

HVG-Mitteilung Nr. 2140

Standzeitverlängerung von Feuerfestmaterial im Kontakt mit Glasschmelze

H. Hessenkemper, R. Weigand,

Inst. f. Keramik-, Glas- u. Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg

Vortrag in der gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse II und VI der DGG
am 24.9.2008 in Jena

1. Einführung

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Veredelung, verbunden mit einer Standzeitverlängerung, von Feuerfestmaterial im Kontakt mit Glasschmelze. Durch den Kontakt kommt es zur Wechselwirkung zwischen Feuerfestmaterial und Glasschmelze, die zur Korrosion führt. Das heraus- bzw. aufgelöste Feuerfestmaterial in der Schmelze führt meist zu unerwünschten Begleiterscheinungen bzw. Produktionsstörungen wie Einschlüssen oder Schlieren. Zusätzlich kommt es zum Eindringen der Glasschmelze in den Porenraum der Feuerfestmaterialien (Infiltration), wodurch Blasen in die Schmelze gelangen und so zu Produktionsproblemen führen [1–2].

Da Feuerfestmaterialien in energieintensiven Industrien eine entscheidende Rolle zukommt und einen Hauptanteil der Investitionskosten einer Anlage ausmachen, stellt die Lebensdauer einer Anlage eine hohe wirtschaftliche Relevanz vor allem durch die stetig wachsende Nachfrage an Glaserzeugnissen und die steigenden Energiepreise dar [3]. Da Qualität produziert und nicht sortiert wird, ist es unverzichtbar schon bei der Zustellung der Wanne möglichst ideale Voraussetzung für eine hohe Korrosionsbeständigkeit und damit eine geringe Wechselwirkung zu schaffen. Um den Angriff auf das Feuerfestmaterial zu reduzieren ergeben sich zwei strategische Möglichkeiten: neue Stoffsysteme zu entwickeln oder die verfahrenstechnische Optimierung solcher Werkstoffe bei der Herstellung und/oder im Einsatz. In der Vergangenheit kam es zur Entwicklung von schmelzgegossenen Feuerfeststeinen, welche durch eine Porosität von nahezu Null den korrosiven Angriff minimieren, aber durch steigende Herstellungskosten bei der Investition einer Anlage ins Gewicht fallen [4].

Einen neuen, ökonomischen Weg geht die hier vorgestellte Methode, bei der in porösen Feuerfeststeinen durch Infiltration von Metallverbindungen eine Sauerstoffsenske im Porenraum des Feuerfestmaterials erzeugt wird. Diese schafft eine reduzierte Atmosphäre im Porenraum, wodurch die Lebensdauer erhöht wird.

2. Experimenteller Teil

2.1 Steine

Für die Behandlungen und die Untersuchungen wurden drei Steinsorten verwendet. Zum Einsatz kamen ein Schamotte-, ein Zirkonsilikat- und ein Korund-Zirkon-Stein. Die beiden ersten Steinsorten wurden aufgrund ihrer geringen Beständigkeit ausgewählt um einen Behandlungserfolg gut kenntlich zu machen.

2.2 Behandlungsprozess

Die Proben wurden in eine Lage Aluminiumfolie gewickelt und bei der Behandlungstemperatur drei Stunden unter Formiergasatmosphäre behandelt. Es kamen zwei Behandlungstemperaturen (710 °C und 910 °C) zur Anwendung. Zusätzlich zu den behandelten und unbehandelten Proben wurde eine Serie Temperproben untersucht,

welche drei Stunden bei 710 °C in Formiergasatmosphäre gehalten wurden, um den Einfluss des reduzierten Brandes zu charakterisieren.

2.3 Charakterisierung des Behandlungserfolges

Die behandelten Steine konnten nach der Behandlung optisch aufgrund der Farbänderung charakterisiert werden. Zusätzlich dazu kamen rasterelektronenmikroskopische Messungen zum Einsatz um Einlagerungen im Probengefüge zu bestimmen und zu charakterisieren. Um die Veränderung des Porengefüges zu beschreiben wurde die Porosität der Steine mittels Quecksilberdruckporosimeter bestimmt.

2.4 Korrosionsausmaß

Aufgrund der geringen Beständigkeit von Schamotte und Zirkonsilikat wurde bei diesen Steinen das Korrosionsausmaß mittels statischen Fingertest bestimmt. Hierfür kam eine Temperatur von 1360°C während des zwanzigstündigen Glasangriffes zum Einsatz. Die Korund-Zirkon-Steine wurden mittels dynamischen Fingertest untersucht. Dabei wurden die Proben 24 Stunden bei 1475°C mit $65 \frac{U}{min}$ in einer reduzierten Atmosphäre (N_2) dem Glasangriff ausgesetzt, um das Aluminium im Gefüge vor Oxidation zu schützen. Zur Charakterisierung des Korrosionsausmaßes wurde bei den Schamotteproben die Korrosionsfläche (Abb. 1 links) und bei den Zirkonsilikat- und den Korund-Zirkon-Proben die maximale Korrosionstiefe (Abb. 1 rechts) aufgenommen.



Abb. 1: Charakterisierung des Korrosionsausmaßes für Schamotte (links) und Zirkonsilikat bzw. Korund-Zirkon (rechts).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Behandlungserfolg

Infolge der Temperaturbehandlung kommt es zur Graufärbung der Steine durch eine Reduktion der Verunreinigungen. Die behandelten Proben unterscheiden sich deutlich von der Temperprobe (stärkere Graufärbung) infolge der Einlagerung von Aluminium in das Gefüge der Feuerfeststeine durch die Behandlung (Abb. 2).

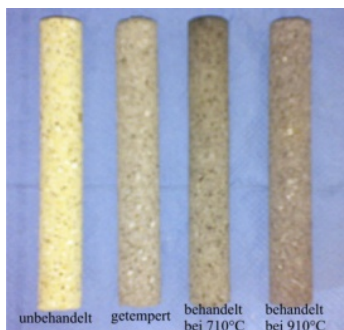


Abb. 2: Graufärbung der Proben infolge der Behandlung.

Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass es zur Einlagerung von Aluminium in das Steingefüge durch die Behandlung bei 710°C kommt. Diese wird fest in das Gefüge durch Mullitbildung im Grenzbereich eingebaut (Abb. 3 links). Durch die Behandlung bei 910°C kommt es zusätzlich zu dem Einbau zur Bildung von Aluminiumnitrid-Whiskern, welche sich aus dem metallischen Aluminium in der Probe und dem Stickstoff aus der Formiergasatmosphäre bilden (Abb. 3 rechts).

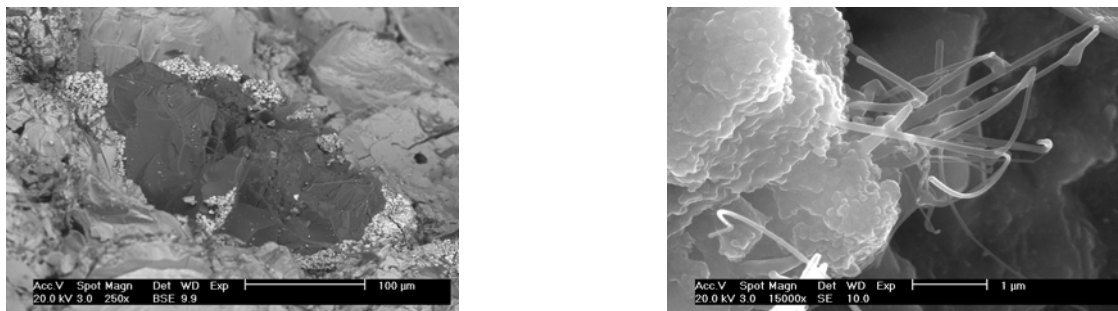


Abb. 3: Einbau von Al in das Gefüge (links; 710°C) und Bildung von AlN (rechts; 910°C).

Infolge der Behandlung kommt es zu einer Veränderung der Porosität. Diese sinkt signifikant durch die Infiltration um 40 bis 50 % (Abb. 4). Es ist auch deutlich zu erkennen, dass es durch die reine Temperaturbehandlung (getemperte Proben) zu einer Veränderung im Steingefüge kommt, was anhand einer veränderten Porosität erkennbar wird. Der Umwandlungsprozess während des Tempervorgangs wurde nicht weiter untersucht.

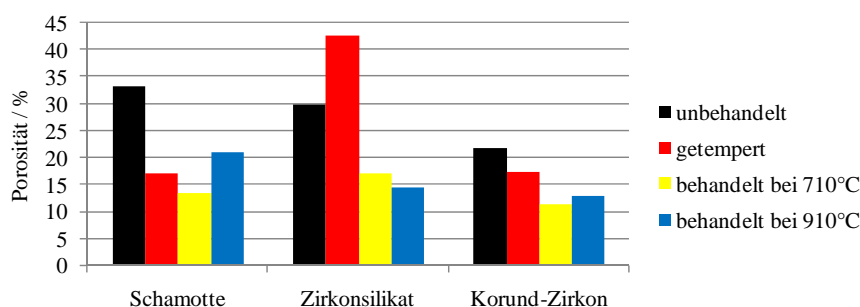


Abb. 4: Veränderung der Porosität durch die Behandlung.

3.2 Fingertests

3.2.1 statischer Fingertest

Durch die Behandlung der Schamotteproben kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit in Weiß- und Braunglas. Abbildung 5 zeigt den normierten Korrosionsangriff. Die Temperproben wie auch die bei 910°C behandelten Proben liegen im gleichen Niveau wie die unbehandelte Probe. Der Brand bei 910°C wirkt sich negativ auf das Gefüge aus, wodurch ein Verbesserungseffekt durch die Behandlung nicht zu erkennen ist. Die Behandlung bei 710°C zeigt aber infolge der erzeugten Kapillardepression durch die Sauerstoffsinke Aluminium eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit. Diese Erhöhung ist besonders in Weißglas mit einer Verbesserung von 20 % zu erkennen.

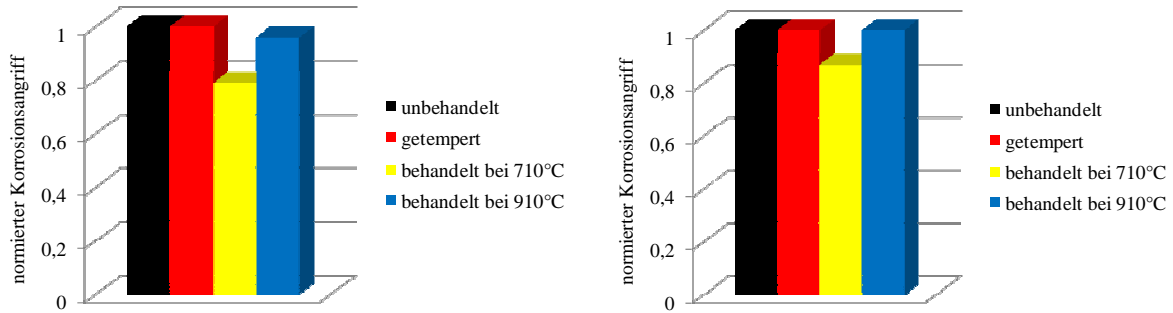


Abb.5: Korrosionsausmaß Schamotte in Weiß- (links) und Braunglas (rechts).

Die Behandlung der Zirkonsilikatsteine zeigten ähnliche Ergebnisse (Abb. 6). Auch hier führt die Behandlung bei 710°C zu einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit besonders in Braunglas mit ca. 32 % Verbesserung.

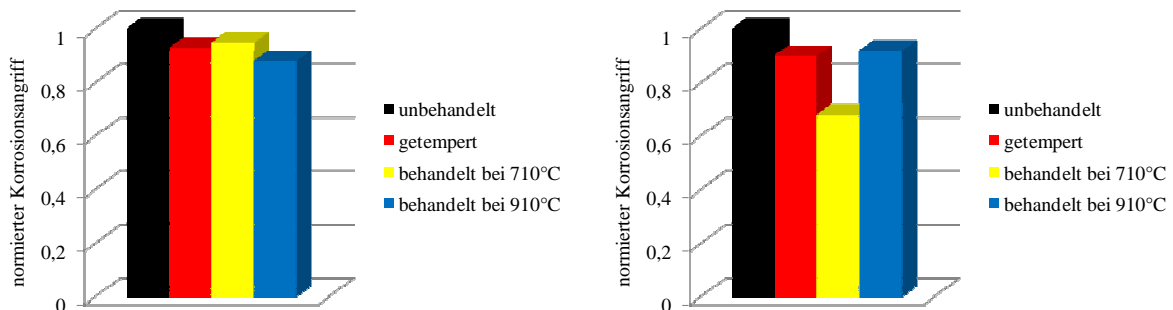


Abb.6: Korrosionsausmaß Zirkonsilikat in Weiß- (links) und Braunglas (rechts).

Die Werte von Schamotte und Zirkonsilikat können aber nicht miteinander verglichen werden, da sich neben der Chemie der Steine auch deren Porosität unterscheidet und damit verschiedene Parameter vorliegen. Auch der Korrosionsangriff zwischen Weiß- und Braunglas unterscheidet sich deutlich. Aufgrund der höheren Oberflächenspannung der reduzierten Schmelze fällt deren Angriff etwas geringer aus als bei der oxidierten. Dies geht aufgrund der Normierung des Korrosionsausmaßes nicht aus den Messergebnissen hervor und sei nur am Rand erwähnt.

3.2.2 dynamischer Fingertest

Für den dynamischen Fingertest wurden nur Proben verwendet, die bei 910°C behandelt wurden, da bei 710°C ein geringer Behandlungserfolg aufgrund noch nicht überwindener Grenzflächenspannungen zu erkennen war. Auch kam es nur zur Korrosionstests in Weißglas infolge geringer Durchsatzmöglichkeiten. Es zeigte sich, dass es durch die Behandlung bei 910°C zu einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit um 12 % kommt (Abb. 7).

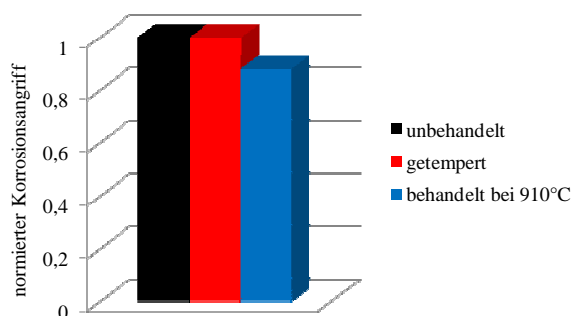


Abb. 7: Korrosionsausmaß Korund-Zirkon in Weißglas.

Zusammenfassung & Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass eine Infiltration von Feuerfestmaterial durch Aluminium möglich ist und zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Feuerfestmaterialien beiträgt. Dabei führt der Weg zum Erfolg über Aluminiumfolie, welche um die Probe gewickelt bei Temperaturen oberhalb von 700 °C eine Anreicherung von Aluminium im Feuerfeststein bewirkt. Bei diesen Temperaturen bildet sich Aluminiumschmelze, welche mit dem Sauerstoff in den Poren reagiert. Es kommt dadurch zu einer Unterdruckbildung im Porenraum, wodurch die hemmende Grenzflächenspannung überwunden wird und die Steine infiltriert werden. Ferner kommt es zur festen Verankerung der Aluminiemeinlagerung im Gefüge des Feuerfeststeins durch die Bildung von Mullitphasen im Grenzflächenbereich zwischen Aluminium und keramischem Gefüge. Das Aluminium wirkt im Porenraum als Sauerstoffs Senke, wodurch es zur Erzeugung einer Kapillardepression in den Poren kommt. Durch diese reduzierte Atmosphäre wird die Grenzflächenspannung im Kontaktbereich deutlich erhöht und damit das Eindringen der Glasschmelze in den porösen Feuerfestkörper minimiert.

Versuche an Schamotte-, Zirkonsilikat- und Korund-Zirkon-Steinen haben gezeigt, dass es in Folge der Veredelung mit Aluminiumfolie zu einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Steine kommt. Diese liegt abhängig von Glas- und Steinsystem zwischen 12 und 32 %.

Bei den hier dargestellten Ergebnissen handelt es sich um Resultate aus unoptimierten Versuchsbedingungen. Es gilt daher die Behandlungs- und Versuchsparameter weiter zu optimieren als in den hier dargestellten Vorversuchen um die in diesem Fall gezeigte prinzipielle Machbarkeit so energieeffizient wie möglich in eine technologische Anwendung umzusetzen.

Literatur

- [1] Jebesen–Marwedel, H.; Brückner, R.: Glastechnische Fabrikationsfehler. 3., völlig überarbeitete Auflage, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1980 – ISBN 3–540–094954.
- [2] Jebesen–Marwedel, H.: Blasenbildung in Glasschmelzen aus Poren feuerfester Steine. In: Glastechnische Berichte 20 (1942), S. 221–227.
- [3] Tiegs, T.N.; Montgomery, F.C.; Blue C.A.: High–Density Infrared Surface Treatments of Refractories. Forschungsbericht U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (2005), S. 1–45.
- [4] Evans, G.: Glassmaking refractories–looking to the future. In: Glass Technology 41 (2000), S. 109–111.

Kurzfassung

Es wird eine kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Veredelungsverfahren von Feuerfeststeinen im Glasschmelzkontakt vorgestellt. Durch den Einbau von reduzierend wirkendem Aluminium in das keramische Gefüge der Steine ist es möglich die Grenzflächenspannung zu erhöhen und damit das Eindringen der Schmelze in die Poren und den Korrosionsfortschritt zu erniedrigen.

Abstract

Increasing of the durability of refractories in contact with glass melt. An economic alternative to traditional refining methods of refractory bricks in contact of glass melt are shown. It is possible to increase the interface tension through the integration of aluminum into the pore volume which works as reducing substance in the ceramic structure of the bricks. So the infiltration of the pores by melt and the progress of corrosion decrease.

Stichwörter

Glasschmelze, Korrosion, Lebensdauererlängerung, Kapillardepression, Infiltration.