

Bestimmung der Korrosionsrate von feuerfestem Material durch Glasschmelzen bei erzwungener Konvektion

Von Reiner Gorris*), Rolf Brückner und Manfred Dunkl, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe – Anorganische Werkstoffe – der Technischen Universität Berlin)

(Eingegangen am 31. August 1978)

Die Methode der rotierenden Scheibe wird in modifizierter Weise zur Ermittlung der Korrosion feuerfester Stoffe durch Glasschmelzen angewandt, um einen tieferen Einblick und quantitative Daten über den Einfluß der erzwungenen Konvektion zu erhalten. Es wurde ein Untersuchungsverfahren entwickelt, das gegenüber den bisher verwendeten Testverfahren für hochviskose industrielle Glasschmelzen die folgenden Vorteile besitzt: Vorliegen definierter und zugleich mathematisch beschreibbarer Konzentrations- und Strömungsverhältnisse; relativ geringe Strömungsgrenzschicht- und Diffusionsschichtdicken; Erfassung einer Vielzahl von Meßwerten innerhalb vergleichbar kurzer Zeit mit einer bisher noch nicht erreichten Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit; die Ergebnisse lassen sich auf andere Konvektionseinflüsse (z. B. Grenzflächenkonvektion) hinsichtlich der Korrosion übertragen. Am Beispiel zweier feuerfester Steine – eines Chromoxid-Korund- und eines schmelzgegossenen Korundsteines – wird das Verfahren demonstriert.

mungsverhältnisse; relativ geringe Strömungsgrenzschicht- und Diffusionsschichtdicken; Erfassung einer Vielzahl von Meßwerten innerhalb vergleichbar kurzer Zeit mit einer bisher noch nicht erreichten Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit; die Ergebnisse lassen sich auf andere Konvektionseinflüsse (z. B. Grenzflächenkonvektion) hinsichtlich der Korrosion übertragen. Am Beispiel zweier feuerfester Steine – eines Chromoxid-Korund- und eines schmelzgegossenen Korundsteines – wird das Verfahren demonstriert.

Determination of the rate of corrosion of refractories by glass melts in forced convection

The rotating disk method was used in a modified form to determine the corrosion of refractory materials by glass melts and to obtain better information on the influence of forced convection. A test method was developed which has the following advantages over the methods usually used for very viscous industrial glass melts: the existence of defined and mathematically describable concentration and flow distributions; relatively small flow and diffusion boundary

layer thicknesses; the ability to obtain many sets of data of higher accuracy and reproducibility than previously within a relatively short time. The results may also be used in relation to other influences on the corrosion (such as surface tension driven convection). Two examples, a chrome-alumina and a fusion cast alumina refractory, are used to illustrate use of the technique.

Détermination du taux de corrosion de matériaux réfractaires par les fontes de verre dans un régime de convection forcée

On applique une version modifiée de la méthode du disque tournant permettant de déterminer la corrosion des matériaux réfractaires par les fontes de verre et d'obtenir des données quantitatives permettant de se faire une idée plus précise de l'influence de la convection forcée. On a mis au point un procédé d'investigation qui présente les avantages suivants par rapport aux procédés de contrôle classiques de fontes de verre industrielles: obtention de données précises sur les concentrations et les courants qu'il est possible de décrire à

l'aide de modèles mathématiques; épaisseur relativement faible des couches limites des courants et des couches de diffusion; enregistrement d'un grand nombre de valeurs mesurées dans un laps de temps comparable avec une précision et une reproductibilité jamais atteintes. Les résultats peuvent être transposés à d'autres influences de la convection sur la corrosion (convection à la couche limite, par exemple). L'exemple de deux réfractaires (oxyde de chrome-corindon, corindon électrofondu) permet d'illustrer ce procédé.

Die steigenden Ansprüche an feuerfeste Baustoffe führen laufend zu besseren Qualitäten, die wiederum zu verfeinerten und umfangreicheren Qualitätskontrollen zwingen. Neben der Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften bringen vor allem Korrosionstests aufschlußreiche Hinweise über das Verhalten der feuerfesten Materialien beim praktischen Einsatz, sofern sie die in der Praxis auftretenden Besonderheiten berücksichtigen. Eine entscheidende Einflußgröße stellen die Konvektionsströme der mit den feuerfesten Stoffen reagierenden Schmelzen dar.

In Glasschmelzaggregaten treten drei Arten der Konvektion auf: die freie laminare Dichtekonvektion, die freie laminare Grenzflächenkonvektion sowie die erzwungene Konvektion. Bei den bisher üblichen Korrosionstests sind zwar zum Teil qualitativ vergleichende Aussagen über den Einfluß der einzelnen Konvektionsarten auf die Korrosion möglich, jedoch wurde quantita-

tiv der Einfluß der Konvektion auf die Korrosion der feuerfesten Stoffe durch Glasschmelzen bis auf einige punktuelle Ansätze bisher noch nicht bestimmt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an Hand der erzwungenen Konvektionsströmung zu definierten Aussagen über den quantitativen Einfluß dieser Konvektionsart selbst und später über den Einfluß der Dichte- und vor allem der Grenzflächenkonvektion zu gelangen. In dieser Arbeit soll zunächst nur auf die erzwungene Konvektion und ihren Einfluß auf die Korrosion von feuerfestem Material durch Glasschmelzen eingegangen werden, d. h. auf die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Konvektionsströmungsgeschwindigkeit der Schmelze.

*) Jetzt: KARRENA GmbH, Geschäftsbereich Feuerfestbau, Düsseldorf.

1. Literaturüberblick

Die dynamischen Prüfverfahren erlauben es, reproduzierbare Strömungsverhältnisse einzustellen und somit zahlenmäßig vergleichbare Auswertungen der Korrosionsdaten vorzunehmen. Die wichtigsten Verfahren sind Modellwannen [1 bis 4], Drehöfen [1 und 5] und in Glasschmelzen eingetauchte rotierende Körper aus feuerfestem Material [6 bis 14 und 16].

Bei den Verfahren der rotierenden Drehkörper werden mehrere Varianten praktiziert. In der Glasindustrie wird häufig nach dem bei Pilkington Brothers in England entwickelten Verfahren gearbeitet. Mehrere Stäbe werden in einem Halter befestigt, senkrecht in die Glasschmelze getaucht und auf einer Kreisbahn durch diese bewegt. Nach Versuchen mit Stäben quadratischen Querschnitts [8, 12 und 13] werden in letzter Zeit vorwiegend zylinderförmige Stäbe eingesetzt [9 und 14]. Eine andere Variante bilden konzentrisch zum Tiegel rotierende Zylinder. Bei diesen Untersuchungen beschränkte man sich auf nur eine oder auf einen sehr engen Bereich der Umdrehungsgeschwindigkeit und ermittelte nicht explizit die Abhängigkeit der Korrosion von der Konvektionsgeschwindigkeit.

Um grundlegende Erkenntnisse zu erhalten, wurde meist mit Einkristallen oder reinen Oxiden und dergleichen gearbeitet, die der Korrosion in niederviskosen Glasschmelzen einfacher Zusammensetzungen ausgesetzt wurden [7, 10 und 11]. Dabei wurden z. T. auch Vergleiche mit dem Verfahren der rotierenden Scheibe an Modellsubstanzen [11 und 16], Schlacken [15 und 17] und Modellglasschmelzen mit geringen Viskositäten [6 und 7] angestellt. Eine Anwendung auf hochviskose Schmelzen wie die der industriellen Massengläser erfuhr das Verfahren der rotierenden Scheibe noch nicht.

2. Auswahl der Methode der rotierenden Scheibe

Für die auf einer Kreisbahn bewegten zylindrischen Stäbe liegt der Fall des quer angeströmten Stabes vor, für den es ausreichend erprobte Beziehungen für den Stoffübergang gibt. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß sich bei den relativ engen Abständen der Stäbe voneinander und durch die Tiegelwand die Strömungsfelder gegenseitig beeinflussen. Außerdem geraten die Stäbe in direkten Kontakt mit dem aufgelösten Material.

Für den Fall der konzentrisch rotierenden Zylinder („Fingertest“-Methode) in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit gibt es eine halbempirische Beziehung für die Dicke der Prandtlischen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} [18]. In Tabelle 1 sind die Prandtlischen und die Blasiuschen Strömungsgrenzschichtdicken angegeben, wobei letztere an Hand der Beziehung für die ebene Platte ($\delta_{Bl} = \delta_{Pr} \cdot 5/3$) abgeschätzt und erstere näherungsweise berechnet wurde nach:

$$\delta_{Pr} = 12,64 d \operatorname{Re}^{-0,7} \quad \text{mit} \quad \operatorname{Re} = \frac{d^2 \pi n}{\nu 60} \quad (1)$$

Tabelle 1. Abschätzungen zur Strömungsgrenzschichtdicke für $\nu = 50 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $d = 3 \text{ cm}$ Zylinderdurchmesser

Drehzahl n in min^{-1}	Winkel- geschw. ω in s^{-1}	Reynolds- Zahl Re_d	rotier. Zylinder, Grenzschicht- dicken in cm		rotier. Scheibe, Grenzschicht- dicken in cm	
			δ_{Pr}	δ_{Bl}	δ_{Pr}	δ_{Bl}
15	1,57	0,1414	223	370	9,14	22,85
30	3,14	0,2827	137	230	6,46	16,15
100	10,47	0,9425	59	100	3,54	8,85
200	20,94	1,8849	37	60	2,52	6,25

Hierin bedeuten: d den Zylinderdurchmesser in cm, n die Drehzahl in min^{-1} , $\nu = \eta/\rho$ die kinematische Viskosität in cm^2/s . Infolge der hohen Viskositäten der Glasschmelzen liegen die in Tabelle 1 angegebenen Reynolds-Zahlen Re erheblich niedriger, als der Gültigkeitsbereich der Gleichung (1) fordert: $10^3 < \operatorname{Re} < 10^5$. Nach Kingery [18] kann man auf Grund der hohen Viskosität und der hohen δ_{Pr} -Werte davon ausgehen, daß es nicht – wie von Cooper [10] sehr gut dargestellt wurde – zu einer tangential-radial gerichteten Strömung kommt, sondern daß lediglich ein konzentrisch um den rotierenden Zylinder verlaufendes Konvektionsfeld vorliegt. Ferner zeigen die Grenzschichtdicken in Tabelle 1, daß auch bei hohen Drehzahlen selbst bei Tiegeldurchmessern von 150 mm nicht der Fall des in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit rotierenden Zylinders, sondern der Fall zweier konzentrisch rotierender Zylinder vorliegt. Auch hierbei entsteht um den rotierenden Zylinder ein konzentrisch verlaufendes Strömungsfeld [19], so daß der Auflösungsvorgang nicht durch einen stationären, sondern durch einen instationären konvektiven Diffusionsprozeß bestimmt sein dürfte.

Die Berechnung der Strömung in der Nähe rotierender Scheiben ist bei laminarer Konvektion eine der wenigen exakten Lösungen der Navier-Stokesschen Gleichung. Die Berechnungsgrundlagen wurden von Cochran [20] und Levich [21] ausführlich dargestellt. Die Flüssigkeit bzw. Schmelze bewegt sich in einer spiralförmigen Bahn auf die Scheibenoberfläche zu und führt zu relativ geringen Strömungsgrenzschichtdicken. Ferner bewirkt diese Strömung insbesondere, daß die Dicke der Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} über die gesamte Scheibenoberfläche konstant, also unabhängig vom Radius bleibt:

$$\delta_{Pr} = 1,62 \sqrt{\nu/\omega} \quad (2)$$

mit ω als Winkelgeschwindigkeit in s^{-1} .

In Tabelle 1 sind die Werte für δ_{Pr} und für $\delta_{Bl} \approx 2,5 \delta_{Pr}$ [20] im Vergleich zu denen des rotierenden Zylinders angegeben, wobei die kinematische Viskosität mit $50 \text{ cm}^2/\text{s}$ eingesetzt wurde. Man sieht, daß bei der rotierenden Scheibe die Grenzschichtdicken (senkrecht zur Scheibenfläche) nur $1/10$ bis $1/20$ der des rotierenden Zylinders (senkrecht zur Mantelfläche) betragen.

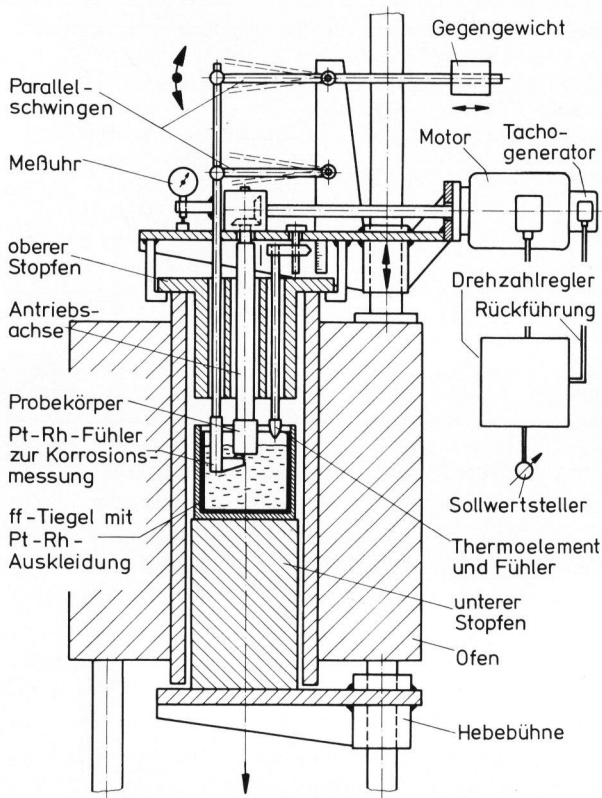


Bild 1. Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Korrosionsrate bei erzwungener Konvektion (Methode der rotierenden Scheibe).

Unter der Annahme konzentrationsunabhängiger Werte von Diffusionskoeffizienten und Viskositäten ergibt sich die Auflösungsgeschwindigkeit zu [21]:

$$j = 0,621 D(\nu/D)^{1/3} (\omega/\nu)^{1/2} \Delta c \quad \text{in g cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

bzw.

$$j = 0,621 D(\nu/D)^{1/3} (\omega/\nu)^{1/2} \Delta c/\rho_{\text{ff}} \quad \text{in cm s}^{-1} \quad (3a)$$

mit D als Diffusionskoeffizient in cm^2/s , $\Delta c = c_s - c_{\infty}$, c_s : Sättigungskonzentration des in Lösung gehenden Stoffes an der Phasengrenze, c_{∞} : dessen Konzentration im Innern der Flüssigkeit in g cm^{-3} , ρ_{ff} : Dichte des feuerfesten Probekörpers in g cm^{-3} . Hiernach ist die Auflösungsgeschwindigkeit proportional $\omega^{0,5}$ bzw. $n^{0,5}$, was durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt werden konnte: bei Korrosionsversuchen von feuerfesten Materialien durch Stahlwerksschlacken [15 und 17], in der Chemie zur Untersuchung von Lösungs- und Abscheidungsvorgängen [22] und bei der Untersuchung der Auflösung von NaCl-Einkristallen in Glycerin [11 und 16], Aluminiumoxid in Kryolithschmelzen [11] oder von Al_2O_3 -Einkristallen in binären Silicatschmelzen [7 und 23].

Es zeigte sich, daß – entgegen der von Levich [21] aufgestellten Einschränkung – auch bei den Grenzschichtdicken, die ein Vielfaches des Scheibendurchmessers betragen, die Abhängigkeit der Auflösungsge-

schwindigkeit mit $n^{0,5}$ gegeben war [16]. Interessanterweise ergaben sich auch noch keine Fehler bei den Messungen, wenn man die rotierende Scheibe bis auf $1/3$ der rechnerisch sich ergebenden Strömungsgrenzschichtdicke zum Tiegelboden hin absenkte. Dies bestätigt, daß auch größere Störungen innerhalb der Strömungsgrenzschicht die Auflösung kaum beeinflussen, was daran liegen dürfte, daß im wesentlichen die Vorgänge im Bereich der Nernstschen Diffusionsschichtdicke δ_N für die Korrosion entscheidend sind. Nach der Beziehung

$$\delta_N = 0,5 \delta_{\text{Pr}} \text{Sc}^{-1/3}; \quad \text{Sc} = \nu/D: \text{Schmidt-Zahl}, \quad (4)$$

die für die rotierende Scheibe gilt, beträgt die Nernstsche Diffusionsschicht nur etwa $1/4000$ der Dicke der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht (vgl. hierzu Tabelle 1).

3. Versuchsaufbau und Beschreibung der Meßmethode

Beim Aufbau der Apparatur für die Versuche mit der rotierenden Scheibe wurde von vornherein auf ein möglichst großes Verhältnis von Tiegeldurchmesser und -höhe zum Durchmesser der rotierenden Scheibe geachtet, um einerseits möglichst ideale Strömungsbedingungen zu erhalten und andererseits die Konzentrationsveränderungen in der Glasschmelze infolge der Auflösung der Proben gering zu halten. Es wurden folgende Daten gewählt: Tiegeldurchmesser etwa 100 mm, Glasbadhöhe etwa 170 mm, Scheibendurchmesser 32 bis 36 mm. Ferner wurde darauf geachtet, daß freie Konvektion infolge thermisch bedingter Dichteunterschiede vermieden wird. Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Der vertikale Rohröfen hat eine Länge von etwa 1 m und einen inneren Rohrdurchmesser von 125 mm. Er wird mit MoSi_2 -Elementen beheizt und erreicht eine maximale Arbeitstemperatur von 1500°C . Die Probekörper werden an einer Achse befestigt, die über ein Winkelgetriebe vom Motor in Rotation versetzt wird. Die Drehzahl der Probekörper läßt sich stufenlos von 5 bis 500 U/min elektronisch regeln und ist durch den rückgekoppelten Tachogenerator in allen Bereichen sehr genau konstant (Fehler $< 1\%$) einstellbar. An Stelle einer scheibenförmigen Probe wird aus Gründen einer unproblematischeren stabilen Befestigung ein Probezylinder eingesetzt. Dieser wurde zunächst 10, später 25 mm tief in die Glasschmelze eingetaucht und die Eintauchtiefe über einen mit einer Edelmetallspitze versehenen Fühler elektrisch gemessen. Der zylinderförmige Probekörper wird über eine kardanische Aufhängung mit einem Zugrohr verbunden und kann damit ausreichend fest gegen die rotierende Antriebsachse verspannt werden (Bild 2). Der Zugmechanismus sitzt in der Achse und rotiert mit dieser. Die Achse sowie alle Befestigungsteile sind aus Korundmaterial. Der Probekörper wird durch einen eingeschliffenen Paßsitz gegenüber der Achse zentriert, und ein Mitnehmerstift stellt den Kraftschluß zwischen Achse und Probekörper her. Eine kleine Bohrung in der Mitte des Probezylinders verhindert das Festsetzen einer

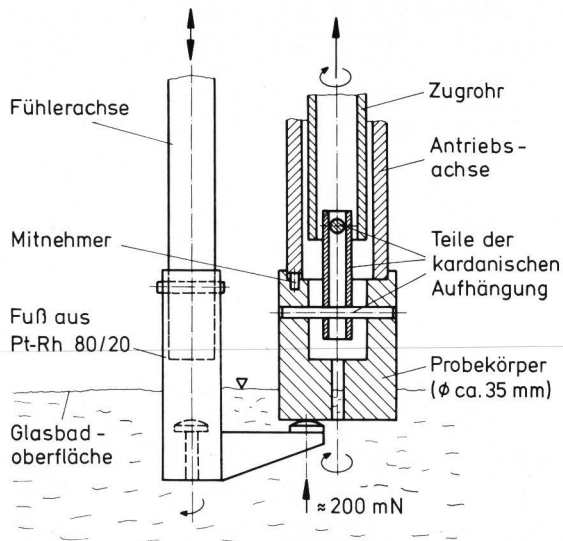


Bild 2. Schematische Darstellung der Probekörperbefestigung und des Längenmeßfühlers.

Gasblase beim Eintauchen der Probe und damit das „Blasenaufwärtsbohren“.

Die Korrosion an der unteren Zylinderfläche, die der an der unteren Fläche der rotierenden Scheiben entspricht, wird nach bestimmten Zeitintervallen bei Versuchstemperatur am eingetauchten, nicht rotierenden Probekörper mit einer Meßvorrichtung bestimmt, wobei als Maß für die Korrosion die Längenabnahme des Zylinders ermittelt wird. Die Meßvorrichtung besteht aus einem PtRh-Fühler, der an einem feuerfesten Rohr angekittet ist (Bild 2), das wiederum an einem Parallelschwingensystem (Bild 1) befestigt ist und sich nahezu reibungsfrei in axialer Richtung bewegen läßt. Mit dem Gegengewicht kann die Andruckkraft des Meßfühlers auf ± 20 mN eingestellt werden. Die Längenveränderung der Probe wird mit einer an der Fühlerachse befestigten Meßuhr bestimmt. Da das Meßsystem und die Antriebselemente des Probekörpers auf einer gemeinsamen Traverse befestigt sind, läßt sich mit dieser Anordnung auch bei hohen Temperaturen nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes die Längenänderung der Probe mit einer Genauigkeit von besser als $\frac{1}{100}$ mm messen.

Während der Rotation der Probe ist der Meßfühler von der Probe weggeschwenkt und behindert somit das Strömungsfeld kaum. Er befindet sich stets in etwa gleicher Höhe wie bei der Stellung in Meßposition, d. h. ungefähr im Temperaturgleichgewicht. Zur Längenänderungsmessung wird der Meßfühler unter die abgestoppte Probe geschwenkt und mit einer Kraft von etwa 200 mN gegen die untere Zylinderfläche gepreßt. Bei jeder Messung wird an vier um 90° gegeneinander versetzten Meßstellen gemessen, die auf einer Kreisbahn des etwa halben Probendurchmessers liegen.

Vor Beginn jeder Messung muß das für eine Längenmessung erforderliche Temperaturgleichgewicht an den Teilen des Längenmeßsystems und der Antriebs-

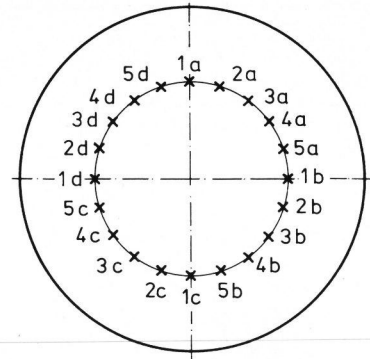


Bild 3. Lage der Meßstellen (1a bis 1d) bis (5a bis 5d) an der unteren Probenstirnfläche für den Längenmeßfühler.

achse des Probekörpers abgewartet werden; denn durch das Einschwenken des Meßfühlers unter die Probe und durch den Stillstand der Antriebsachse während der Messung treten leichte Veränderungen des Temperaturverteilungsgleichgewichtes auf, die zu Abweichungen der Meßwerte gegenüber dem Gleichgewichtszustand von einigen Hundertstel Millimetern führen. Zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes wird der Meßfühler in Meßposition geschwenkt und unbelastet in einem Abstand von etwa $\frac{1}{10}$ mm von der unteren Probekörperfläche belassen. Es zeigte sich, daß eine Zeit von etwa 20 min genügt, um ausreichendes Temperaturgleichgewicht zu erreichen. Bei den unmittelbar danach durchgeführten Längenmessungen wurde zweimal nacheinander an allen vier Meßstellen gemessen. Die Verweilzeit des Fühlers an jeder Meßstelle betrug 30 s, so daß insgesamt 4 min für die eigentlichen Messungen benötigt wurden. Im Anschluß an die Messungen wurde der Meßfühler wieder vom Probekörper weggeschwenkt und dessen Rotation für die nächste Korrosionsrate weiter fortgesetzt. Die Messung dieser und der nächsten Längenänderungen wird nicht mehr an denselben vier Stellen der unteren Kreisfläche der Proben vorgenommen, sondern an jeweils nach jeder Rotationsperiode um 18° von den vorangegangenen vier azimuthal versetzten Meßstellen, da die Störung der Nernstschen Diffusionsschicht zur Beeinflussung der jeweils folgenden Korrosionsrate führte, wenn stets an denselben vier Stellen abgetastet wird, wie sich in Vorversuchen herausgestellt hatte. Insgesamt ergeben sich also fünf Meßstellengruppen mit je vier um 90° versetzten Meßstellen zur Bestimmung von fünf verschiedenen Längenänderungen (Bild 3). Durch einen an der Antriebsachse angebrachten Teilkreis ist es möglich, alle Meßstellen mit ausreichender Genauigkeit einzustellen. Nach der 5. Korrosionsratenmessung wird wieder bei der Meßstelle 1 begonnen.

Die sich ergebenden mittleren Längenänderungen Δl werden gegen die zugehörigen Zeitintervalle aufgetragen (Bilder 4 und 5) und aus dem linearen Teil der Korrosionskurven die Korrosionsrate bestimmt. Diese Korrosionsraten müssen noch um den Betrag der relativen Längenänderung zwischen Probekörperachse und Meßfühler korrigiert werden, die infolge von Kriech-

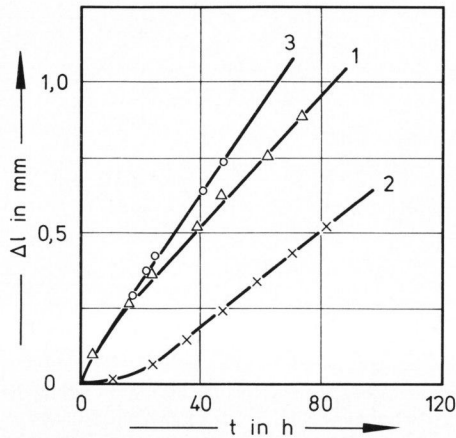


Bild 4. Zeitliche Längenabnahme zylinderförmiger Chromoxidkorundstein-Proben in einer Hohlglasschmelze für verschiedene Drehzahlen.

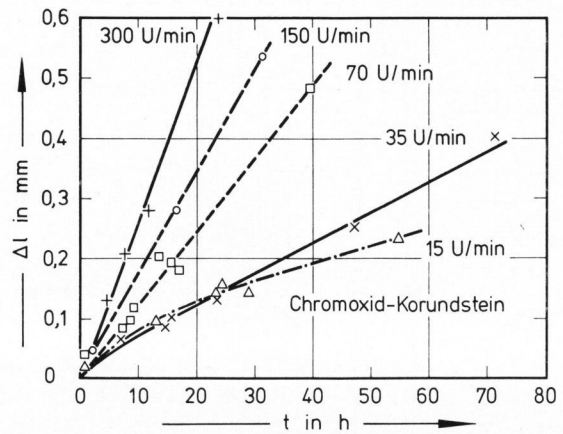


Bild 5. Zeitliche Längenabnahme zylinderförmiger Korundstein-Proben in einer Hohlglasschmelze für verschiedene Drehzahlen.

Sintervorgängen der keramischen Rotationsachse und des Meßfühlers auftritt. Durch Messung der Veränderung des relativen Abstandes vom Meßfühler zur unteren Paßsitzfläche der Rotationsachse vor und nach jeder Versuchsreihe mit einer Meßlehre bei Raumtemperatur können diese Längenänderungen summarisch erfaßt werden. Es zeigte sich, daß die auf die gesamte Dauer eines Versuchs bestimmte stündliche Längenänderung bei allen vergleichbaren Versuchsreihen nahezu konstant blieb, d. h. daß die Kriech- und Sintervorgänge während der Untersuchungen bei der Versuchstemperatur über die Lebensdauer der beiden Achsen hinweg konstante Werte zeigten (siehe Tabelle 2). Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß eine poröse Meßfühlerachse günstiger ist, da sie im vorliegenden Fall weniger stark schrumpft als eine dichter gesinterte Achse. Ferner zeigen die Ergebnisse, daß bei beiden Steinsorten während des Einsatzes bei hoher Temperatur nur unwesentliche Dichteänderungen auftreten.

Voraussetzung für die Brauchbarkeit des vorstehend beschriebenen Meßverfahrens ist, daß die Mittelwerte aus den jeweils vier Messungen der fünf Meßstellengruppen nur geringfügig untereinander schwanken. Daher wurden zu Beginn der ersten Versuche mit einer neuen Probe die Mittelwerte für alle Meßstellengruppen be-

stimmt. Die als erste nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes gemessene Meßstellengruppe (1a bis 1d) ergab Mittelwerte, die $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ mm höher lagen als die sofort anschließend gemessenen anderen vier Meßstellengruppen, deren Schwankungen weniger als $\frac{1}{100}$ mm betragen. Das galt auch für eine Probe, deren untere Zylinderendfläche einen ungewöhnlich großen Höhengschlag von 0,1 mm besaß. Auch die in gleicher Weise nach Beendigung der Versuche in noch eingetauchtem Zustand bei 1400 °C an den fünf Meßstellengruppen bestimmten mittleren relativen Probekörperlängen zeigten nur geringe Abweichungen. Sie schwankten um $\pm \frac{2}{100}$ mm, was bei einer Gesamtkorrosion von 0,5 bis 1 mm als klein angesehen werden kann.

4. Meßergebnisse am Beispiel zweier feuerfester Steinsorten

Im Verlauf der Messungen hat sich gezeigt, daß bei der Korrosion gewisse Anlaufvorgänge zu berücksichtigen sind, die bis zu 20 und mehr Stunden dauern und vor allem bei geringen Drehzahlen die Korrosionsrate erheblich verfälschen können. Mißt man z. B. an einer Probe die Korrosion nur während eines Zeitabschnittes, z. B. nach 50 h, so wird man bei den geringeren Dreh-

Tabelle 2. Korrektur der Korrosionsrate $\Delta S/\Delta t$ durch Verringerung des Abstandes Meßfühlerachse—Rührerachse

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6 ¹	7 ¹	9	10	11	12	13	14
U in min	50	35	100	70	15	150	200	300	0	15	150	70	15 u. 35
Rotationszeit $t_{ges.}$ in h	80	236	113	120	143	55,8	74,5	48	145	83,1	50	52,8	187,4
Abnahme ΔS über $t_{ges.}$ in mm	0,105	0,11	0,053	0,052	0,083	0,1	0,13	0,15	0,06	0,17	0,82	0,165	0,507
$\Delta S/\Delta t$ in mm/h	0,0013	0,00047	0,00047	0,00043	0,00048	0,0018	0,0017	0,003	0,0004	0,002	0,0016	0,003	0,0027
Bemerkung	Fühler aus porösem Tonerdematerial							Neuer Fühler aus dichtgesintertem Tonerdematerial					

¹) Die erhöhten Schrumpfraten bei den Versuchen Nr. 6 und 7 sind unsicher, da angenommen werden kann, daß die Antriebsachse sich durch die hohen Drehzahlen geringfügig in der Einspannung verschoben hat.

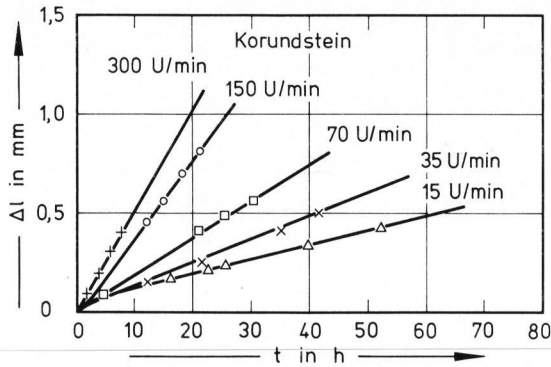


Bild 6. Zeitliche Änderung der Längenabnahme unterschiedlicher feuerfester Steinsorten in einer Hohlglasschmelze bei geringen Drehzahlen. Kurve 1: Chromoxidkorundstein; Kurve 2: schmelzgegossener Zirkonkorundstein; Kurve 3: schmelzgegossener Korundstein. Drehzahl 50 U/min.

zahlen falsche Korrosionsraten wegen der Nichtlinearität der Abtragung mit der Zeit erhalten. Dies ergibt je nach Steinsorte zu hohe Werte, wie z. B. bei einem Chromkorundstein, oder auch zu niedrige Werte, wie z. B. bei einem ZAC-Stein. Bei einem reinen Korundstein (schmelzgegossen) ist dieser Effekt wesentlich geringer (Bild 6). Erst bei höheren Drehzahlen ist dieser Anlaufeffekt vernachlässigbar bzw. nicht mehr vorhanden (Bilder 4 und 5). Nur der lineare Teil der Korrosionskurven ist zur Bestimmung der Korrosionsraten geeignet, wobei zu erwarten ist, daß die so erhaltenen Korrosionswerte diejenigen sind, die auch für die bereits lange im Einsatz befindlichen feuerfesten Zustellungen die maßgebenden sind. Bei höheren Drehzahlen als 70 U/min bzw. als 50 U/min ist der Effekt des Anlaufvorganges bei den beiden vorliegenden Steinsorten wesentlich geringer bzw. nicht mehr meßbar. Die Gründe hierfür sind im einzelnen noch nicht geklärt, doch darf

man annehmen, daß sie mit dem Aufbau der Diffusionschicht auf beiden Seiten der Phasengrenze Feuerfestmaterial/Glasschmelze im Zusammenhang stehen, wobei sich der stationäre Zustand um so später einstellt, je geringer die Konvektionsströmung bzw. je größer die Nernstsche Diffusionsschichtdicke ist.

In den Bildern 4 und 5 sind die Ergebnisse der Meßreihen mit 15; 35; 70; 150 und 300 U/min aus Gründen des Vergleichs gemeinsam dargestellt, wobei die Meßreihen mit 50; 100 und 200 U/min der Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden sind.

Die aus dem linearen Teil der Δl - Δt -Diagramme ermittelten und um den Meßfehler infolge der Längenänderung der keramischen Bauteile korrigierten Korrosionsraten R in mm/h sind in den Bildern 7 und 8 in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Drehzahl aufgetragen. Die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der Korrosionsrate R von $n^{0,5}$ wird erst bei höheren Drehzahlen als 70 (beim Chromoxidkorundstein) bzw. 100 U/min (beim reinen Korundstein) erfüllt. Bei geringeren Drehzahlen erhält man geringere Werte als von der Theorie gefordert wird. Für diese Abweichung gibt es vorläufig noch keine schlüssige Erklärung, sie muß weiteren noch laufenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

5. Diskussion

In der Praxis des Glasschmelzwannenbetriebes spielt der Einfluß der erzwungenen Konvektion auf die Korrosion nur eine untergeordnete Rolle im Vergleich zur Dichtekonvektion und erst recht im Vergleich zur Grenzflächenkonvektion. Trotzdem sind Untersuchungen in dieser Richtung von großer Bedeutung aus vorwiegend drei Gründen:

a) Die erzwungene Konvektion liefert definierte Strömungsverhältnisse,

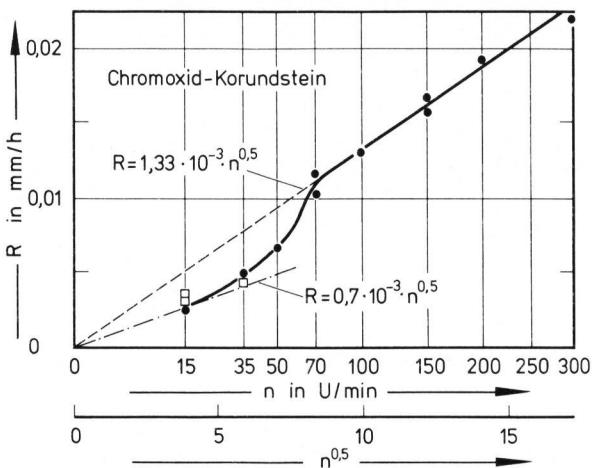


Bild 7. Korrosionsrate R eines Chromoxidkorundsteines in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Drehzahl $n^{0,5}$. □: Zylindermantelfläche oberhalb 2 mm von der unteren Stirnfläche an mit Platinfolie ummantelt, ●: nicht ummantelte Proben.

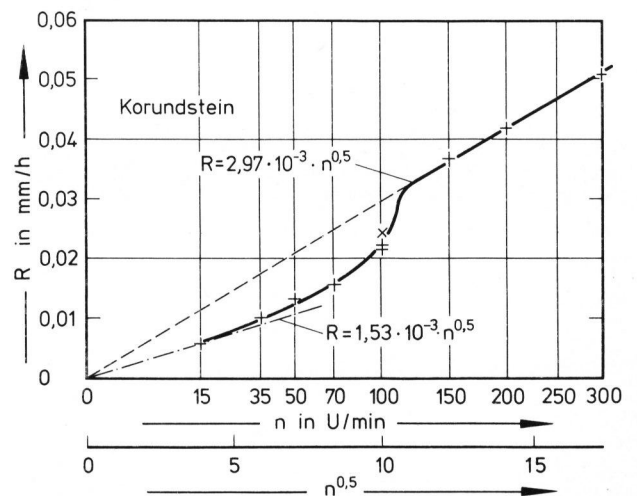


Bild 8. Korrosionsrate R eines schmelzgegossenen Korundsteines in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Drehzahl $n^{0,5}$.

b) bekannte Konvektionsgeschwindigkeiten können über einen weiten Bereich hinweg eingestellt werden und

c) die erzwungene Konvektion bildet die Grundlage für eine Reihe vergleichender Korrosionstests, z. B. für eine quantitative Behandlung anstehender Korrosionsprobleme bei der freien Konvektion (Dichte- und Grenzflächenkonvektion).

Die Vorteile der vorliegend erstmals auf hochviskose industrielle Glasschmelzen angewendeten Untersuchungsmethode auf der Basis der rotierenden Scheibe gegenüber den bisher verwendeten Testverfahren sind:

a) Vorliegen definierter und zugleich mathematisch beschreibbarer Konzentrations- und Strömungsverhältnisse;

b) die relativ geringen Strömungsgrenzschicht- und Diffusionsschichtdicken führen zu nur geringen Einflüssen der Probengeometrie und Versuchsbedingungen, wenn bestimmte Mindestanforderungen eingehalten werden, auf die in diesem Abschnitt noch eingegangen wird;

c) es läßt sich eine Vielzahl von Meßwerten innerhalb vergleichbar sehr kurzer Zeit erzielen mit bisher noch nicht erreichter Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit;

d) die Ergebnisse lassen sich auf andere Konvektionseinflüsse hinsichtlich der Korrosion übertragen.

In den Bildern 7 und 8 sind die Geradengleichungen für die Meßpunkte bei höheren Drehzahlen und für die angenommenen Geraden bei niedrigen Drehzahlen angegeben.

Zur Überprüfung der gemessenen Korrosionsraten wurde eine überschlägige Berechnung durchgeführt. In die theoretisch abgeleitete Beziehung für die Korrosionsrate R (Gleichung (3a)) wurden die folgenden Schätzwerte eingesetzt:

$$\nu = \eta/\rho = 77 \text{ cm}^2/\text{s}; \quad D = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$\Delta c/\rho_{\text{ff}} = \frac{0,20 \cdot 2,35}{3,09} = 0,152,$$

was einer Sättigungskonzentration des sich lösenden Al_2O_3 von 20% (Massengehalt) entspricht, wobei die Dichte der Hohlglasschmelze von 2,35 und des Korundsteines von 3,09 bei 1400 °C mit eingehen. Nach Löffler [24] beträgt der Massengehalt des sich lösenden Al_2O_3 20 bis 23,6%. Setzt man 22% an, erhält man $\Delta c/\rho_{\text{ff}} = 0,167$.

Die hieraus nach Gleichung (3a) berechneten Korrosionsraten betragen:

$$R = 2,47 \cdot 10^{-3} n^{0,5} \text{ mm/h} \quad \text{für } f \Delta c/\rho_{\text{ff}} = 0,152, \quad (5)$$

$$R = 2,72 \cdot 10^{-3} n^{0,5} \text{ mm/h} \quad \text{für } f \Delta c/\rho_{\text{ff}} = 0,167,$$

wobei n in U/min einzusetzen ist. In der gleichen Größenordnung liegen die gefundenen Korrosionsraten

der Geraden durch die oberen Meßpunkte von Bild 8 (Korundstein):

$$R = 2,97 \cdot 10^{-3} n^{0,5} \text{ mm/h}. \quad (6)$$

Für den wesentlich resistenteren Chromoxidkorundstein ergibt sich als experimenteller Wert (Bild 7)

$$R = 1,33 \cdot 10^{-3} n^{0,5} \text{ mm/h}. \quad (7)$$

Die aus den Bildern 7 und 8 hervorgehenden geringeren Korrosionsraten von $0,7 \cdot 10^{-3} n^{0,5}$ bzw. von $1,53 \cdot 10^{-3} n^{0,5}$ mm/h bei niedrigen Drehzahlen sind nach dieser Berechnung und nach dem experimentellen Ergebnis unwahrscheinlich.

Die über die Hälfte geringere Korrosionsrate des Chromoxidkorundsteins ist eine Folge des etwa 7,5%igen Cr_2O_3 -Gehaltes. Im Anlieferungszustand ist das Chromoxid vorwiegend in der Bindephase (Feinkorn), und zwar zum größten Teil in fester Lösung im Al_2O_3 enthalten und führt hier offensichtlich zu einer erheblichen Verringerung der Korrosion, während die eingebetteten, reinen Korundkörner deutlich ein stärkeres Auflösungsverhalten in Form von Einbuchtungen zeigen. Das Chromoxid in der Bindephase führt zu einer starken Verschiebung der Sättigungskonzentrationsverhältnisse der Hauptkomponente Al_2O_3 .

Das Verfahren der rotierenden Scheibe in der hier zur Anwendung gelangten Art liefert nach den vorliegenden Ergebnissen brauchbare Werte, die von äußeren Bedingungen nicht mehr in unkontrollierbarer oder unbekannter Weise beeinflusst werden, sondern der hier zugrunde gelegten Theorie der rotierenden Scheibe entsprechen. Dies gilt zumindest für höhere Rotationsgeschwindigkeiten und für die aus dem vorliegend konzipierten Versuchsaufbau folgenden Bedingungen:

Tiegeldurchmesser \geq 3facher Probekörperdurchmesser,

Glasbadhöhe \geq 4facher Probekörperdurchmesser,

Eintauchtiefe der Probekörper 10 bis 25 mm,

Gesamtkorrosion 0,5 bis 1,0 mm.

Der Nachteil, daß sich bei der vorliegenden Versuchsserie bei Drehzahlen unterhalb 70 bzw. 100 U/min Abweichungen vom idealen theoretischen Verlauf der Korrosionsrate ergeben, läßt sich durch Extrapolation der bei höheren Drehzahlen erhaltenen Meßwerte auf Null ausgleichen. Dies hat wiederum den Vorteil, daß die Meßwerte bei höheren Drehzahlen nur noch geringfügig von den erwähnten Störfaktoren (Anlaufvorgang der Korrosionsrate) beeinflusst werden. Sie sind also sicherer und lassen sich zudem in wesentlich kürzeren Zeiten erzielen.

Zur Frage der relativ hohen Rotationsgeschwindigkeiten der Proben ist zu sagen, daß nicht diese (also eine mittlere Umfangsgeschwindigkeit) für die Korrosion maßgebend ist, sondern die radiale Komponente. Nach der Theorie [20 und 21] setzt sich die schraubenförmige

7. Literatur

- [1] Škraněk, Z. und Formánek, J.: Methoden zur Bestimmung der Korrosion feuerfester Materialien durch geschmolzenes Glas. (Orig. tschech.) Informativní přehled SVUS **16** (1973) Nr. 1. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R1158.]
- [2] O. Verf.: Corrosion tests for evaluating the solution of tank block materials by molten glass. *Glass Technol.* **2** (1961) S. 235–237. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 28.]
- [3] Harrach, W.: Die Dietzel-Wannen als Prüfmethode für Glasschmelzwannensteine. *Sprechsaal* **104** (1971) S. 884–886, 888, 890. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R0139.]
- [4] Cevals, G.: Korrosionsversuche an feuerfesten Baustoffen mit einer Modellwanne. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 501–503.
- [5] Steimke, F. C.: New refractories for the glass industry. *Ceram. Age* **78** (1962) Nr. 3, S. 29–33. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 268.]
- [6] Kaščejev, I.; Matěj, J. und Bartuška, M.: Korrosion von Mullit-Keramik durch binäres Natriumsilicatglas unter Bedingungen freier Konvektion. (Orig. tschech.) *Silikáty* **16** (1972) S. 25–34. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R1157.]
- [7] Cooper, A. R. jr. und Kingery, W. D.: Dissolution in ceramic systems: I, molecular diffusion, natural convection, and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium aluminum silicate. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 37–43. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 74.]
- [8] Vago, E. und Griffith, C. F.: Corrosion of refractories by molten glass. A comparison between the results obtained from stirring and static finger tests. *Glass Technol.* **2** (1961) S. 238–242. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 28.]
- [9] Lakatos, T. und Simmingsköld, B.: Untersuchungsmethode zur Korrosionsprüfung von feuerfesten Baustoffen in Glasschmelzen mit Hilfe von rotierenden Probestäben. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 506–511.
- [10] Cooper, A. R. jr.: Grooving of sapphire rods by forced convection. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **63** (1964) S. 163–165.
- [11] Rey, M.: La cinétique des échanges irréversibles entre phases appliquée à l'étude de la corrosion des réfractaires par les sels fondus. *Silic. ind.* **29** (1964) S. 337–351.
- [12] Vago, E. und Griffith, C. F.: The corrosion of zircon refractories by molten glasses. Part 1. The effect of the porosity of zircon refractories on their resistance to corrosion by a calcium aluminoborosilicate glass. *Glass Technol.* **2** (1961) S. 218–226. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 28.]
- [13] Vago, E. und Griffith, C. F.: The corrosion of zircon refractories by molten glasses. Part 2. The effect of the concentration of zirconium silicate dissolved in a calcium aluminoborosilicate glass and in a soda-lime silicate sheet glass on the relative rate of corrosion of zircon refractories in these glasses. *Glass Technol.* **2** (1961) S. 227–234. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 28.]
- [14] Vago, E. und Smith, C. F.: The corrosion of zircon refractories by molten glasses. Part 3. The effect of varying the speed and duration of stirring tests in a calcium aluminoborosilicate glass. *Glass Technol.* **4** (1963) S. 129–133. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1964) S. 110.]
- [15] Neuer, B.: Reaktionen zwischen Dolomitsteinen und Stahlschlacken. *Techn. Univ. Berlin, Diss.* 1972.
- [16] Cooper, A. R. jr. und Kingery, W. D.: Kinetics of solution in high-viscosity liquids: sodium-chloride-glycerol. *J. phys. Chem.* **66** (1962) S. 665–669.
- [17] Knüppel, R. und Oeters, F.: Verfahren zur Bestimmung der Verschleißfestigkeit der feuerfesten Ausmauerung von Elektrostahlöfen. *Ber. Dt. keram. Ges.* **51** (1974) S. 193–196.
- [18] Kingery, W. D. (Hrsg.): Kinetics of high-temperature processes. New York: Wiley; London: Chapman & Hall 1959. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 228.]
- [19] Brückner, R.: Einfluß von Inhomogenitäten auf die Viskosität und Strömungshomogenisierung von Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 43–52.
- [20] Cochran, W. G.: Flow due to a rotating disc. *Proc. Cambridge phil. Soc.* **30** (1934) S. 364–375.
- [21] Levich, V. G.: Physicochemical hydrodynamics. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall 1962. S. 60–78.
- [22] Gregory, D. P. und Riddiford, A. C.: Transport to the surface of a rotating disc. *J. chem. Soc.* (1956) S. 3756–3764.
- [23] Reed, L. und Barrett, L. R.: The slagging of refractories. Part I. The controlling mechanism in refractory corrosion. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **54** (1955) S. 671–676. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 21.]
- [24] Löffler, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden aus Corhart-Standard. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 363 bis 368.