach Abkühlung ist die ausgetretene Schmelzphase transparent. Die Zusammensetzung der ausgetretenen Schmelzphase entspricht so gut wie unverändert der Zusammensetzung der Glasphase des erkalteten AZS-Steines. In erster Näherung kann diese folgendermaßen angegeben werden: 70 Gew.% SiO_2 , 20 Gew.% Al_2O_3 , 5 Gew.% Na_2O und 2 Gew.% ZrO_2 sowie einiger Gew.% anderer Oxide. Das Ausschwitzen tritt zeitlich begrenzt zu Beginn der Wannenreise auf, solange keine Temperaturzyklen gefahren werden.

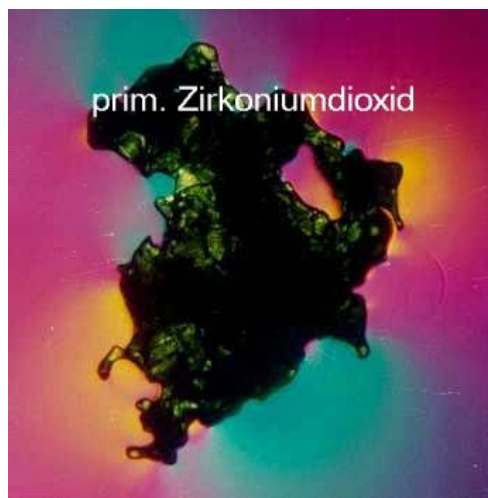


Bild 1: Primäres Zirkoniumoxid (gekreuzte Polarisatoren, Rot I).

Temperaturzyklen von hohen Temperaturen (über 1400°C) auf Raumtemperatur aber auch nur zyklische Sprünge um 50 K führen zu vermehrtem Ausschwitzen (Bild 2). Sowohl die Menge an ausgeschwitzter Schmelzphase als auch die Zeitdauer des Austretens werden dadurch erhöht.

Auf das Gewicht bezogen beträgt der Glasphasenanteil der AZS-Steine ca. 20%, aber auf das Volumen bezogen liegt er bei ca. 30%! Davon wird bei Versuchen maximal 1/3 aus Probekörpern durch Ausschwitzen freigesetzt. Dies bedeutet, dass ca. 10 % des Gesamtvolumens des Probekörpers aus diesem austreten können. Da ein Stein in der Glasschmelzwanne jedoch nicht gleichmäßig erwärmt ist, tritt in der Praxis deutlich weniger Schmelzphase beim Ausschwitzen aus einem Stein aus: üblicherweise nicht mehr als 2-3 Vol%.

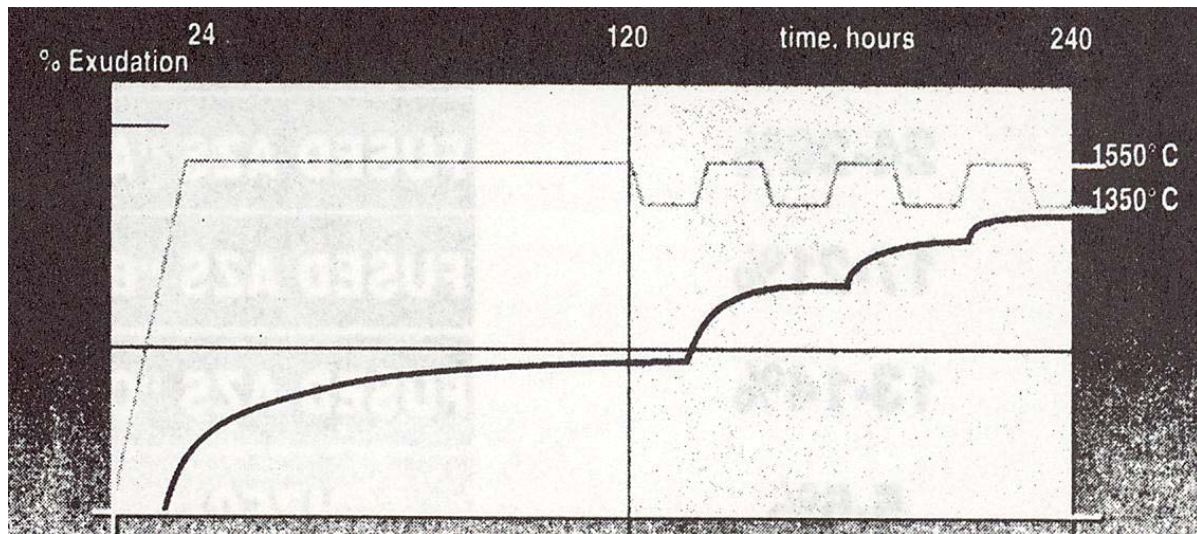


Bild 2: Vermehrtes Ausschwitzen durch Temperaturzyklen.

Bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von korrodierenden bzw. korrosionsfördernden Spezies, welche die Auflösung des kristallinen Aluminiumoxids im Stein begünstigen, tritt eine viskose Alumo-Silicat-Schmelzphase aus, welche die Steinoberfläche bedeckt und nach dem Abkühlen opak erscheint sowie kristalline Ausscheidungen aus Aluminium- und Zirkonium-Oxid enthält (Bild 3). Dieser Schmelzphasenaustritt hält über die gesamte Einsatzdauer der Steine an, auch ohne dass Temperaturzyklen auftreten.

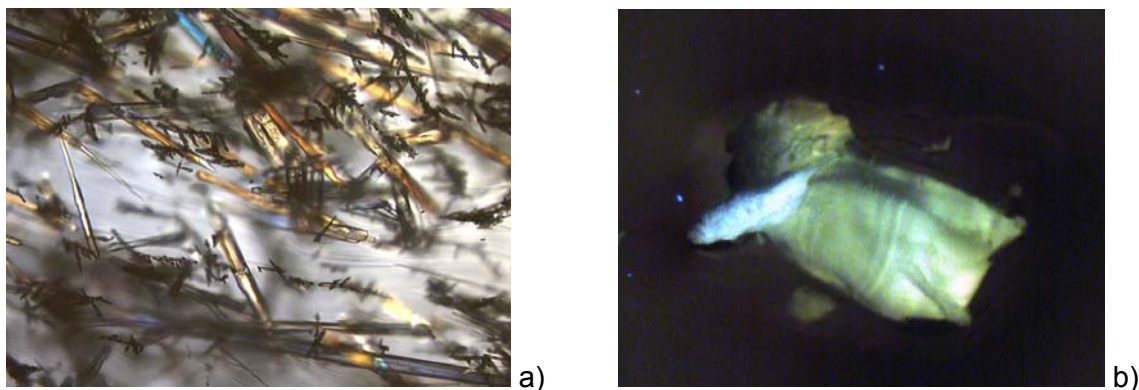


Bild 3: Schmelzphase bedingt durch korrosive Bedingungen: a) unter dem Mikroskop; b) als opaker Fehler im Produkt.

Testmethoden

Es gibt 4 verschiedene Versuchsprinzipien, die eingesetzt werden, um das Ausschwitzverhalten zu testen und zu beschreiben.

1. Louisville oder Wafer-Test:
Dieser zeichnet sich durch seine gute Reproduzierbarkeit aus. Eine Platte mit einem Durchmesser von 36 mm und einer Dicke von 5 mm wird folgender Temperaturbehandlung ausgesetzt:
1 Zyklus: Aufheizen mit 100 K/h bis 1500°C
16 h auf 1500°C
Abkühlen mit 100 K/h.
2. Bar oder Core Test:
Dieser Test besitzt eine schlechte Reproduzierbarkeit. Geprüft werden zylinderförmige Probekörper. Das Temperaturregime sieht folgendermaßen aus:
2 Zyklen: Aufheizen mit 100 K/h
4 h auf 1500°C
Abkühlen mit 100 K/h
3. ASTM C1223-92:
Es können zylinderförmige oder würfelförmige Proben getestet werden. Der Temperaturverlauf des Versuchs soll folgendermaßen aussehen:
Zyklus: in 12 h auf 1510°C
4 h halten auf 1510°C
Elektroofen ausschalten und abkühlen
1 oder 3 Zyklen
4. Prüfvorschrift des TC 11:
Der TC11 der ICG hat eine Prüfvorschrift erarbeitet, um das Ausschwitzverhalten von AZS-Materialien zu testen. Die Vorgehensweise ist bisher nicht veröffentlicht, wird aber baldmöglichst von der HVG als Information nachgereicht.

Ursachen für den Austritt von schmelzflüssiger Phase aus AZS-Materialien

Ausschwitzten

Verunreinigungen an Kohlenstoff, Carbiden und Nitriden aus der Herstellung der Steine, werden im Einsatz oxidiert und setzen Gase frei. Dadurch entstehen CO, CO₂, NO_x, welche die schmelzflüssige Phase im heißen Bereich des Steines (T>1400°C) ausdrücken. Polyvalente Ionen (Fe und Ti), die in geringer Menge im Stein vorhanden sind, setzen bei Wertigkeitswechseln Sauerstoff frei. Dieser O₂ kann in den Blasen der ausgedrückten Schmelzphase nachgewiesen werden. Bei der Kristallumwandlung des ZrO₂ bei ca. 1100°C kann durch die Volumenverminderung ebenfalls schmelzflüssige Glasphase aus dem Steinmaterial gedrückt werden. Das Reboil von in der Glasphase gelösten Gasen wird ebenfalls als ein möglicher Grund für das Austreiben der Glasphase in der Literatur genannt. Dieser Prozess wird bei jedem Temperatursprung bzw. jeder Temperaturänderung aktiv. Bei Temperaturerhöhung kann das Gas freigesetzt werden und bei Temperaturerniedrigung kann das Gas wieder resorbiert werden.

Korrosion

Alkalien aus der Glasschmelze oder der Gasatmosphäre diffundieren in die schmelzflüssige Glasphase der AZS-Materialien ein und erniedrigen die Viskosität. Gleichzeitig gelöstes Aluminiumoxid erhöht die Viskosität. Der Summeneffekt ist dabei nicht immer erkennbar. Über dem Glasspiegel fließt dünnflüssiges Glas durch Gravitation ab und es treten Erosion und Nephelinwürmer auf.

Die Porosität der AZS-Steine liegt bei ca. 1%. In diesen Poren können Luft, aber auch Sauerstoff, Stickstoff und CO₂ eingeschlossen sein. Die „normale“ Korrosion der Steine kann diese Poren öffnen und Luft (N₂, Ar, O₂) oder die anderen eingeschlossenen Gase freisetzen, die dann den Austritt der Schmelzphase begünstigen. AZS-Steine enthalten auch Vakuolen („luftleere“ Hohlräume bzw. Poren).

Produktionsbedingt

Eine unzureichende Oxidation der Schmelze bei der Produktion der Steine kurz vor dem Gießen führt im Kontakt und Austausch mit oxidierender Atmosphäre oder Glasschmelzen ebenfalls zur Freisetzung von Sauerstoff. Unter reduzierenden Bedingungen liegen Al³⁺ und Fe³⁺ teilweise in 6-er Koordination vor und erniedrigen die Viskosität, so dass ein Austritt der Schmelzphase ebenfalls erleichtert wird. In oxidierend eingestellten Gläsern liegen beide Ionen in den entsprechenden Gläsern üblicherweise in 4-er Koordination vor.

Die Abkühlrate der schmelzgegossenen AZS-Steine hat sicherlich auch einen Einfluss auf das sich ausbildende Gefüge der feuerfesten Produkte. Die Größe der Gefügebestandteile, die mineralogische Zusammensetzung der keramischen Phasen sowie die chemische Zusammensetzung der Glasphase stellen sich entsprechend der Abkühlbedingungen ein. Grundsätzlich ist anzumerken, dass AZS-Produkte kein homogenes Gefüge besitzen sondern auf Grund der Herstellung ein inhomogenes Gefüge aufweisen (Bild 4).

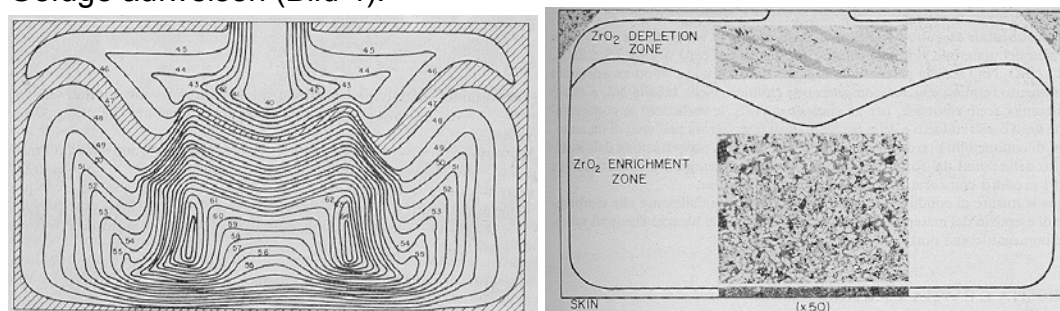


Bild 4: Verdeutlichung des inhomogenen Gefügebau von AZS-Produkten

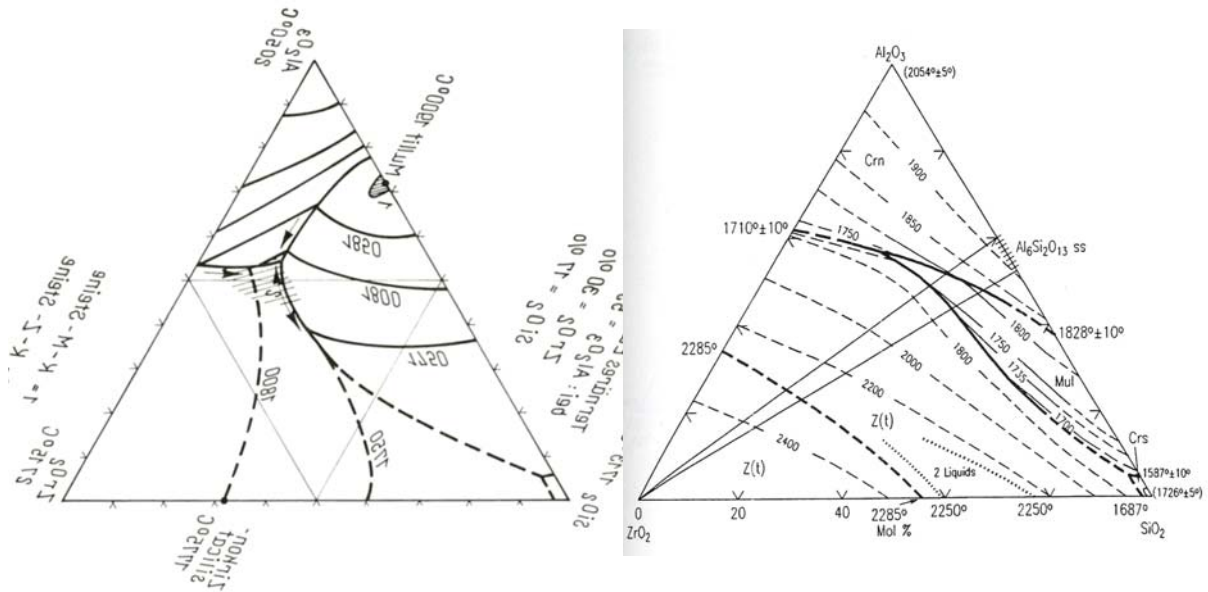


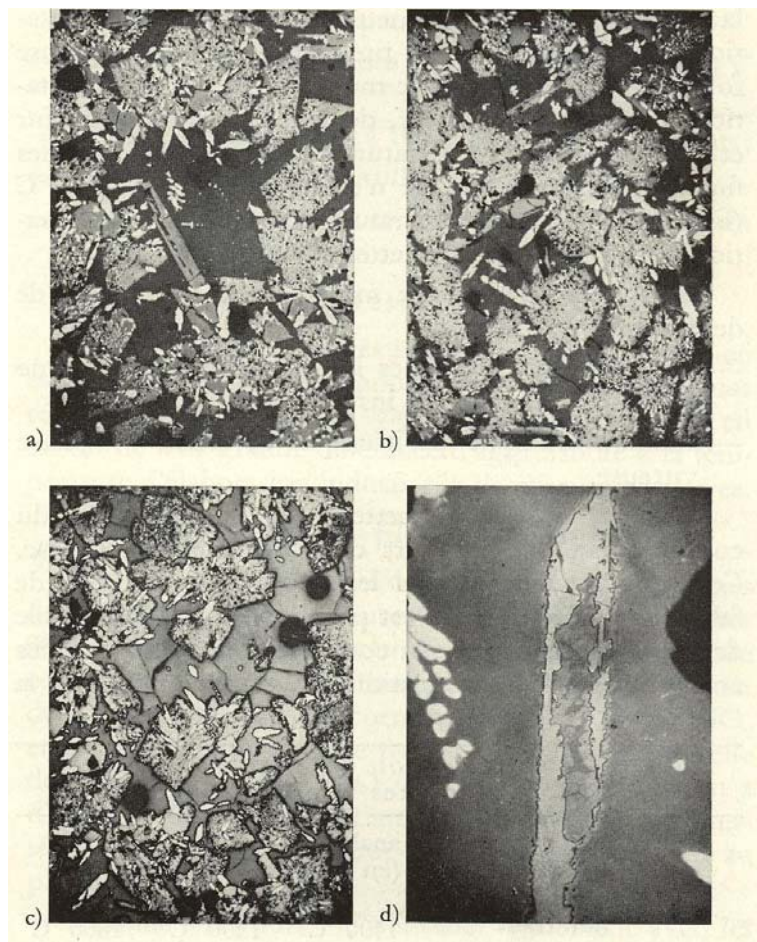
Bild 5: Unterschiedliche Phasendiagramme des Systems Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , wobei das linke so gedreht wurde, dass beide Diagramme leichter vergleichbar sind.

Bild 5 zeigt Beispiele der beiden grundsätzlich unterschiedlichen Varianten, die vom Phasensystem Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 in der Literatur zu finden sind. Dabei wird der interessierende Punkt mit drei Feststoffphasen und einer Schmelzphase im Gleichgewicht einmal als Eutektikum (links) und einmal als Peritektikum (rechts) beschrieben. Eine Interpretation der Vorgänge bei der Kristallisation der Steine aus der Schmelze ist daher mit Hilfe dieser Phasendiagramme zweifelhaft.

Gefüge der AZS-Steine nach der Produktion und im bzw. nach dem Einsatz

Es gibt wenig Literatur, die das Gefüge von AZS-Produkten nach der Produktion beschreibt. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass heutige AZS-Steine die Mineralphasen Baddeleyit und Korund sowie eine Glasphase enthalten. Mullit sollte nicht zu finden sein, da es die Korrosionsbeständigkeit herabsetzt. Die Bildung von Mullit wird begünstigt, wenn bei der Fertigung der AZS-Materialien zu wenig Natrium zugegeben wird oder wenn zuviel Calcium anwesend ist.

Noch weniger Untersuchungen liegen von Gefügen von AZS-Steinen im oder nach dem Einsatz vor. Je nach Einsatzdauer und Kontakt (Gasphase oder Glasschmelze) bilden sich im Stein bei Einsatztemperatur oder bei der Abkühlung der Steine nach dem Einsatz unterschiedlichste Phasen aus. Alle denkbaren Al-Si-(R⁺-R²⁺)-Phasen wurden dann detektiert und Mullit wurde nachgewiesen. Die möglichen Veränderungen eines AZS-Gefüges bei Temperaturbehandlung werden in Bild 6 demonstriert.



Figures 2a à d. Des modifications de texture des A.Z.S. électrofondus et le changement des phases cristallisées et vitreuses en fonction de la température; a) l'échantillon avant traitement, b) l'échantillon traité à 1500 °C, c) l'échantillon traité à 1600 °C, d) l'échantillon traité à 1600 °C — dissolution d'un cristal de corindon et formation de mullite.

Bild 6: Veränderung des Gefüges eines AZS-Steines.

Zusammenfassung

Maßgeblichen Einfluss auf das Auftreten und das Ausmaß des Austrittes einer Glas- bzw. Schmelzphase aus AZS-Steinen haben die maximale Temperatur, welcher die Steine ausgesetzt sind, Temperaturschwankungen im täglichen Betrieb, die Anwesenheit und Interaktion mit Alkalien, Reaktionen mit dem umgebenden FF-Material, der Oxidationszustand der Atmosphäre oder der Glasschmelze im Kontakt mit dem Stein, Verdampfung und Verstaubung in der Glasschmelzwanne, die Produktionsbedingungen bei der Herstellung des feuerfesten Materials, der Oxidationszustand und der Gefügebau der Steine.

Offene Fragen sind unter anderem die Vorgänge im Stein im Einsatz mit und ohne Auftreten von Schmelzphasenaustritt, als da sind Phasenumwandlungen, Kristallisation und Auflösung als Funktion der Einsatztemperatur und der Einsatzdauer sowie der Zusammensetzung der Steine nach der Produktion und der Zusammensetzung der Reaktionspartner.

Literatur

- M. Dunkl: Studies on the glassy and reaction phases given off by fused-cast AZS-blocks and their effects on glass quality. *Glastech. Ber.* 62(1989)11, 389-395.
- J. Delrieux, et al.: Verunreinigungen und Gase in schmelzflüssig gegossenen Steinen. *Glastech. Ber.* 40(1967)6, 223-227.
- D. Walrod: A study of the driving force behind AZS glass phase exudation. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10(1989)3-4, 338-347.
- D. Walrod: Studio degli agenti responsabili dell'esudazione della fase vetrosa nei refrattari. *Vetro inf.* 9(1989)49, 14-19
- D. Walrod: How furnace operation affects AZS glassy phase exudation. *Glass Ind.* 71(1990)8, 19-20, 23-24, 27.
- E. L. Swarts: Bubble generation at glass/refractory interface: a review of fundamental mechanism and practical considerations. *Glastech. Ber.* 65(1992)4, 87 – 92.
- T. Arai: The relationship between color and glass exudation of fusion-cast alumina-zirconia-silica refractory. *Taikabutsu* 50(1998)10, 533. engl. Übersetzung.
- L. Mao, et al.: Effect of additive on microstructure and properties of fuse-cast 33# AZS refractory bricks. *Naihuo Cailiao* 32(1998)3, 138-140, 142.
- L. Mao, et al.: The development of high grade fused-cast 33# AZS refractory. *Boli Yu Tangci* 24(1996)4, 11-14.
- T. Asokan: Exudation behaviour of heat treated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ fusion cast refractories. *J. Mater. Sci. Let.* 14(1995)18, 1323-1326.
- T. Asokan: Inhomogeneous characteristics of fusion cast refractories. *J. Mat. Sci. Let.* 17(1993)12, 1386-1388.
- J. Sheng, et al.: Study on the physical states of iron, titanium, aluminum and boron in glass phase of fused cast AZS blocks. *Guisuanyan Xuebao* 21(1993)3, 256-260, 271.
- W. Y. Lin, et al.: Combustion gas corrosion resistance of heat exchange materials and refractories for glass furnaces at high temperatures: Part II. Oxides and composites. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 73(1994)3, 99-106.
- F. W. Krämer: Analysis of gases by AZS refractories and by refractories/glass melt reactions. Techniques and results. Contribution to the bubble-forming mechanism of AZS material. *Glastech. Ber.* 65(1992)4, 93 – 98.
- E. L. Swarts: Bubble generation at glass/refractory interfaces: a review of fundamental mechanism and practical considerations. *Glastech. Ber.* 65(1992)4, 97- 92.
- E. R. Begley: As Funções e Importância de Fase Vitrea nos Refratários Fundidos à Base de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Cerâmica* 15(1968)54-56, 223-238.
- H. Meyer et al.: Über die Ursache des Glasaustritts und der Blasenbildung an schmelzgegossenen Steinen bei hohen Temperaturen. *Glastech. Ber.* 38(1965)10, 393 – 397.
- Y. Beppu et al.: Effects of temperature and time on glassy phase exudation of fusion-cast alumina- zirconia-silica refractory. *Taikabutsu* 50(1998)10, 532.
- G. Duvierre, et al.: Fused cast AZS adapted for superstructure applications in today's glass furnaces. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 16(1995)2, 84-95.
- G. T. Adylov et al.: Phase relations and microstructure of molten specimens in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mullite}$ system. *Refractories* 35(1994)6, 195-198.

- O. N. Popov et al.: ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАВЛЕНОЛИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ. Moskau, МЕТАЛЛУРГИЯ.1985.
- G. A. Pecoraro et al.: Fusion-cast AZS refractories serve at reduced pressure. Glass Researcher 6(1996)1, 9-11.
- M. Nelson, et al.: Exudation in fused-cast AZS superstructure refractory. Glass Researcher 7(1998)2,8+10.
- K. R. Selkregg et al.: Knots: Analysis and minimization in high-quality glasses. Ceram. Eng. Sci. Proc. 23(2002)1, 58-82.
- J. Pötschke, A. Baulig: Das elektrische Widerstandsverhalten feuerfester Werkstoffe für den Einsatz in elektrisch beheizten Glaswannen. AiF-Abschlussbericht Nr. 10343, 1997.
- A. Krings: Schmelzgegossene Steine für den Glasofenbau – Eigenschaften und Anwendungen. FAB 69 der DGG, 1973.
- A. Krings: Schmelzflüssig gegossene Steine, ihre Entwicklung, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. HVG-Kurs 1966: Feuerfeste Baustoffe für Glasschmelzöfen – Eigenschaften und Betriebsverhalten. Frankfurt a. M., 1967.
- A. Krings: Einsatz schmelzgegossener Feuerfestmaterialien in Glasschmelzwannen und Hafenoefen. HVG-Kurs 1983: Hochfeuerfeste Baustoffe für Glasschmelzöfen, Eigenschaften und Betriebsverhalten. Frankfurt a. M., 1983.
- J. Recasens et al.: Étude des phénomènes de diffusion à l'interface verre-réfractaire alumine-silice-zircone électrofondu. Glastechn. Ber. 45(1972)12, 552-557.
- K. Flessa: Die Verwendung von Corhartsteinen für Glasschmelzwannen. Glastechn. Ber. 24(1951)2, 42-45.
- R. Tatincloux: Évolution de la fabrication des blocks réfractaires utilisés en verrerie pour la construction des cuves de fours a basin. Verre et Réfractaires 1(1947)12,12-18.
- R. Tatincloux: Un nouveau bloc électro-fondu: le << Corhart ZAC>>. Verre et Réfractaires 4(1950)1,20-25.

