

Bild 2. Viskosität und Dichte von Kristallglas in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bild 3. Viskosität und Dichte der Modellflüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

dehnungskoeffizient des Kristallglases in diesem Temperaturbereich beträgt $\beta = 5,15 \cdot 10^{-5}/\text{grad}$.

1.2. Ähnlichkeitsbetrachtungen

Bei der Konstruktion und dem Betrieb der Modellwanne müssen Ähnlichkeitsbedingungen erfüllt sein. Für die Ähnlichkeitsbetrachtung wurden folgende Kriterien berücksichtigt: Geometrie der Wanne, Entnahme, Reynolds-Zahl, Froud-Zahl und kubischer Wärmeausdehnungskoeffizient.

Für diesen Fall ergibt sich dann:

1. Geometrie der Wanne:

$l_m = s l_d = 1/5 l_d$,
 mit l_m = Abmessung des Modells,
 l_d = Abmessung der Wanne in cm,

2. Strömungsgeschwindigkeiten:

$v_m = s^{1/2} v_d = 0,447 v_d$,
 mit v_m = Strömungsgeschwindigkeit der Modellflüssigkeit in $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$,
 v_d = Strömungsgeschwindigkeit des Glases in $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$,

3. Zeit:

$t_m = s^{1/2} t_d = 0,47 t_d$,
 mit t_m = Zeit im Modell in s, min,
 t_d = Zeit in der Praxis in s, min,

4. Viskosität:

$\nu_m = s^{3/2} \nu_d = 0,0895 \nu_d$,
 mit ν_m = kinematische Viskosität der Modellflüssigkeit in St.,
 ν_d = kinematische Viskosität des Glases in St.,

5. Entnahme

$Q_m = \rho_m / \rho_d s^{5/2} Q_d = 0,0179 \rho_m / \rho_d Q_d$,
 mit Q_m = Entnahme der Modellflüssigkeit in g/h, t/24 h,
 Q_d = Glasentnahme in g/h, t/24 h,
 $\rho_{m,d}$ = Dichte von Modellflüssigkeit und Glas-schmelze.

In Tabelle 1 sind die für die Wanne und die für das Modell umgerechneten Parameter zusammengestellt. Aus diesen Werten lassen sich die folgenden dimensions-

losen Kennzahlen ermitteln:

1. Reynolds-Zahl:

$Re = v d / \nu$,
 mit v = Geschwindigkeit in der Schmelzwanne, gegeben durch die Entnahme in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,
 d = Breite der Schmelzwanne in cm,
 ν = Viskosität in der Schmelzwanne in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

$Re_m = 2,59 \cdot 10^{-3}$, $Re_d = 2,59 \cdot 10^{-3}$,

2. Froud-Zahl:

$Fr = v^2 / g l$,
 mit g = Gravitationskonstante in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$,
 l = Tiefe der Schmelze bzw. der Modellflüssigkeit in cm,
 $Fr_m = 7,61 \cdot 10^{-12}$, $Fr_d = 7,61 \cdot 10^{-12}$,

3. Volumen:

$(\beta \Delta T)_m = (\beta \Delta T)_d$,
 mit β = kubischer Ausdehnungskoeffizient in grad^{-1} ,

Tabelle 1. Parameter für das Modell und auf die Wanne umgerechnete Parameter

Sym-bol	Bedeutung	Einheit	Wanne	Modell
d_1	Breite, Länge, Schmelzzone	cm	150	30
l_1	Tiefe der Schmelze (Flüssigkeit)	cm	100	20
l_2	Länge des Durchlasses	cm	30	6
d_2	Höhe des Durchlasses	cm	25	5
Q	Entnahme	kg/24 h g/h	4000 166600	— 1685
V	volumetrische Entnahme	cm^3/h	—	1248
ν_1	Viskosität in der Schmelzzone	Stokes	50	4,45
ν_3	Viskosität in der Arbeitszone	Stokes	407	36,3
β	kubischer Ausdehnungskoeffizient	grad^{-1}	$5,15 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
T_1	Temperatur in der Schmelzzone	$^{\circ}\text{C}$	1440	56,6
T_3	Temperatur in der Arbeitszone	$^{\circ}\text{C}$	1200	31,5

$$\Delta T = \text{Temperaturdifferenz in grad,}$$

$$(\beta \Delta T)_m = 110,5 \cdot 10^{-4}, (\beta \Delta T)_d = 124 \cdot 10^{-4}.$$

Nach diesen Berechnungen wurde die Modellwanne aus Plexiglas gebaut.

2. Beschreibung des Modells (Bild 4)

Die Modellflüssigkeit, die aus einem Behälter mit einem Siebboden über die ganze Fläche der Schmelzzone verteilt wird, wird mit Elektroden beheizt. In der Schmelzzone wird die Modellflüssigkeit erwärmt und fließt dann durch den Durchlaß in die Arbeitswanne. Hier wird sie entnommen und fließt in einen Zwischenbehälter, von dem sie mit einer Zahnradschleuse in den Behälter zurückgepumpt wird. Die Temperatur der Modellflüssigkeit wird mit einem Cu-Konstantan-Thermoelement gemessen.

Mit Hilfe von eingespritzten Farbspuren wird die lokale Strömung verfolgt. Die Modellwanne wurde mit Leuchtröhren beleuchtet, um die Strömung gut beobachten und fotografieren zu können.

3. Meßergebnisse

3.1. Strömung in der Arbeitswanne

Die in der Arbeitswanne beobachteten Strömungen sind in Bild 5 dargestellt. Die aus dem Durchlaß strömende Flüssigkeit steigt an der über dem Durchlaß liegenden Wand senkrecht bis zum Flüssigkeitsspiegel auf und breitet sich fächerartig parallel zum Glasspiegel an den Wänden aus. Die Dicke dieses Stromes beträgt 2 cm (in der Wanne 10 cm). Ein Teil dieses Stromes wird entnommen, der andere Teil sinkt an den Seitenwänden ab, wovon ein Teil zum Flüssigkeitsspiegel aufsteigt und ein anderer Teil durch den Durchlaß in die Schmelzwanne zurückströmt. Die Oberflächenströmung zeigt Bild 6. Nach dem Aufsteigen der Flüssigkeit strömt diese zu den Außenwänden in Richtung des Temperaturgefälles. Die Entnahmestellen für das Glas sind mit einem Ring gekennzeichnet. Aus Bild 6 ist ersichtlich, daß die Entnahmestellen weit genug voneinander entfernt sind; durch die Strömungsrichtung ist gewährleistet, daß keine abgetropfte Schmelze aufgenommen wird.

3.2. Strömung im Durchlaß

Die zur Untersuchung der Strömung verwendeten Farbspuren wurden in der Mitte und an beiden Seiten des Durchlasses eingeführt. Bild 7 zeigt die Strömung im Durchlaß. Durch den oberen Teil des Durchlasses strömt die Flüssigkeit aus der Schmelz- in die Arbeitswanne, während im unteren Teil des Durchlasses die umgekehrte Strömungsrichtung auftritt. Zwischen den beiden Strömungen liegt eine Stelle, an der die Strömungsgeschwindigkeit Null wird. Die Dicke des Vor- und Rückstromes wurde mit Hilfe eines Fernrohres festgestellt. Außerdem wurde die Geschwindigkeit der Strömungsfronten bestimmt und die Durchlaufzeit der Strömung gemessen, aus der sich die Durchschnittsgeschwindigkeit ermitteln ließ.

Die Strömungen im Durchlaß wurden bei konstanter Schmelzwannentemperatur und Gesamtentnahme, die in der Praxis einer Entnahme von 4 t Glas/24 h entspricht, bei gleicher Entnahme aus beiden Teilen der Arbeitswanne und bei ungleichmäßiger Entnahme (ent-

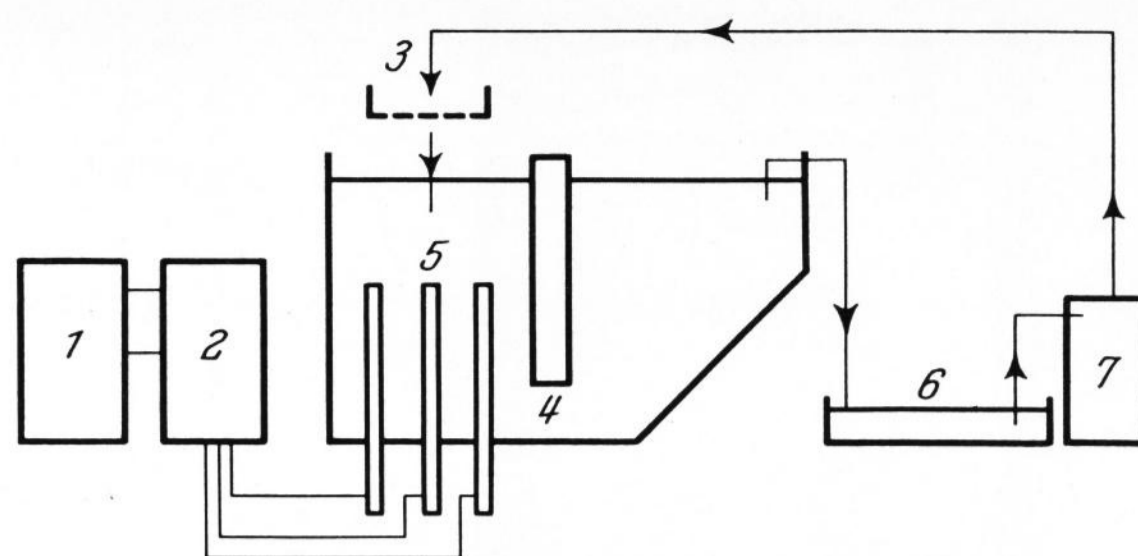


Bild 4. Schematische Darstellung der Modellwanne.

1 = Transformator, 2 = Regler, 3 = Vorratsbehälter, 4 = Wanne, 5 = Elektroden, 6 = Zwischenbehälter, 7 = Pumpe.

Der Pfeil gibt die Richtung des Flüssigkeitsdurchganges an.

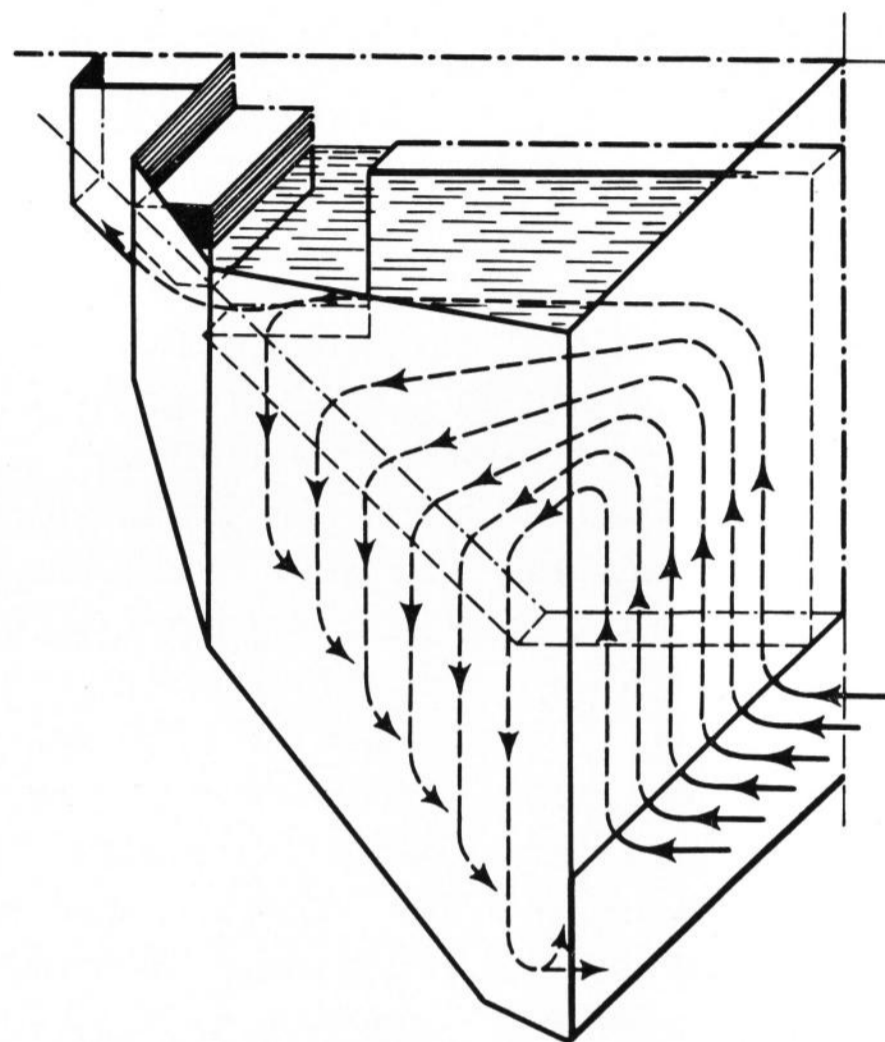


Bild 5. Strömung in der Arbeitswanne.

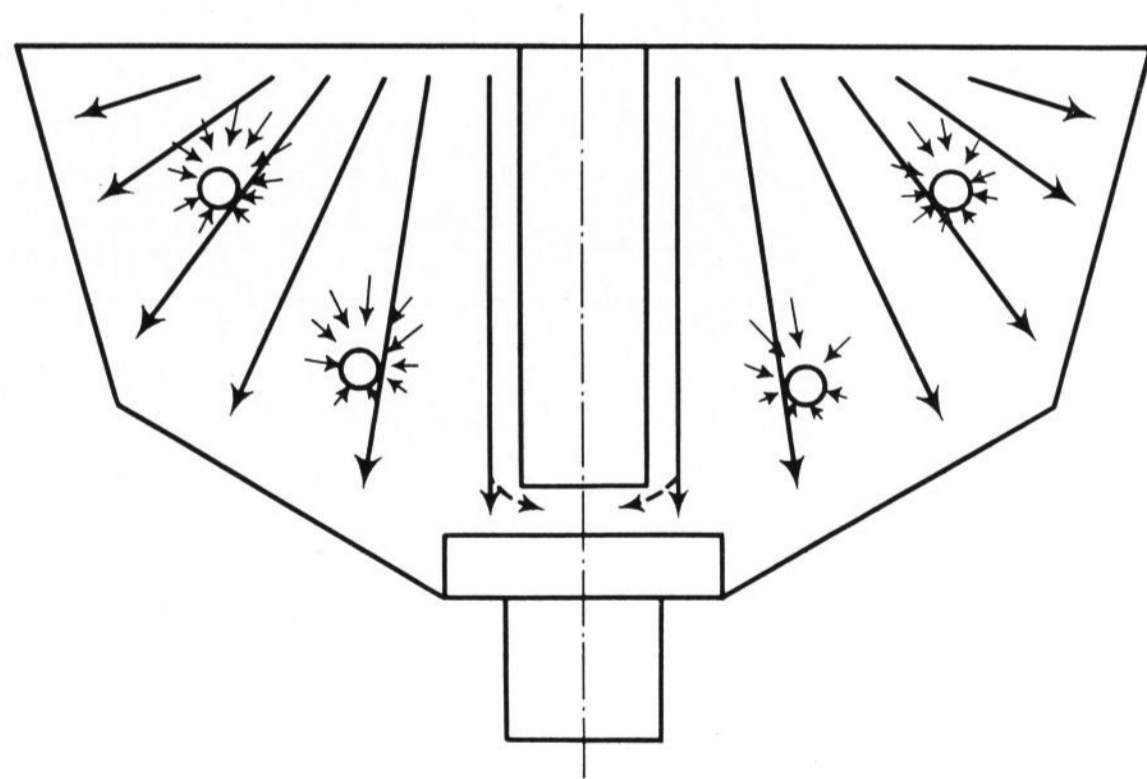


Bild 6. Oberflächenströmung in der Arbeitswanne.

sprechend 3 t Glas/24 h und 1 t Glas/24 h) bestimmt. Bei ungleichmäßiger Entnahme wurde der Einfluß der Öffnung in der Trennwand berücksichtigt. In Tabelle 2 sind die an der Modellwanne bestimmten und auf die Betriebswanne umgerechneten Ergebnisse zusammengestellt.

Zur besseren Übersicht sind diese Ergebnisse in Bild 8 grafisch dargestellt.

Bei einer auf beiden Seiten der Trennwand gleichmäßigen Entnahme beträgt die Schichtdicke des Vorstromes, umgerechnet auf die Praxis, 11 cm bei 25 cm Badtiefe. Durch Herabsetzung der Entnahme auf

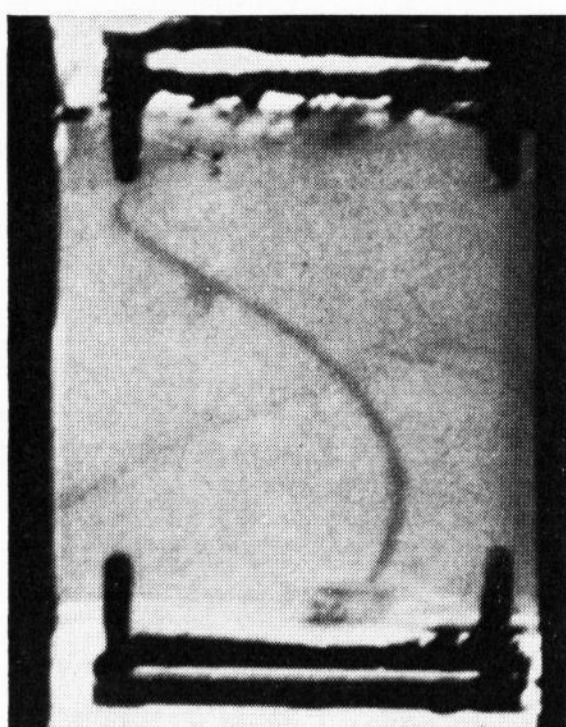
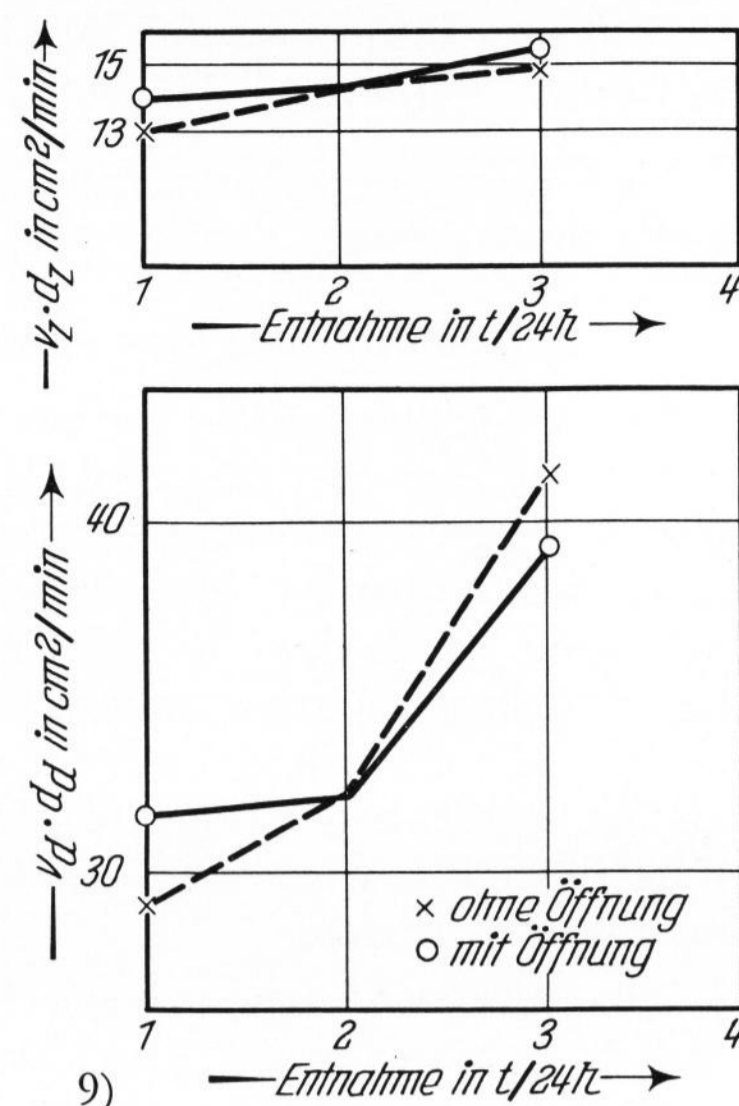
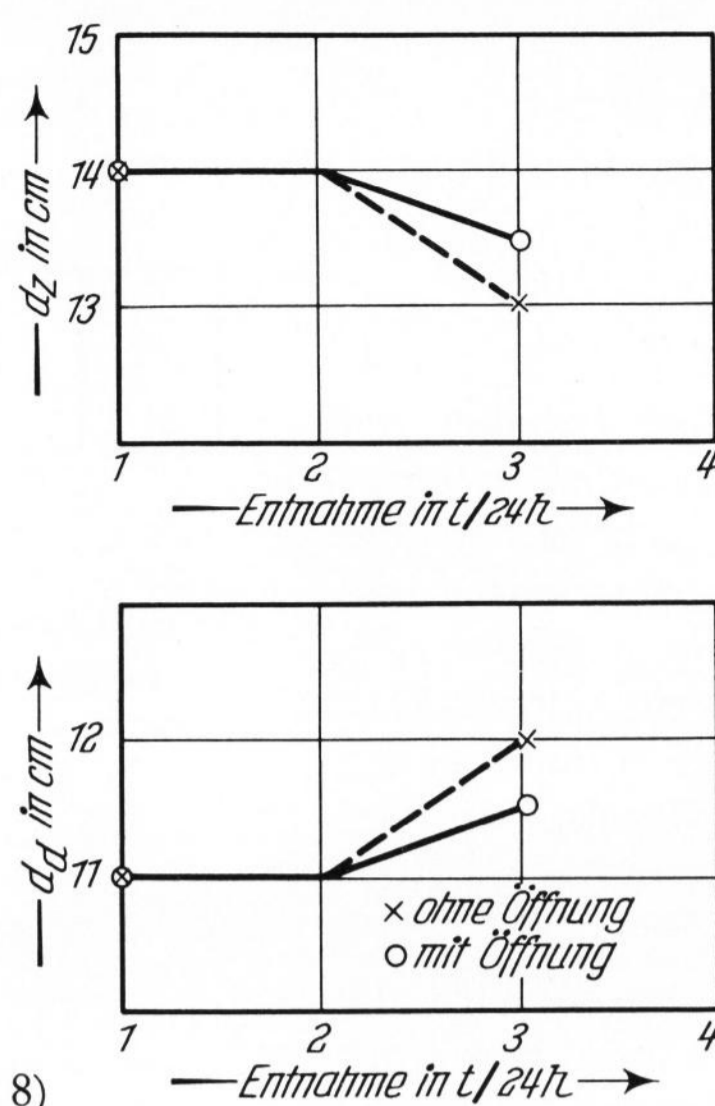


Bild 7. Strömung im Durchlaß.

Bild 8. Dicken der Strömungsschichten.

Bild 9. Produkt aus Strömungsgeschwindigkeit und -schichtdicke.



1 t Glas/24 h ändert sich die Dicke des Stromes nicht. Bei einer Entnahme von 3 t Glas/24 h beträgt die Dicke des Vorstromes bei geschlossener Trennwand 12 cm, bei geöffneter Trennwand 11,5 cm. Die Dicken des Rückstromes können aus der Differenz von Gesamtstrom (25 cm) und Vorstrom berechnet werden. Die Dicke des Vorstromes wird also durch die Erhöhung der Entnahme von 1 auf 3 t/24 h etwa um 4 bis 9% geändert.

Die Geschwindigkeit der Rückströmung beträgt bei einer gleichmäßigen Entnahme $1,02 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Bei einer Erhöhung der Entnahme auf 3 t/24 h vergrößert sich die Geschwindigkeit auf $1,15 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ sowohl für geschlossene und geöffnete Trennwand. Bei einer Entnahme von 1 t/24 h beträgt die Geschwindigkeit des Rückstromes bei geöffneter Trennwand $1,0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, bei geschlossener Trennwand $0,93 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Geschwindigkeit des Vorstromes von $2,91 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ bei gleichmäßiger Entnahme steigt bei Erhöhung

der Entnahme bei geschlossener Öffnung auf $3,46 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, bei geöffneter Trennwand auf $3,43 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Bei einer Entnahme von 1 t/24 h erhöht sich die Geschwindigkeit des Vorstromes auf $2,59 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ohne Öffnung, mit Öffnung auf $2,88 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Geschwindigkeit des Vorstromes steigt also verhältnismäßig steil mit ansteigender Entnahme ohne Öffnung in der Trennwand an, während bei einer Öffnung in der Trennwand die Geschwindigkeit nicht so rasch zunimmt. Der maximale Geschwindigkeitsbereich liegt zwischen 2,6 und $3,46 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, d.i. $0,86 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$; dem gegenüber liegt der Geschwindigkeitsbereich des Rückstromes zwischen 0,93 und $1,15 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, d.i. $0,22 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

In Bild 9 sind die Produkte aus Dicke und Geschwindigkeiten dargestellt. Diese Produkte sind den Durchflußmengen proportional. Diese Proportionalität muß aber für Vor- und Rückstrom getrennt betrachtet wer-

Tabelle 2. Daten der Durchlaßströmung

Entnahme aus einer Hälfte der Arbeitswanne in t/24 h		2		1		1		3		3		
Trennwand		—		ohne Öffnung		mit Öffnung		ohne Öffnung		mit Öffnung		
Symbol	Bedeutung	Dimension	Modell	Wanne	Modell	Wanne	Modell	Wanne	Modell	Wanne	Modell	Wanne
d_z	Dicke des Rückstromes	cm	2,8	14	2,8	14	2,8	14	2,6	13	2,7	13,5
d_d	Dicke des Vorstromes	cm	2,2	11	2,2	11	2,2	11	2,4	12	2,3	11,5
v_z	Geschwindigkeit d. Rückstromes	cm/min	0,46	1,02	0,42	0,93	0,45	1,00	0,51	1,15	0,52	1,15
v_d	Geschwindigkeit d. Vorstromes	cm/min	1,3	2,91	1,16	2,59	1,29	2,88	1,54	3,44	1,53	3,42
$v_z d_z$	Produkt der Geschwindigkeit u. der Dicke des Rückstromes	cm^2/min	1,29	14,3	1,18	13,05	1,26	14,00	1,33	14,43	1,40	15,5
$v_d d_d$	Produkt der Geschwindigkeit u. der Dicke des Vorstromes	cm^2/min	2,86	32,0	2,55	28,5	2,84	31,7	3,70	41,3	3,52	39,3

den, da die Parabel, die die Strömungsfront bildet, für Vor- und Rückstrom eine andere Form besitzt.

Die Produkte von Geschwindigkeit und Dicke von Vorströmen liegen bei 28,5 bis 41,3 ohne Öffnung in der Trennwand und bei 31,7 bis 39,3 mit Öffnung in der Trennwand. Die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert beträgt 12,5%.

Die Produkte der Geschwindigkeit und Dicke der Rückströme liegen in einem verhältnismäßig engen Bereich von 13,5 bis 14,9 bzw. 14,0 bis 15,5. Der Unterschied zwischen dem größten und kleinsten Produkt beträgt nur 12,5%.

4. Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen läßt sich folgendes ableiten:

1. Das Strömungssystem in der Arbeitswanne gewährleistet die Entnahme frischer, aus der Schmelzwanne fließender Glasschmelze.

2. Die Glasströmung zwischen Schmelz- und Arbeitswanne reicht auch bei ungleichmäßiger Entnahme aus. Die Größe des Rückstromes ist wenig von der Entnahme abhängig, bei einer Erhöhung der Entnahme um 300% (von 1 auf 3 t/24 h) ändert sich die Durchflußmenge des Rückstromes nur um 12%.

3. Die örtlich ungleichmäßige Entnahme, die sich bis in die Schmelzwanne hinein bemerkbar macht und dadurch eine Qualitätsminderung der Schmelze verursachen könnte, kann durch eine Öffnung in der Trennwand kompensiert werden. Dieser Stromausgleich in beiden Hälften ist der Größe der Öffnung proportional. (50421)

DK 621.3.036.6:669.6:546.812:620.193.43:537.311.3:666.11-404.2:669.28

Eigenschaften und Verhalten von keramischen Elektroden auf SnO₂-Basis

Von VÁCLAV SÜSSER, Hradec Králové (ČSSR)

(Mitteilung aus dem Staatlichen Glasforschungsinstitut Hradec Králové)

(Eingegangen am 11. Juli 1969)

Es wird über die Anwendung von keramischen Elektroden auf SnO₂-Basis berichtet, und es werden die Eigenschaften dieser Materialien, insbesondere der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur, untersucht. Elektroden auf SnO₂-Basis zeigen in PbO-haltigen Glasschmelzen ein völlig anderes Verhalten als Molybdänelektroden, wie die Ergebnisse von Versuchen mit Glasschmelzen, die 24% PbO enthielten, beweisen. Die Methoden zur Untersuchung der Korrosion der keramischen Elektroden werden beschrieben, und es werden Ergebnisse angegeben, aus denen zu entnehmen ist, daß die Korrosion der keramischen Elektroden auf SnO₂-Basis in PbO-haltiger Glasschmelze 5- bis 10mal größer ist als die von Molybdänelektroden in nicht bleihaltigen Glasschmelzen.

In der glastechnischen Literatur der letzten Jahre findet man immer mehr Hinweise auf die Verwendung von keramischen Elektroden auf SnO₂-Basis zum Schmelzen von Gläsern. Sie werden oft deshalb angewandt, da sich keramische Elektroden auf SnO₂-Basis anders als die meisten verwendeten Molybdänelektroden verhalten. Molybdänelektroden können nicht verwendet werden bei Gläsern, die leicht reduzierbare Oxide, wie PbO, As₂O₃, CuO, Fe₂O₃ usw., enthalten, also Metalloxide, die in der Spannungsreihe über dem Molybdän liegen. Metalle mit einem größeren Potential nehmen vom Molybdän Elektronen auf und werden in der Elementarform ausgeschieden (Pb, Fe, As, Cu) oder reduziert (Cu, Fe, Mn, Cr). Gleichzeitig wandern die übriggebliebenen Mo-Ionen in die Glasschmelze. Die ausgeschiedenen Metalle bzw. deren Legierungen mit Molybdän verändern die Eigenschaften der Glasschmelze bzw. der daraus hergestellten Gläser, insbesondere bei farbigen Gläsern die Spektraldurchlässigkeit.

Die Korrosion von Molybdän beim Schmelzen farbiger Gläser erhöht sich mit der Konzentration der färbenden Oxide, so daß für niedrige Konzentrationen (z. B. CuO = 0,5%) die Lebensdauer der Molybdänelektroden noch hinreichend lang ist. Bei As₂O₃-haltigen Gläsern können Molybdänelektroden nur bis zu einer Konzentration bis zu 0,15% verwendet werden, und bei PbO-haltigen Gläsern liegt diese Konzentration noch niedriger.

Dieses ungünstige Verhalten von Molybdänelektroden in insbesondere PbO-haltigen Schmelzen war der Anlaß zur Entwicklung leitender Keramik auf der Basis von SnO₂, bei deren Anwendung keine oxydierend-reduzierende Reaktionen auftreten.

Keramische Elektroden aus SnO₂ oder anderen Oxiden sollten vor allem folgende Eigenschaften besit-

zen: 1. hohe elektrische Leitfähigkeit, die bei Temperaturen über 1000 °C der von Metallen nahekommt, 2. eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glasschmelze.

Die Herstellung dieser Werkstoffe auf der Basis von SnO₂ ist nicht einfach, denn SnO₂ sintert nur sehr schwer und schrumpft leicht. Das Endprodukt ist oft deformiert und besitzt keine stabilen Eigenschaften. Die Sinterfähigkeit kann durch den Zusatz von Metallverbindungen, wie z. B. von Au, Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Mn, Zn, K usw., in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% verbessert werden. Beim Brennen dieser Erzeugnisse muß eine oxydierende Atmosphäre aufrechterhalten werden, da SnO₂ leicht reduziert wird.

SnO₂ ist ein n-Halbleiter mit Elektronenleitung. Bei Erzeugnissen aus SnO₂ erhöht sich bei wachsender Temperatur auch der elektrische Widerstand, der durch Zugabe von Sinterkatalysatoren noch erhöht wird. Doch kann man den elektrischen Widerstand durch den Zusatz von As-, Sb-, Ta-, Si- und U-Oxiden wieder herabsetzen. Bei niedrigen Temperaturen ist dabei Sb₂O₃ wirksamer als Uranoxid. Die Gegenwart von Al- und Fe-Oxiden erhöht den elektrischen Widerstand. Durch geeignete Kombination von Sinterkatalysatoren und Stoffen, durch die der elektrische Widerstand verringert wird, lassen sich für das Schmelzen von Glas geeignete keramische Elektroden herstellen.

Sehr günstige Eigenschaften, niedriger elektrischer Widerstand bei tiefen Temperaturen, werden durch den Zusatz von Sb₂O₃ (Komponente zur Herabsetzung des Widerstandes) und von CuO (Sinterkatalysator) erreicht.

Bei der Verwendung von keramischen Elektroden auf SnO₂-Basis zum Glasschmelzen muß deren Oberfläche mit einer glasigen Schicht versehen werden, um zu verhindern, daß bei den üblichen Ofenatmosphären SnO₂ reduziert wird.