

HVG-Mitteilung Nr. 2123

Das Gefüge eines schmelzgegossenen AZS-Palisadensteines vor,
während und nach dem Einsatz zur Schmelze von Glas

B. Fleischmann, HVG, Offenbach am Main

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 18. Oktober 2007 in Puschwitz

1. Einleitung

Das Gefüge von schmelzgegossenen AZS-Steinen nach der Herstellung ist bekannt und in Produktkatalogen sowie Veröffentlichungen ausreichend abgebildet und dargelegt. Der Effekt des Ausschwitzens wird in vielen Veröffentlichungen behandelt [1], die Chemie und das Gefüge sowie die Änderung in AZS-Steinen während des Einsatzes wird in der Literatur jedoch sehr stiefmütterlich behandelt [2, 3].

Wenn Glasfehler auftreten, die möglicherweise durch das FF-Material verursacht werden, ist es schwierig die richtigen Schlüsse aus der Untersuchung von Proben des FF-Materials zu ziehen, wenn die Vorgänge im Einsatz nicht ausreichend bekannt sind. Denn bei der Untersuchung von Proben aus AZS-Steinen, die an laufenden Glasschmelzaggregaten gezogen wurden, sind Mineralphasen nachgewiesen worden, die nach der Herstellung der Steine nicht vorhanden sein sollten. Außerdem hilft das Verständnis der Vorgänge im Gefüge die Korrosionsmechanismen besser zu verstehen.

2. Herstellung von schmelzgegossenen AZS-Palisadensteinen

Die Produktion der Steine erfolgt durch das Schmelzen der Rohstoffe (Zirkoniumsilicat, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid + Additive[Natriumoxid+...]) im Lichtbogenofen mit Graphitelektroden. Dabei ist der gekühlte Schmelztiegel mit erstarrtem Eigenmaterial ausgekleidet. Vor dem Gießen wird die Schmelze mit Sauerstoff durch Blasen mit Lanzen oxidiert. Die chemische Zusammensetzung der meisten AZS-Materialien, die als Palisaden zum Einsatz kommen, entspricht dabei folgender Zusammensetzung:

Al ₂ O ₃ :	45 – 50 Gew. %
ZrO ₂ :	30 – 41 Gew. %
SiO ₂ :	12 – 16 Gew. %
Na ₂ O:	ca. 1 Gew. %

Nach einer längeren Abkühlung im Wärmebett besteht der Stein der meisten Hersteller aus drei Mineralphasen:

Baddeleyit

Korund

Glasphase

Die Glasphase hat dabei grob folgende chemische Zusammensetzung [6]:

70 SiO₂, 20 Al₂O₃, 5 Na₂O, 2 ZrO₂, alles in Gew. %

Es gibt Hersteller schmelzgegossener Steine, deren Steine neben den drei genannten Mineralphasen auch noch Mullit enthalten. Dies ist in West- bzw. Zentraleuropa jedoch un-

erwünscht. Denn nur das Gefüge mit Baddeleyit, Korund und Glasphase enthält die interkristalline Bindung von Baddeleyit und Korund auf Grund der Ausscheidung im eutektischen Punkt in ausreichendem Maße, um den gewünschten Korrosionswiderstand zu gewährleisten.

Grundsätzlich ist bei Gefügebetrachtungen von schmelzgegossenen AZS-Steinen zu beachten, dass das Gefüge und auch die chemische Zusammensetzung nicht homogen sind. Bild 1 zeigt Ergebnisse von Untersuchungen zur Homogenität der Steine [4].

3. Steinprobe

Der HVG wurde ein Teil einer Palisade nach einer Wannelöschung für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Bild 2 zeigt die Steinprobe und die Lage in der Palisade während des Einsatzes. Die Steinprobe stammt aus einer Floatwanne, die mehr als 12 Jahre im Einsatz war. Der nominelle ZrO_2 -Gehalt des Steines war 41 Gew.%. Die Palisade, aus der die Probe stammt, war in der Gegend des Hot-Spot plziert gewesen.

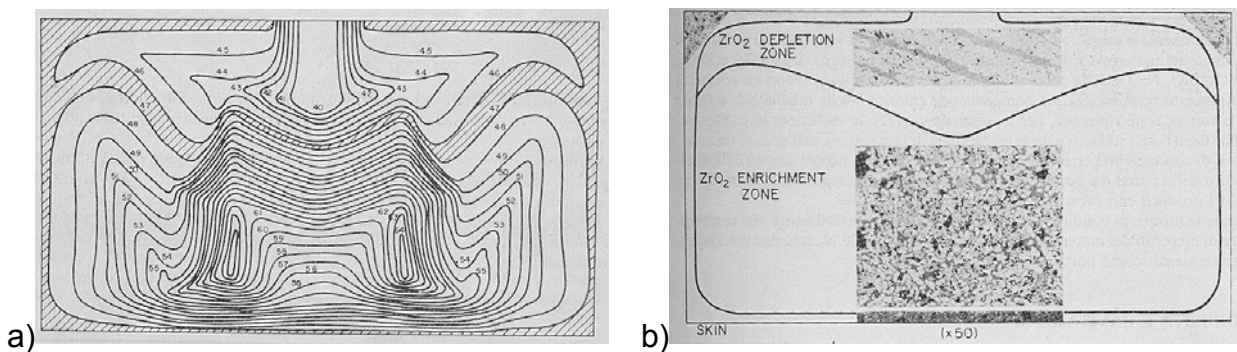


Bild 1: Inhomogenität eines AZS-Steines a) in der chemischen Zusammensetzung und b) im Gefüge.

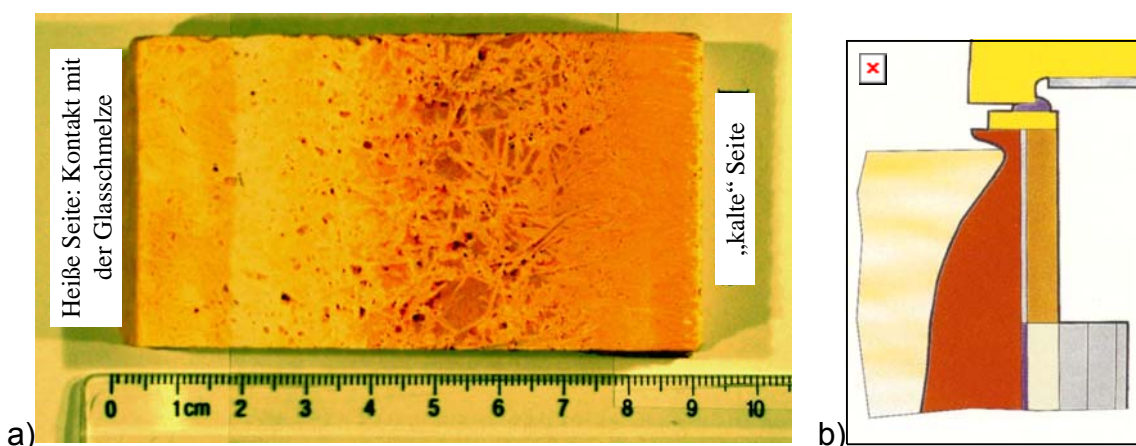


Bild 2: a) Steinprobe aus einer AZS-Palisade und b) Skizze zur Lage der Probe während des Einsatzes.

4. Glasschmelze im Kontakt mit dem Stein

Die typische chemische Zusammensetzung für ein Floatglas ist aus der Veröffentlichung von Smrček [5] entnommen:

SiO ₂	72,12±0,75	Gew. %
Na ₂ O	13,56±0,35	Gew. %
CaO	8,64±0,62	Gew. %
MgO	4,03±0,38	Gew. %
Al ₂ O ₃	0,83±0,43	Gew. %
K ₂ O	0,31±0,22	Gew. %
Fe ₂ O ₃	0,091±0,024	Gew. %

5. Gefüge eines schmelzgegossenen AZS-Palisadensteines nach der Produktion

In Bild 3 sieht man das typische Gefüge mit Brennhaut und großen Baddeleyit-Kristallen, das nach der Produktion an der Steinbegrenzung zu sehen ist, wenn kein Abschleifen der Gießhaut erfolgt. Bild 4 zeigt zwei Aufnahmen zur Dokumentation der interkristallinen Verbindung von Baddeleyit und Korund, wobei außerdem weitere typische Gefügebestandteile zu erkennen sind.

Schon mit dem bloßen Auge kann man in Bild 2 unterschiedliche Gefügezonen erkennen. Das Bild 3 ist ein Dünnschliff im Bereich von 9 cm (kaltes Ende). Der Dünnschliff in Bild 4a) stammt aus dem Bereich von 5 bis 6,5 cm.

6. Änderungen im AZS-Stein während des Einsatzes

6.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Glasphase wurde über die gesamte Dicke des Steinrestes mit der Mikrosonde untersucht. Dabei wurde zum einen auf die Elemente geachtet, die bereits in der Glasphase des Steines vorhanden sind, und zum anderen auf Elemente ein Augenmerk gerichtet, die aus der Glasschmelze eindiffundieren können. Die chemische Zusammensetzung der Glasphase bei 8 cm und mehr entspricht den in der Literatur angegebenen Werten [6].

Gefüge eines schmelzgegossenen AZS-Palisadensteines

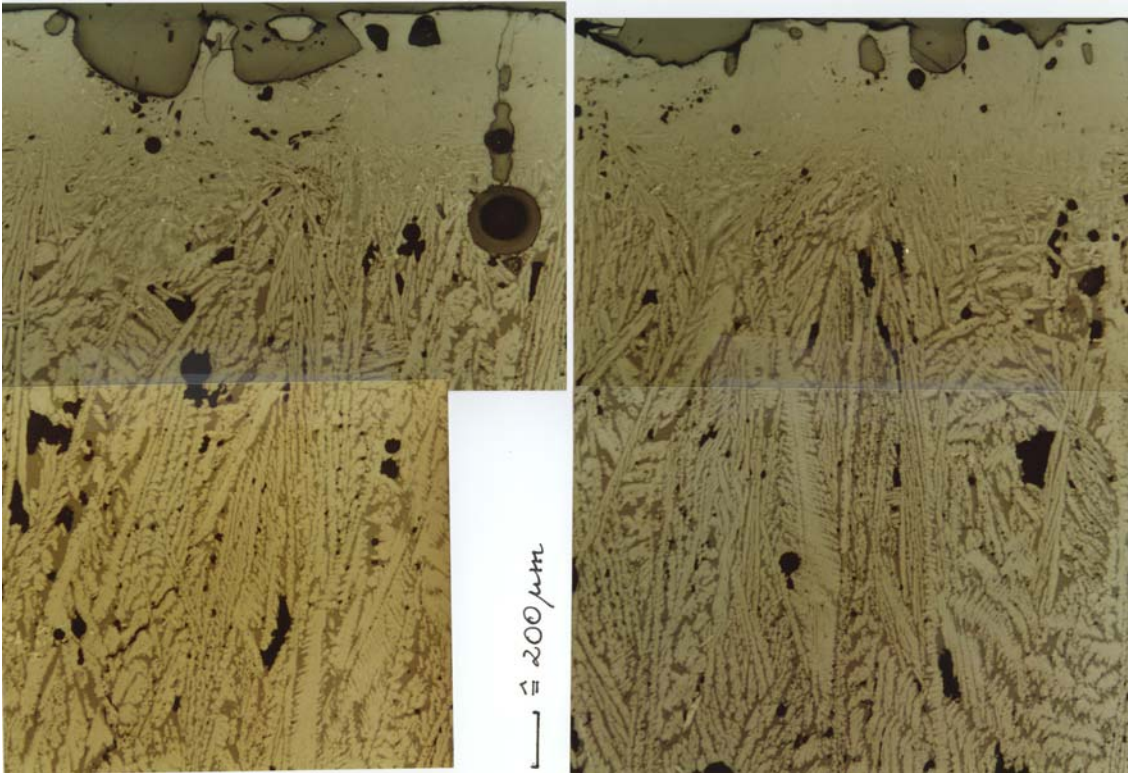


Bild 3: Gefügebildung mit Brennhaut und großen Baddeleyiten. Dünnschliff der Probe am kalten Ende mit Originalgefüge.

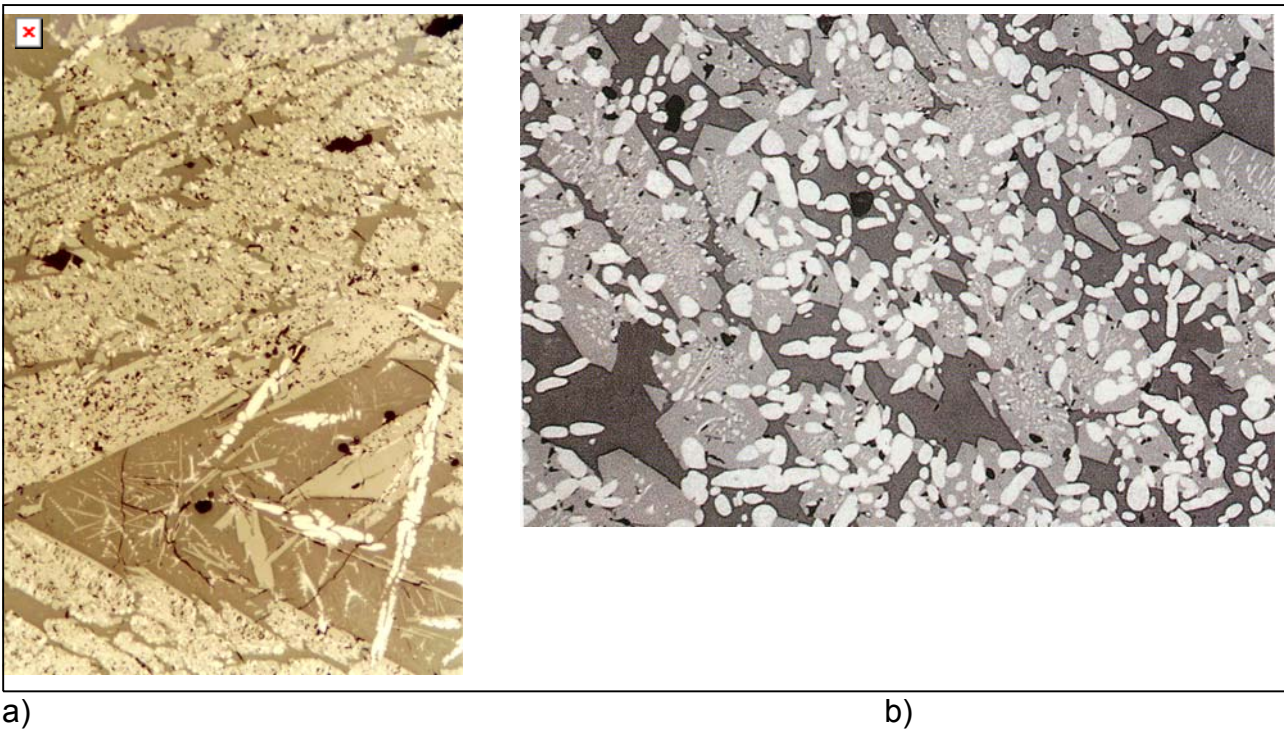


Bild 4: Interkristalline Verbindung von Baddeleyit und Korund. a) Dünnschliff der Probe nahe dem kalten Ende; b) aus Produktkatalog.

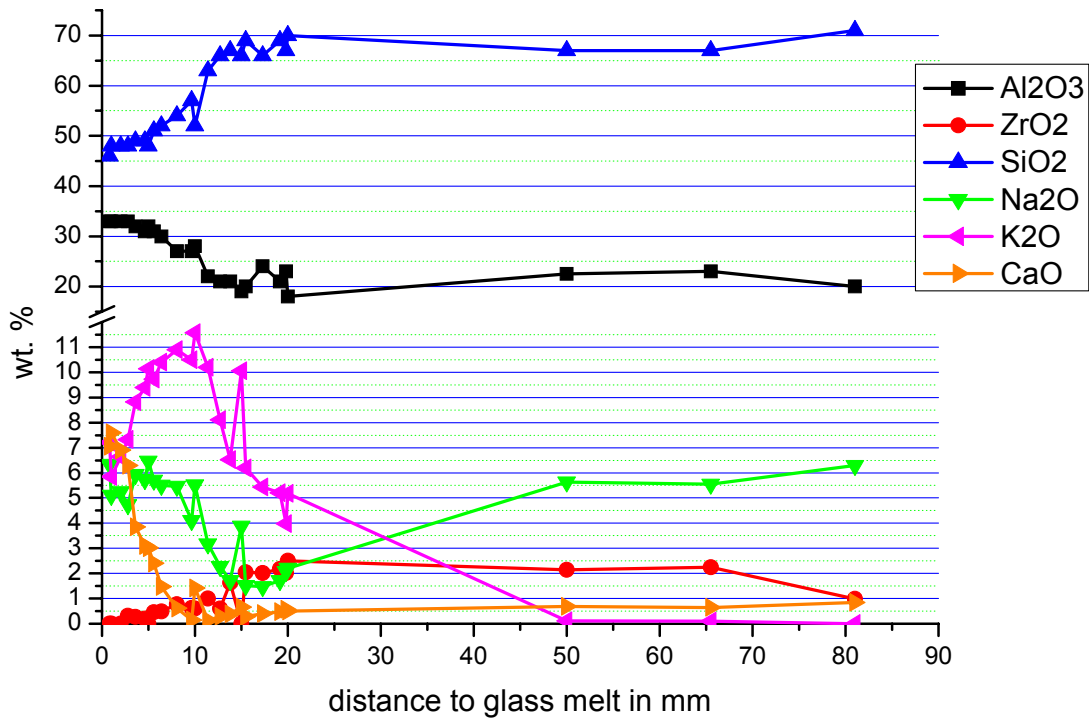


Bild 5: Konzentrationsverlauf verschiedener Elemente in der Glasphase des Reststeines.

Zur heißen Steite des Steines im Einsatz hin nimmt der Siliciumoxidanteil in den letzten 2 cm zu Gunsten der aus der Glasschmelze eindiffundierten Elemente ab. Außerdem wird durch den erhöhten Alkalianteil vermehrt Aluminiumoxid in der Glasphase des Steines gelöst, was ebenfalls zur prozentualen Abnahme des SiO₂ beiträgt.

Der Al₂O₃-Gehalt nimmt auf Grund der bereits genannten Auflösung von Korund durch die mit Alkalien angereicherte Glasphase zu. Kalium, Natrium und Calcium diffundieren von der Glasschmelze in die Glasphase ein, bis sie auf Grund der im Stein herrschenden Temperaturen gestoppt werden.

6.2 Sättigung einer Soda-Kalk-Silicatglasschmelze mit Al₂O₃ und ZrO₂

Sind Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid zusammen in einer Soda-Kalk-Silicatglasschmelze gelöst, so gibt es eine gemeinsame Sättigungsgrenze [7, 8]. Tabelle 1 gibt die Sättigungskonzentration für Al₂O₃ oder für (Al₂O₃ + ZrO₂) bei unterschiedlichen Temperaturen wider.

Temperatur	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ oder Al ₂ O ₃	28,5	31,2	32,5	35,2

Tabelle 1: Sättigungskonzentration in Gew.% bei unterschiedlichen Temperaturen für Aluminiumoxid oder (Al₂O₃ + ZrO₂).

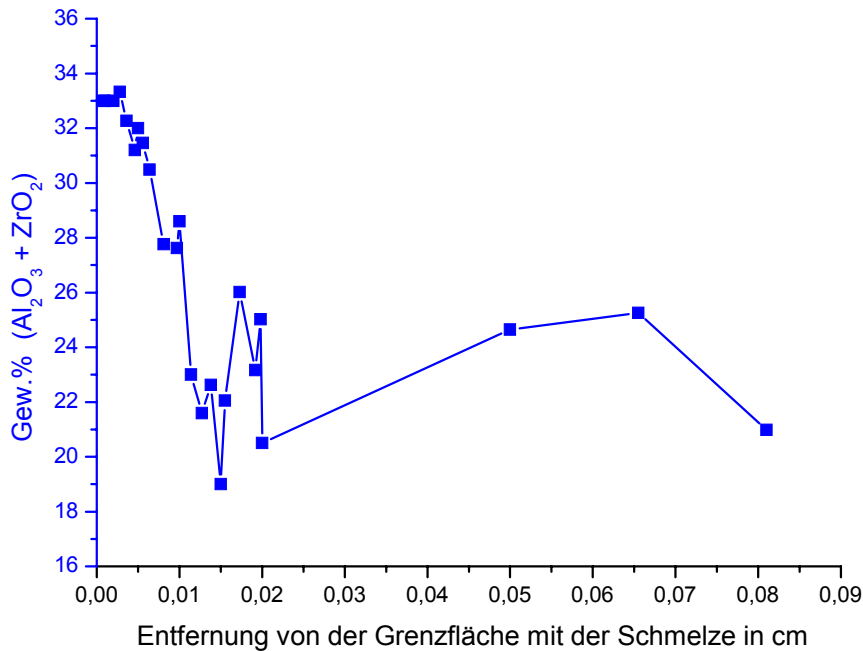


Bild 6: Summe der mit der Mikrosonde gemessenen Werte von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid in der Glasphase des Steinrestes.

Bild 6 zeigt die Summe der im Steinrest mit der Mikrosonde gemessenen Werte von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid in der Glasphase. Vergleicht man den Wert von 33 Gew.% für die Summe beider Oxide auf der heißen Seite des Steinrestes mit den Werten der Tabelle 1, so lässt sich eine Temperatur von ca. 1520°C an der Innenseite des Palisadensteines abschätzen.

6.3 Temperaturverlauf im Stein während des Einsatzes

Sowohl die Diffusionsvorgänge als auch die Lösung einzelner Elemente in der Glasphase werden wesentlich durch die Viskosität dieser Glasphase beeinflusst. Neben der chemischen Zusammensetzung spielt hier die lokale Temperatur eine ausschlaggebende Rolle. Da die Zeiten bei einer Wannenreise hinreichend lang sind, kann eine stationäre Betrachtung des Temperaturverlaufs für eine erste Abschätzung herangezogen werden. Die temperaturabhängigen Werte der Temperaturleitfähigkeit können aus Datenblättern und der Literatur entnommen werden.

Die Temperatur auf der Innenseite des Steines konnte bereits abgeschätzt werden. Auf der Außenseite von Palisadensteinen wird der Stein in Höhe der Spiegellinie mit Luft gekühlt. Dabei tritt bestenfalls ein dunkelrotes Leuchten gegen Ende der Wannenreise auf. D.h., dass die Temperatur an der Außenseite der Palisade üblicherweise 500 bis 650°C nicht überschreitet. Bild 7 gibt die Ergebnisse der Abschätzung des Temperaturverlaufs über die Reststeindicke von ca. 9 cm wider, der sich an Hand dieser Randbedingungen berechnen lässt.

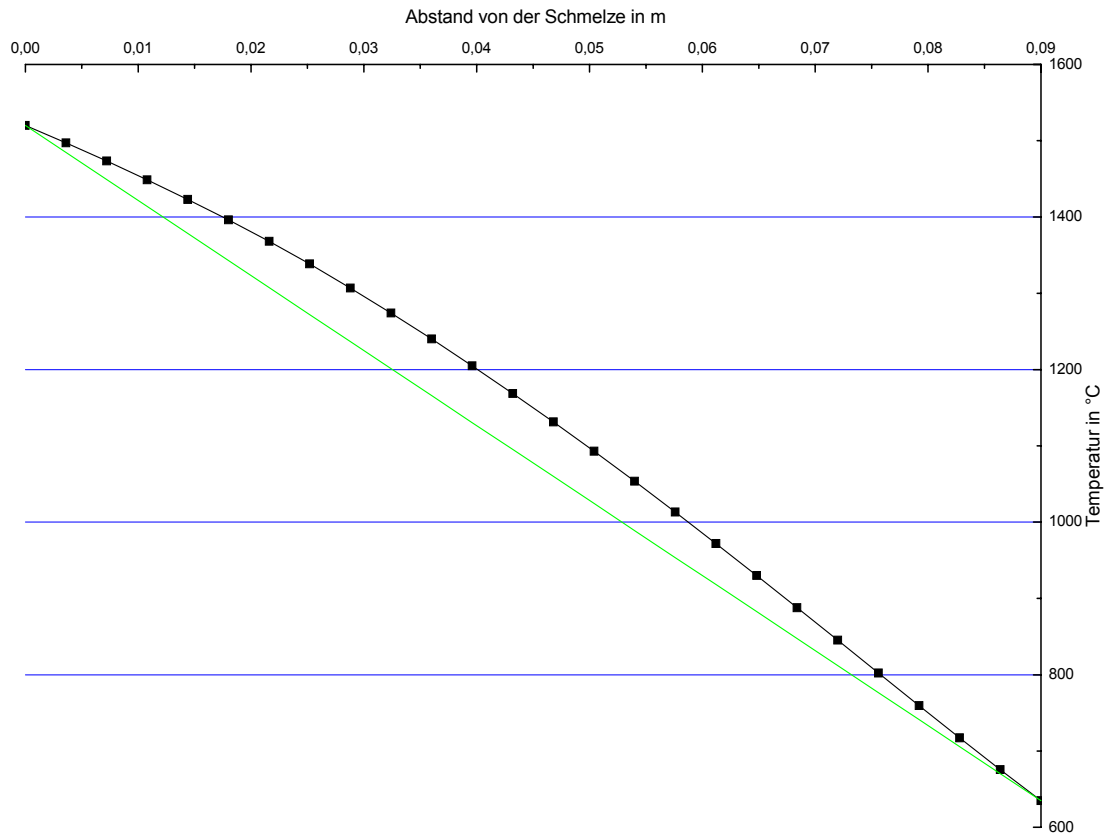


Bild 7: berechneter Temperaturverlauf am Ende der Wannenlaufzeit für das Reststück einer Palisade.

Dabei fällt auf, dass der Temperaturverlauf nicht linear zwischen den beiden Randtemperaturen verläuft (grüne Kurve in Bild 7), wie es bei einer von der Temperatur unabhängigen Wärmeleitfähigkeit der Fall gewesen wäre.

6.4 Auftreten zusätzlicher Kristallphasen

Werden bei entsprechender Temperatur die Sättigungsgrenzen für Aluminiumoxid erreicht bzw. durch weiteres Anlösen von Korund durch die alkalihaltige Glasphase überschritten, so tritt eine Kristallisation auf. Das Phasendiagramm in Bild 8 dokumentiert, dass sowohl Korund als auch Mullit entstehen kann. Denn auf dem Weg von der Zusammensetzung der Glasphase nach der Produktion zur Zusammensetzung der Glasphase an der Kontaktseite zur Schmelze (violetter Pfeil in Bild 8), werden beide Bereiche durchschritten.

Gefüge eines schmelzgegossenen AZS-Palisadensteines

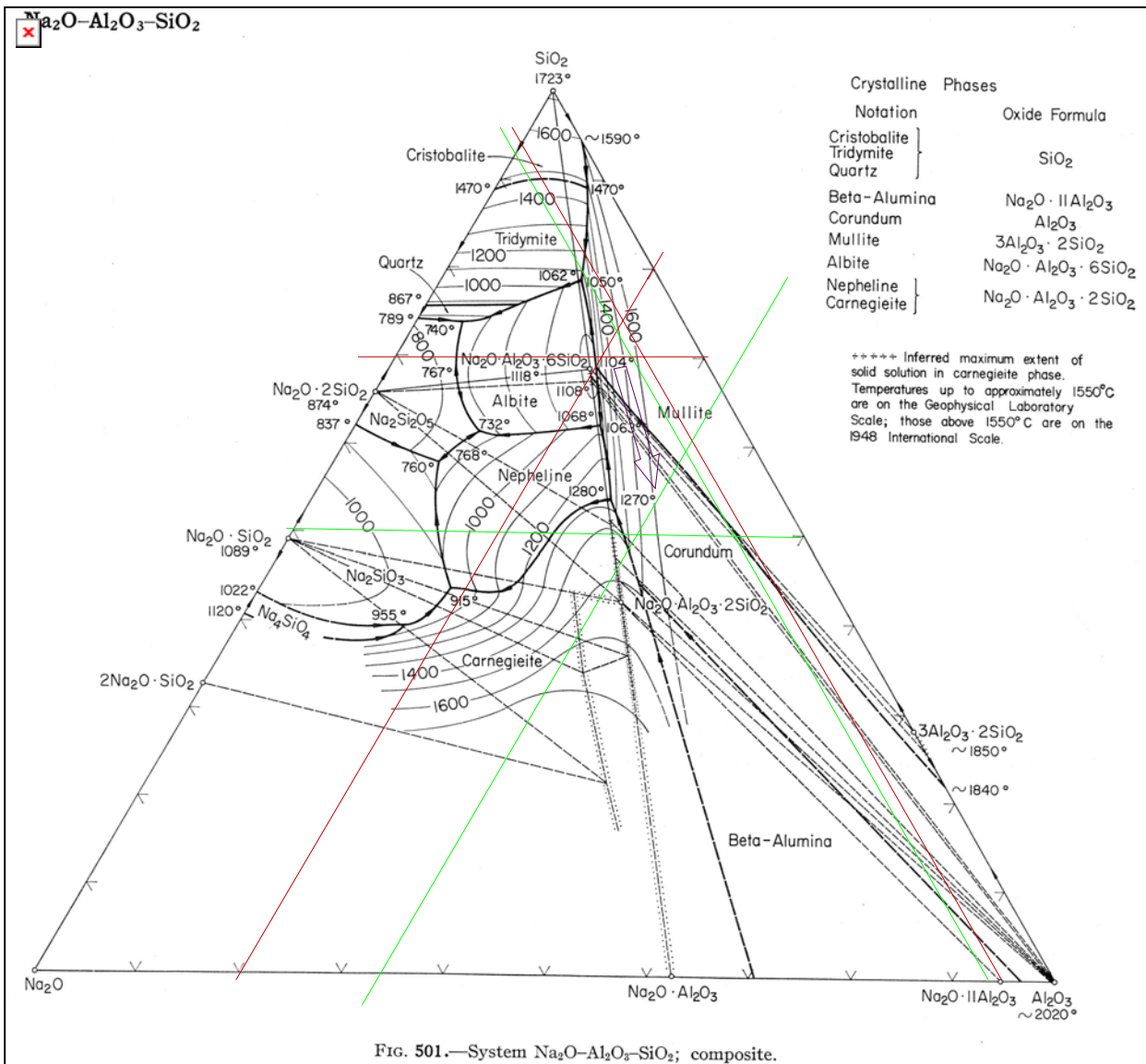


Bild 8: Im Phasendiagramm Al₂O₃ – SiO₂ – Na₂O ist die Zusammensetzung der Glasphase nach der Steinherstellung (Dreieck zw. den roten Linien) und an der Kontaktfläche zur Schmelze (Dreieck zw. den grünen Linien) gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung der Dünnschliffe konnten nahe der Kontaktseite zur Schmelze sowohl sekundärer Korund (Bild 9a) als auch Mullitnadeln (Bild 9b) nachgewiesen werden.

Wird der stetige Temperaturanstieg von der kalten zur heißen Seite hin gestört durch Lastwechsel, veränderte Verbrennungseinstellungen oder ähnlichem, so kann es auch zur Rekristallisation von sekundärem Baddeleyit kommen. Diese lassen sich jedoch im vorhandenen Gefüge nicht ohne weiteres von bereits vorhandenen freien Baddeleyiten aus der Produktion unterscheiden.

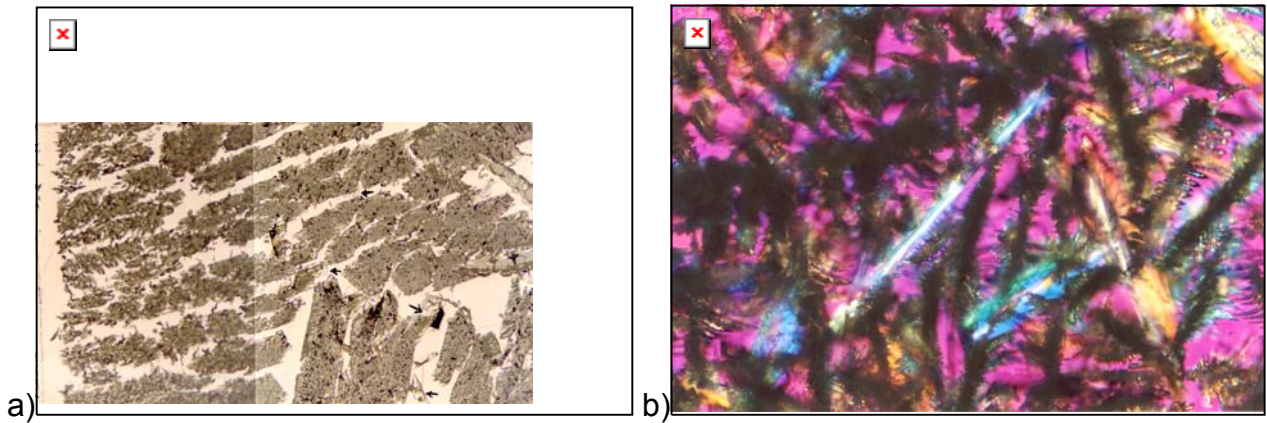


Bild 9: a) freier Korund aus der übersättigten Glasphase; b) Mullitnadeln aus der übersättigten Glashase.

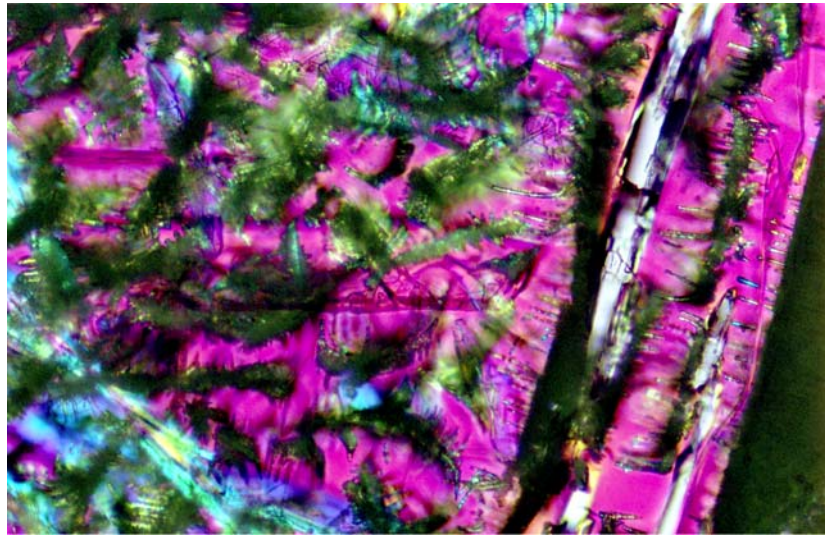


Bild 10: Bildung nephelitischer und/oder leucitischer Phasen bei der Abkühlung der AZS-Steine nach dem Einsatz.

Kühlt man die Palisadensteine bei der Wannenlöschung langsam (über mehrere Tage) ab, so kann das Auftreten weiterer Kristallphasen beobachtet werden. Bild 10 dokumentiert das Erscheinen von Mineralphasen wie Nephelin und Leucit, die allerdings nicht während des Einsatzes im Palisadenstein auftreten sondern erst nach dem Einsatz. Bei der Probenahme von AZS-Steinen und entsprechend langsamer Abkühlung, um mechanische Schädigungen der Probe zu vermeiden, können diese und andere Feldspat-ähnliche Phasen je nach Zusammensetzung der zu erschmelzenden Gläser auftreten. Zur Bestimmung der Phasen sind entsprechende Phasendiagramme zu Rate zu ziehen.

7. Zusammenfassung

Die Untersuchung eines Steinrestes aus einer Seitenwandpalisade in Höhe der Spiegellinie erlaubt erste Aussagen über die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung und den auftretenden Mineralphasen. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass das Auftreten von Mullit in schmelzgegossenen Steinen, nicht durch die Steinqualität bedingt ist. Hier spielen Lösungsvorgänge von Aluminiumoxid durch die alkalhaltige Glasphase und das Erreichen der Sättigungskonzentration bei gegebener Temperatur die entscheidende Rolle. Die Anreicherung an Alkalien ist durch die Eindiffusion aus der Glasschmelze bedingt. Außerdem kann sich auf Grund der selben Vorgänge auch Korund abscheiden. Die mit der Mikrosonde gemessenen Diffusionsprofile sind vor allem bei den Alkalien (Na, K) nicht ohne weiteres nachvollziehbar und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Der Autor dankt Fr. Dr. G. Boymanns für die Herstellung der Dünnschliffe und die Durchführung der Untersuchungen am optischen Mikroskop, Fr. K. Hitzler für die Untersuchungen mit der Mikrosonde und Prof. Dr. F. Gebhardt für seine freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie einem Glashersteller, der den Palisadenstein für die Untersuchungen zur Verfügung stellte.

8. Literatur

- [1] Fleischmann, B.: Glassy phase segregation from AZS blocks. (Review Report). Glass Sci. Technol. 78 (2005) 6, 295 – 300.
- [2] Recasens, J. et al.: Étude des phénomènes de diffusion à l'interface verre-réfractaire alumine-silice-zircone électrofondu. Glastechn. Ber. 45 (1972) 12, 552-557.
- [3] Попов, О. Н. et al.: ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАВЛЕНОЛИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ (Herstellung und Anwendung schmelzgegossener Feuerfestmaterialien). Moskau, МЕТАЛЛУРГИЯ.1985.
- [4] Hreglich, S.: Metodologie di controllo sui materiali refrattari da vetro. Vetro Informazione 49 (1989) 2, 8-13.
- [5] Smrček, A.: Evolution of the composition of commercial glasses 1830 to 1990. Part I: Flat glass. Glass Sci. Technol. 78 (2005) 4, 173 - 184
- [6] Routschka, G. (Hrsg.): Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Vulkan-Verlag, Essen. 2001. 3. Aufl.
- [7] Manfredo, L. J.; R. N. McNally: Solubility of refractory oxides in soda-lime glass. J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 8, C-155 – C-158.
- [8] Brückner, R.: Sättigungskonzentrationen an der Phasengrenze feuerfester Materialien und Hohlglasschmelze. Glastechn. Ber. 57 (1984) 5, 112-120.