

Über die Erhöhung der Lebensdauer der feuerfesten Erzeugnisse

von Dr.-Ing. WLAD. ŠKOLA, Aussig.

(Eingeg. 25. Oktober 1926.)

Ein feuerfester Stein ist während seiner Verwendung den verschiedensten Beanspruchungen ausgesetzt, welche oft gleichzeitig auf verschiedenste Art seine ursprünglichen chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften ändern und eventuell seine Zerstörung hervorrufen. Die Bemühungen der Erzeuger von feuerfesten Produkten gehen dahin, die Eigenschaften derart zu gestalten, daß sie den an sie während der Verwendung gestellten Anforderungen am besten entsprechen. Diesen Zweck erreicht man unter anderem durch entsprechende Wahl der Rohstoffe, durch die richtige Vorbehandlung, sowie auch durch zweckmäßige Anpassung des Formens, Trocknens und Brennens. Es ist eine allbekannte Tatsache, daß diese einzelnen Operationen auf die sorgfältigste Weise erwogen werden müssen, um einen seinem Zwecke richtig angepaßten Stein erzeugen zu können.

Eine der wichtigsten Rollen hierbei spielt der Brennprozeß. Der Mechanismus der Umwandlungen, welche beim Brennen der keramischen Produkte, und namentlich Silica- bzw. Dinas- und Schamotteerzeugnisse, stattfinden, ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen. Bei den Schamotteerzeugnissen wurde festgestellt, daß durch den Brennprozeß eine weitgehende Umwandlung der Erzeugnisse stattfindet, daß hierbei jedoch durch einmaliges Brennen, wenn auch bei hohen Temperaturen, ein feuerstabiler Zustand nicht erreicht wird. So führt z. B. Dr. Pechtold¹⁾ folgendes über die Einwirkung des zweimaligen Brennens an:

„Nach dem Ergebnis aller Versuche beeinflusst der Brenngang einen Teil der technisch wichtigen Eigenschaften der Fertigprodukte. Da sich chemische Zusammensetzung, Feuerfestigkeit und Volumen jeweils nicht wesentlich ändern, so sind die erhaltenen Differenzen wohl auf eine Umwandlung im Kleingefüge zurückzuführen, wahrscheinlich durch Bildung von Mullit, mit der eine Lockerung des Porenraumes Hand in Hand geht.“

Der nur einmal gebrannte Schamottestein besitzt eine größere Porosität, kleinere mechanische Beständigkeit in der Hitze, schwindet gewöhnlich beim abermaligen Brennen nach und besitzt infolgedessen eine kleinere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Diese Tatsache hängt mit inneren physikalisch-chemischen Umwandlungen der ursprünglichen Tonsubstanz zusammen, aus welcher sich bei hohen Temperaturen kristallinische tonerdereiche Silicate (Mullit, Silimanit usw.) unter gleichzeitiger Entstehung von glasigen, leichter schmelzenden, an Kieselsäure reichen Silicaten bilden²⁾. Namentlich dort, wo ein Schamottestein einer Einwirkung von Schmelzflüssen ausgesetzt ist, ist es von großer Bedeutung, daß diese Umwandlung weitgehendst fortgeschritten ist bzw. daß sich die Masse in möglichst feuerstabilem Zustande befindet.

Durch einmaliges Brennen, wenn auch bei hohen Temperaturen (SK. 15 oder 16), ist also der feuerstabile Zustand nicht zu erreichen³⁾. Ein fertiggebrannter Stein befindet sich im metastabilen Zustande, und sein grobdisperses (makroheterogenes) sowie auch sein feindisperses (mikroheterogenes) Gefüge ändert sich gewalt-

tig durch die Beeinflussung im Ofenbetriebe. Der Stein schwindet nach, versintert, seine Schlackenfestigkeit steigt unter gleichzeitiger Steigerung seiner Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel. Diese Abänderungen sind leicht am Bruche eines längere Zeit im Ofenbetriebe befindlichen Steines zu erkennen, z. B. auf den Bankplatten der Glasschmelzöfen, Steinen der Porzellanöfen, der Feuerungen usw. Durch mikroskopische Untersuchung eines Dünnschliffes eines längere Zeit im Betriebe verwendeten Steines kann leicht die weitgehende Veränderung in der inneren Struktur bzw. der gegebenenfalls schön entwickelten Mullitkristalle festgestellt werden. Die Umwandlung des feuermetastabilen Zustandes in den feuerstabilen Zustand ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern es kommt hierbei auch die Dauer der Temperatureinwirkung, weiter die Einwirkung der Ofengase, der sogenannten „Verunreinigungen“ bzw. „Sinterungsmittel“ des Produktes usw. in Frage.

Wie schon oben erwähnt wurde, geht nun die Bestrebung des Erzeugers dahin, eine möglichst weitgehende Strukturumwandlung zu erzielen, um dadurch die Beständigkeit des Produktes gegen Schlacken-, Schmelz- und Flusseinwirkungen zu erreichen.

Dieses Bestreben ist jedoch durch die Eigenschaften des zu brennenden Materials, wie z. B. Erweichung bei höheren Temperaturen, sowie auch durch die wirtschaftlichen Momente⁴⁾ ziemlich beschränkt. Ein auf normale Weise, wenn auch unter Berücksichtigung aller möglichen Maßnahmen, gebrannter Stein befindet sich immer im metastabilen Zustande und weist infolgedessen eine ziemlich hohe Empfindlichkeit gegen Einwirkung der Schlacken und namentlich gegen alkalische Schmelzflüsse auf. Während des Ofenbetriebes tritt zwar die nachträgliche Umlagerung, in der Mullitbildung bestehend, ein, jedoch ist inzwischen schon die zerstörend wirkende Schmelze bzw. Schlacke oder ähnliches durch die Poren in den Stein eingedrungen; hierdurch sind die chemischen Eigenschaften der dem Angriffe ausgesetzten Stellen weitgehend geändert bzw. ihre chemischen, mechanischen und pyrotechnischen Eigenschaften ungünstig beeinflusst. Die Zerstörung des Steines setzt sich dann fort, da die Oberfläche, die sogenannte „Haut“ des Steines, welche bekanntlich immer widerstandsfähiger als sein Kern ist, von ihrer ursprünglichen Beständigkeit viel eingebüßt hat.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wurde nun gefunden, daß man die Haltbarkeit des Steines bedeutend verlängern kann, wenn man seine Oberfläche so lange vor dem Eindringen der Schlacken schützt, als sich die Umwandlung des feuermetastabilen in den feuerstabilen Zustand praktisch vollzieht. Die Ergebnisse dieser Versuche haben zur Konstruktion von besonderen Schutzmitteln geführt, welche der „Verein für chemische und metallurgische Produktion“ in Aussig a. d. E. unter dem Namen „Resistin“ auf den Markt bringt.

Der Gedanke, das keramische Material durch Überzüge zu schützen, ist nicht neu⁵⁾. Am häufigsten finden Überzüge bei Tiegeln Anwendung, doch überzieht man auch große Flächen, wie z. B. die Innenwände der keramischen Brennöfen. Aufschlämmungen aus Lehm, Ton, Klebsand in Wasser oder in Wasserglas sollen sich für

¹⁾ (Sprechsaal 1926, Nr. 23, S. 376–378.)

²⁾ Vgl. z. B. Trans. ceram. Soc. 24, 224, l. c. 23, 322–329 usw.

³⁾ Dr.-Ing. Fr. Kanhäuser (Sprechsaal 1926, Nr. 23, S. 370).

⁴⁾ („Metall u. Erz“, Heft 4, 1926, XXIII, S. 98.)

⁵⁾ Bischof, Feuerfeste Tone 1925, S. 250.

weniger oder nicht zu hoch beanspruchte Öfen als Innenanstrich bewähren⁶⁾. Eine größere Bedeutung haben jedoch die hochfeuerfesten Überzüge. Hiefür kommen beispielsweise Überzüge aus Carborundum in Frage⁷⁾. Überzüge aus Tonerdesilicaten mit geringer Beimengung von Eisen und Mangan oder deren Oxyde sind durch D. R. P. 243 632 geschützt. Dr. O. Pufahl, D. R. P. 156 756 (1902), beansprucht die Verwendung von seltenen Erden, rein oder in Mischung oder in Form chemischer Verbindung. Thoriumoxyd oder Zinkoxyd unter Zusatz anderer Oxyde, wie beispielsweise Tonerde, Kieselsäure, Titanoxyd, bilden Gegenstand des D. R. P. 287 276 (1913) von Dr. Knöfler. Zirkonoxyd beanspruchen E. P. 224 214 (1924) und D. R. P. 402 020. Die Art des Anbringens des Überzuges betrifft D. R. P. 289 992 (1914) von Dr. Herzfeld, wonach an den zu belegenden Stellen zunächst dünne Schichten eines Gemisches des Grundstoffes mit der Erde und darüber erst die reinen Erden selbst aufgetragen werden. Gleichzeitige Verwendung der feinst gemahlenen keramischen Massen und organischer Substanzen bildet den Gegenstand des D. R. P. 369 875 (1919) von P. Eydam. Nach dem A. P. 1574 862 von A. Benson soll sich eine Überzugsmasse, welche aus einer gepulverten Masse zu gleichen Teilen miteinander verschmolzenen Magnesits, Siliciumdioxids, Kieselgurs und einer Magnesiumchloridlösung besteht, gut bewährt haben. Das Aufbringen der Schutzüberzüge geschieht entweder mit Hilfe einer Spritze⁸⁾ oder durch Auftragen mit dem Pinsel oder durch Ausgießen bei Hohlgefäßen. Ferner bestehen gesetzlich geschützte Verfahren, nach denen Schutzüberzüge auf Ziegel beim Pressen der Ziegel aufgebracht werden. Nach D. R. P. 244 528 werden Schutzüberzüge in der Art der Abziehbilder aufgetragen⁹⁾.

Aus dieser kurzen Übersicht, welche keinesfalls die ganze Patentliteratur der feuerfesten Überzüge erschöpft, geht klar hervor, daß die feuerfesten Überzüge seit langer Zeit Gegenstand der Forschung sind. Bis jetzt blieb jedoch die Anwendung von diesen Mitteln ziemlich beschränkt. Der Grund scheint darin zu liegen, daß ein gut wirkender Überzug gleichzeitig viele Eigenschaften besitzen muß, welche schwer in einem Stoff zu vereinigen sind. Diese Fragen werden z. B. von Liepus im Sprechsaal Nr. 25, 1926, näher behandelt.

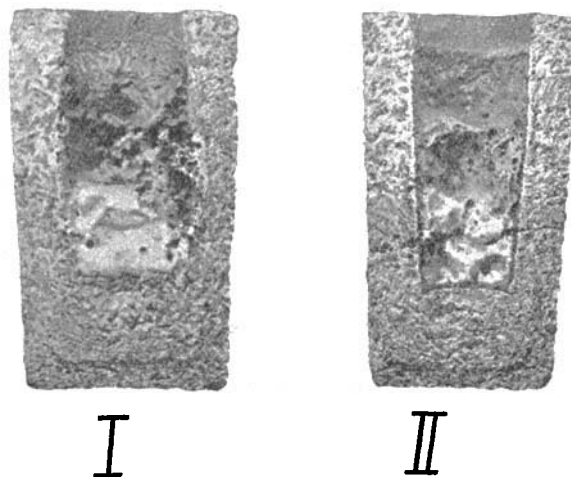
Ich hatte Gelegenheit, die unter dem Namen „Resistin“ vom „Verein für chemische und metallurgische Produktion“ auf den Markt gebrachten Anstriche auf ihre Schutzwirkung zu untersuchen und im Großbetriebe zu verfolgen und konnte hierbei feststellen, daß sie einen bedeutenden Fortschritt auf diesem Gebiete darstellen, bzw. die Lebensdauer des Schamotte-materials, als Folge der oben angeführten Erscheinungen bedeutend verlängern. So z. B. bewähren sich diese Anstriche sehr gut in der Glasindustrie. Ein Hafen, in welchem Kryolith-Opalglas geschmolzen und welcher mit dem Anstriche „Resistin A“ versehen wurde, war nach einer etwa 4 Wochen dauernden Betriebsdauer praktisch gar nicht angegriffen, hingegen bei einem anderen nicht mit dem Anstriche geschützten Hafen war während derselben Zeit die Wand auf die Hälfte abgeschmolzen. Bei der Oberfläche der Glasschmelze wurde auf dem nicht geschützten Hafen eine tiefgehende Korro-

sion wahrnehmbar. Die Oberfläche des mit „Resistin“ geschützten Hafens auch an dieser am stärksten angegriffenen Stelle, war hingegen nur einige Millimeter abgeschmolzen.

Eine weitgehende schützende Wirkung üben diese Anstriche bei chemischen Prozessen, z. B. bei Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumöfen, Bleiöfen usw. aus.

Sehr gute Resultate hat man bei Feuerungen aller Art, namentlich bei Öl- und Kohlenstaubeuerungen erzielt. Bei Kohlenstaubeuerungsanlagen wurde festgestellt, daß der Resistinanstrich eine bedeutende Verlängerung der Lebensdauer des Mauerwerkes bewirkt.

Aus den photographischen Aufnahmen von zwei Tiegeln (siehe Fig.) ist die günstige Schutzwirkung des



Anstriches am besten ersichtlich. Die beiden Tiegel wurden aus derselben, ziemlich grobkörnigen und porösen Masse hergestellt. Die Feuerbeständigkeit des verwendeten Schamotte-materials betrug 36 SK. Porosität auf das Gewicht gerechnet 13 %, das Schamottekorn bis 5 mm. Ein Tiegel wurde innen mit dem Resistinanstriche in einer Stärke von etwa 1 mm vor dem Ausbrennen versehen. Die beiden Tiegel wurden mit einem normalen Natronsulfat-Tafelglassatz gefüllt und nachher in einem Versuchsofen etwa 70 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 1350 ° erhitzt. Der mit dem Resistinanstriche nicht geschützte Tiegel (Nr. I) wurde innen stark korrodiert, die Glasschmelze ist tief in die Tiegelwände eingedrungen, die Schamottekörnchen haben sich losgelöst, hingegen weist der mit dem Anstriche versehene Tiegel praktisch gar keinen Angriff auf. Die hervorspringenden Wände sind intakt geblieben, das Eindringen des Schmelzflusses konnte nicht beobachtet werden.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß man sogar mit einem sonst für das Glasschmelzen nicht geeigneten, grobkörnigen, porösen Material, unter Verwendung des Resistinanstriches sehr günstige Ergebnisse erzielt hat. Es ist anzunehmen, daß die Verwendung von diesen Anstrichen eventuell zu einer Neuorientierung der feuerfesten Materialien führen kann. Hierbei sei hervorgehoben, daß nach längerer Zeit der Anstrich durch die lösende Wirkung der Schmelze verzehrt wird, das seinerzeit angestrichene Material jedoch weiter vorzüglich widersteht, da die oben erwähnte innere Umlagerung die Schlackenfestigkeit erhöht hat. Die bemerkenswerte Wirkung des Resistinanstriches besteht also einerseits darin, daß die oberen Flächen des Baustoffes durch eine hochwiderstandsfähige Schicht geschützt werden, andererseits, und das ist

⁶⁾ Engl. Pat. 235 505, 1925 u. Amer. Pat. 1 534 237, E. Holley u. D. Meloche.

⁷⁾ Engels, D. R. P. 118 208, 1899.

⁸⁾ Ztschr. f. d. deutsche Eisenhüttenwesen 45, Heft 49, S. 2022/25; Chem.-Ztg. 44, 267 [1926]; Feuerfest, Heft 4, 38 [1926]; Tonind.-Ztg. 1925, S. 739.

⁹⁾ (Bischof, ebenda.)

gerade das Wesentliche, daß die Beständigkeit des geschützten Materials direkt beeinflusst wird.

Ferner hat sich dieses Erzeugnis als vorzügliches Abdichtungsmittel der Fugen, namentlich dort, wo auf eine möglichst große Gasdichtheit Wert gelegt wird, sehr gut bewährt, beispielsweise bei speziellen Muffel- und Retortenöfen. Hierbei hat sich herausgestellt, daß

die Anstriche auch den Einwirkungen von glühenden chlorhaltigen Gasen einen vorzüglichen Widerstand leisten.

Diese Abhandlung ist als ein vorläufiges Referat über die Wirkung der Anstriche bzw. des Resistins zu betrachten. Auf die näheren Betriebsdaten werde ich in der nächsten Veröffentlichung zurückkommen.

[A. 304.]

Zur Frage des Abbindens des Dihydrats des Calciumsulfats

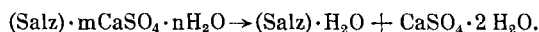
Von Prof. PETER P. BUDNIKOFF.

Technologisches Institut, Laboratorium f. anorganische Technologie, Charkow.

(Eingeg. 14. Okt. 1926.)

Die Hydratation des natürlichen Anhydrids oder des künstlichen, welcher durch Brennung von Dihydrat im Temperaturintervall 400–700° erhalten wird, kann, wie es wir bereits mitgeteilt haben¹⁾, mit Hilfe von verschiedensten Stoffen — Säuren, sauren und neutralen Salzen und Basen — durchgeführt werden. Die die Hydratation beschleunigende Wirkung der Stoffe kann dadurch erklärt werden, daß CaSO_4 , komplexe Verbindungen zu bilden vermag.

Am allerwahrscheinlichsten bildet der Anhydrit auf seiner Oberfläche in Gegenwart von Wasser und Salz unbeständige komplizierte Hydrate: — $(\text{Salz}) \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Das sich so bildende unbeständige Hydrat zerfällt nachher nach der Formel:



Nach dem ersten Prozeß der Hydratation folgt der zweite — das Abbinden. Der Prozeß des Abbindens kann aber durch die Hydratation allein nicht erklärt werden; eine wichtige Rolle spielt hier, wie der Verfasser auf mikrochemischem Wege ermittelt hat²⁾, auch eine Umkristallisation. In vielen Fällen wurde eine bedeutende Festigkeit des Zements erzielt, obwohl zuerst eine geringe Hydratation erhalten wurde. Mit wachsender Zermahlungsfeinheit steigt entsprechend die Affinität zum Wasser. Bei sauren Salzen kann die Zermahlungsfeinheit geringer als bei neutralen Salzen sein. Je tiefer die Hydratation sich vollzieht, desto mehr wird die Umkristallisation beobachtbar, und desto fester wird der erhaltene Zement.

Bei Zerreißversuchen des Anhydridzements (mit Natriumbisulfat und anderen als Katalysatoren) wurden vom Verfasser folgende, wellenartige Werte erhalten:

Zeit	Zerreißfestigkeit
Nach 1 Std.	1 kg/qcm
„ 1,5 „	4,8 „
„ 2,5 „	14,0 „
„ 5 „	19,8 „
„ 8 „	25,0 „
„ 12 „	14,9 „
„ 24 „	16,6 „
„ 2 Tagen	25,0 „
„ 4 „	27,5 „
„ 7 „	26,5 „
„ 10 „	35,0 „
„ 28 „	48,5 „
„ 2 Monaten	49,0 „

¹⁾ P. P. Budnikoff und J. Syrkin, Ber. Polytechn. Inst. Iwanowo-Wosnessensk (russ.) Nr. VII, S. 84 [1923]. P. P. Budnikoff, Tonind.-Ztg., Nr. 7 u. 8 [1926]. D. R. P. 420 957.

²⁾ P. P. Budnikoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 141 [1926]. Ber. Polytechn. Inst. Iwanowo-Wosnessensk (russ.), Nr. VIII, S. 32 [1924]. Stroitel'naya Promyshlennost, Nr. 3 [1926], Moskau.

Diese Erscheinung ist dadurch erklärbar, daß das Verhältnis zwischen den Mengen von Zusatz, Anhydrit und Wasser in den Maximapunkten der Festigkeitskurve der Bildung von komplizierten komplexen Verbindungen — Hydraten entspricht, welche weniger beständig als das Dihydrat sind, und das Abbinden bedingen. Im weiteren folgt ein Übergang der unbeständigen primären Hydrate in Dihydrat, und die Kurve steigt wieder. Nach einiger Zeit scheidet der Katalysator auf der Oberfläche des erstarrten Zements in Form einer dünnen Kristallschicht aus. Dieses läßt sich besonders anschaulich auf mikrochemischem Wege beweisen.

Wenn man annimmt, daß der unlösliche Anhydrit unter der Einwirkung von Katalysatoren zuerst hydratisiert und das sich bildende Dihydrat nachher umkristallisiert, ist es zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Wasserlösungen von verschiedenen Stoffen auf das feinermahlene Dihydratpulver auch eine Umkristallisation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stattfindet. Dieses wurde durch Versuche bestätigt.

Künstlich erhaltener Gips, Dihydrat in Form von dünnen Prismen, wurde in einer Achatschale zu dünnem Pulver verrieben, ein Teil davon wurde mit destilliertem Wasser, der andere mit 1%iger Lösung von Natriumbisulfat bearbeitet. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß der mit Wasser angerührte Gips während fünf Wochen, der Dauer der Beobachtungen, unverändert blieb. Im weiteren erfolgt auch eine Umkristallisation des fein vermahlenden Dihydrats beim Digerieren nur mit Wasser, dieser Prozeß verläuft aber sehr langsam. Bei manchen Katalysatoren waltet der Umkristallisationsprozeß besonders stark hervor. Diese Beobachtungen führten den Verfasser zum Verfahren der Darstellung eines Gipsbindemittels ohne Brennen³⁾ und nur durch Feinermahlen des natürlichen Gipses in Gegenwart einer gewissen Menge von Katalysator (höchstens 0,3%). Bei einer Zermahlungsfeinheit des natürlichen Gipses auf 9000 Maschen pro Quadratcentimeter ohne Rückstand wurden folgende Werte erhalten:

Versuch Nr.	Zusatzmenge von NaHSO_4 in Proz.	Zerreißfestigkeit kg/qcm nach		
		3 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
1	0,3	19,8	38,5	70,0
2	0,5	15,2	29,7	41,5
3	1,0	10,7	22,2	33,7
	id. H_2SO_4			
1	0,5	16,5	34,0	39,3
2	1,0	9,2	17,0	26,4
3	2,0	6,0	8,0	17,2

³⁾ P. P. Budnikoff und M. Lewin, Arbb. Staats-Experimental-Inst. f. Silicate (russ.), Heft 14, 1924. D. R. P. 432 542.