

DK 546.831.4-31:532.13:666.1.031.13:546.623-31:620.193.43:666.764.32

Einfluß von ZrO_2 auf die Viskosität Al_2O_3 -haltiger Glasschmelzen und deren Bedeutung für die Korrosion von Sinterkorund und Sinterzirkoniumoxid

VON HELMUT WERMBTER und HORST SCHOLZE, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Glas, Keramik und Bindemittel der Technischen Universität Berlin)

(Eingegangen am 27. April 1970)

Sowohl Al_2O_3 - als auch ZrO_2 -Zugaben erhöhen die Viskosität von Na_2O - CaO - SiO_2 -Schmelzen der Zusammensetzung (in Gew.-%): 16 Na_2O , 10 CaO und 74 SiO_2 , wobei im Tieftemperaturbereich ZrO_2 stärker, im Hochtemperaturbereich dagegen geringer viskositätserhöhend wirkt als $AlO_{3/2}$. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von ZrO_2 und $AlO_{3/2}$ wird bis etwa 1500 °K additives Verhalten beobachtet, während oberhalb 1600 °K immer deutlicher Viskositätsminima auftreten. Dadurch wird der Korrosionsverlauf in Sinterkorund- und Sinterzirkoniumoxidriegeln stark beeinflusst, besonders dann, wenn die sich bildenden Reaktionsschmelzen eine geringere Viskosität als die Ausgangsschmelzen haben.

Der Korrosionswiderstand von feuerfesten Werkstoffen auf Al_2O_3/ZrO_2 -Basis gegenüber Glasschmelzen konventioneller Zusammensetzung ist zwar sehr hoch, dennoch tritt Korrosion ein, besonders im Bereich der Spülkante. Aus der Vielzahl der in Wechselbeziehung stehenden Einflußgrößen, von denen der Korrosionsverlauf abhängt, spielt die Viskosität eine wichtige Rolle. Beim Angriff der Glasschmelze auf den feuerfesten Werkstoff bilden sich durch Aufnahme von gelöstem feuerfestem Material Schmelzen, in den folgenden Ausführungen als „Reaktionsschmelzen“ bezeichnet, deren Viskosität die Intensität der Korrosion und auch das Auflösungsverhalten in der ursprünglichen Glasschmelze mitbestimmt. Als Beitrag zur Klärung dieser Zusammenhänge wurden deshalb 1. das Viskositäts-Temperaturverhalten von Natron-Kalk-Silicatschmelzen in Abhängigkeit von ihrem Al_2O_3 - und/oder ZrO_2 -Gehalt und 2. der Korrosionswiderstand von Sinterkorund und Sinterzirkoniumoxid gegenüber diesen Schmelzen bestimmt.

1. Viskositätsmessungen

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem nach dem Rotationsverfahren arbeitenden Relativviskosimeter durchgeführt. Der Drehkörper bestand aus einer an einem Schaft rotationssymmetrisch angebrachten Kugel, hergestellt aus einer Platin/Rhodium-Legierung mit 30 Gew.-% Rhodium. Für Ofenschutzrohr und Tiegel wurden Erzeugnisse aus Sinterkorund eingesetzt, letztere jedoch nur bei tonerdehaltigen Schmelzen. Bei tonerde-freien Schmelzen wurden die Tiegel zum Schutz der Schmelzen vor Verunreinigungen durch Korrosionserscheinungen mit Platinblech ausgekleidet. Die Tiegel hatten einen inneren Durchmesser von 36 mm und eine Höhe von 60 mm; die Schmelzbathöhe betrug 40 mm.

Besonderer Wert wurde auf eine sinnvolle Temperaturmessung gelegt. Zweckmäßig ist es, die Temperatur an der Stelle zu messen, an der das von der Viskosität der Schmelze abhängige Drehmoment wirksam wird,

nämlich an der Kugeloberfläche. Deshalb wurde durch den Hohlraum ein Platin/Rhodium-Thermoelement so weit in die Kugel eingeführt, daß die Lötperle ungefähr 2 mm unter der Kugeloberfläche lag. Mit dieser Meßanordnung konnte bei einem Kugeldurchmesser von 10 mm ein Viskositätsbereich von $\log \eta = 1,8$ bis 6,6 (η in Poise) erfaßt werden; das entspricht bei den untersuchten Schmelzen einem Temperaturbereich von 1600 bis 800 °C. Die Eichung des Viskosimeters wurde mit Gläsern, deren Viskositäts-Temperaturverlauf bekannt ist (Osram-Glühlampenkolbenglas, Jenaer Thermometerglas 16 III und B_2O_3), durchgeführt.

1.1. Zusammensetzung der untersuchten Schmelzen

Die untersuchten Schmelzen sind in ihrer chemischen Zusammensetzung nach folgendem Prinzip aufgebaut: Zu einer Natron-Kalk-Silicatschmelze der Zusammensetzung (in Gew.-%): 16 Na_2O , 10 CaO und 74 SiO_2 wurden steigende Mengen von Al_2O_3 , ZrO_2 und beiden Oxiden zusammen zugegeben. Bei der gemeinsamen Zugabe wurde so verfahren, daß sich — nach der Einwaage — ein atomares Verhältnis von Aluminium zu Zirkonium von 2:1, 1:1 und 1:2 einstellte.

Zur Herstellung der Schmelzen wurden folgende Rohstoffe benutzt: als Kieselsäureträger Dörentrupe Quarzmehl mit einem SiO_2 -Gehalt von 99,8 Gew.-%, Al_2O_3 und ZrO_2 in Form chemisch reiner Präparate und CaO und Na_2O als Carbonate ebenfalls in Form chemisch reiner, wasserfreier Präparate. Die Gemenge wurden in einem Labor-Gasofen in einem Platin/Rhodium-Tiegel bei Temperaturen von 1500 bis 1550 °C eingeschmolzen. Die Zusammensetzung der Schmelzen nach der Viskositätsmessung ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

1.2. Auswertung der Meßergebnisse

Der Vogel-Fulcher-Tammann-Ansatz ist die für die Beschreibung des Viskositäts-Temperaturverhaltens

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Schmelzen in Mol-%¹⁾

Schmelze	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Atomverhältnis Al/Zr
1	14,7	10,8	74,5	—	—	—
2	13,1	10,9	74,9	1,1	—	—
3	13,1	10,7	74,0	2,2	—	—
4	13,6	10,4	71,6	4,4	—	—
5	13,9	9,6	66,5	10,0	—	—
6	14,5	10,6	73,7	0,6	0,6	(2,1 ± 0,1):1
7	13,2	10,7	73,8	1,2	1,1	
8	13,5	10,4	71,6	2,3	2,2	
9	13,4	9,6	66,8	5,2	5,0	
10	12,1	8,4	58,1	11,0	10,4	
11	13,7	10,5	73,0	1,1	1,7	(1,25 ± 0,1):1
12	13,6	10,2	70,8	2,1	3,3	
13	13,3	9,5	65,4	4,4	7,4	
14	13,6	10,8	74,2	0,3	1,1	(1,1 ± 0,1):2
15	13,3	10,6	73,3	0,6	2,2	
16	13,4	10,2	70,8	1,2	4,4	
17	11,4	9,6	66,3	2,7	10,0	
18	13,1	10,7	74,0	—	2,2	—
19	12,9	10,6	73,2	—	3,3	—
20	12,7	10,5	72,3	—	4,5	—
21	12,0	9,8	68,0	—	10,2	—

¹⁾ Na₂O, CaO und Al₂O₃ wurden analytisch bestimmt, SiO₂ und ZrO₂ entsprechend Einwaage anteilmäßig auf 100 Mol-% aufgerechnet.

von silicatischen Schmelzen am häufigsten verwendete Formel. Sie hat den Vorteil, in einem großen Viskositätsbereich mit guter Genauigkeit zu gelten, aber den Nachteil, daß die drei Konstanten durch Ausgleichsrechnung nur mit erheblichem rechnerischem Aufwand ermittelt werden können. Außerdem scheint die Leistungsfähigkeit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung dadurch eingeschränkt zu sein, daß sich nach

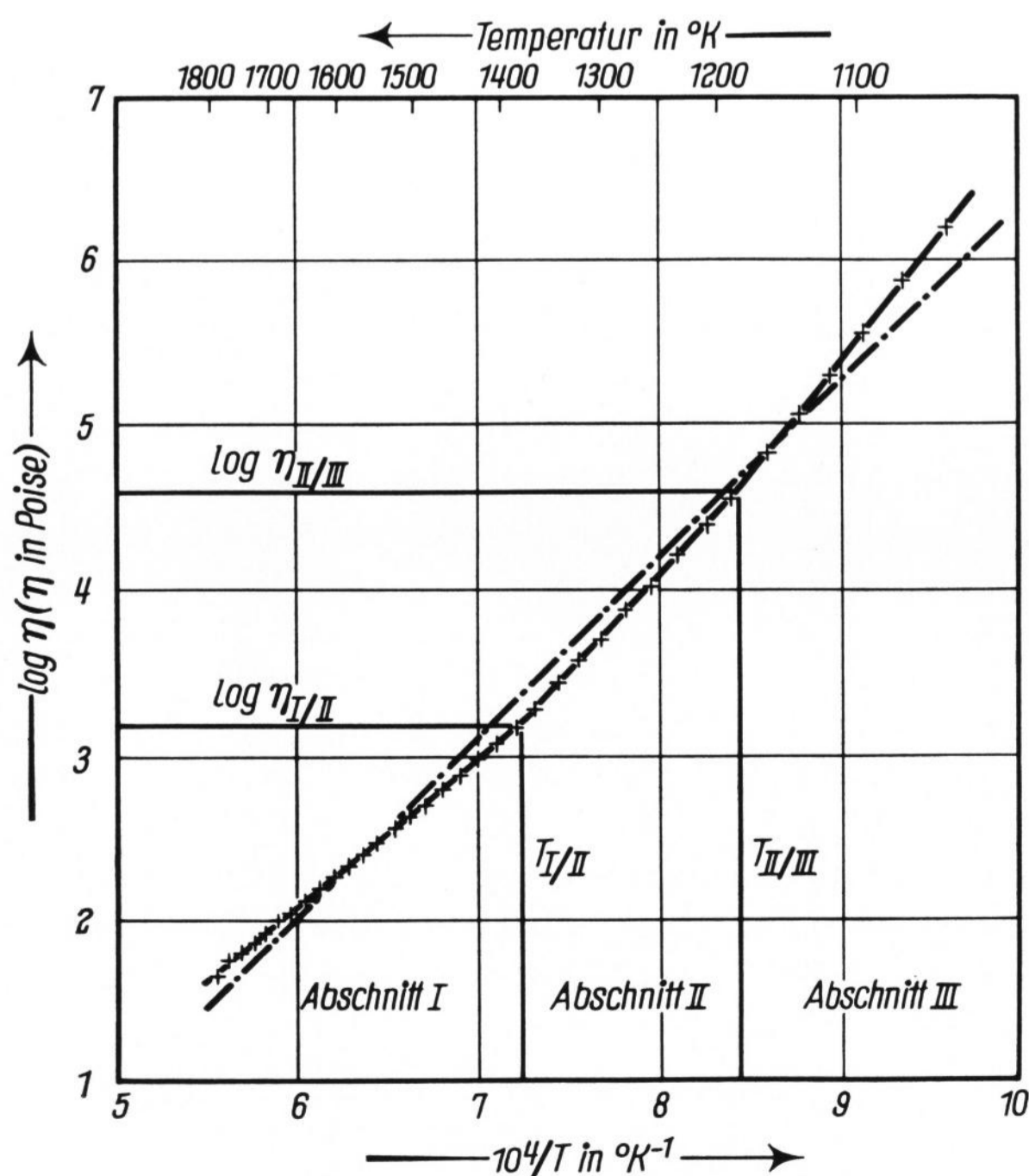


Bild 1. Ausgleichsgeraden für Meßreihe 1.

Untersuchungen von MEERLENDER [1] im Viskositäts-Temperaturverhalten von silicatischen Schmelzen periodisch gleichsinnige Abweichungen von obigem Ansatz ergeben. Diese Erscheinung konnte bei entsprechender Auswertung eigener Meßreihen ebenfalls beobachtet werden.

Die von MEERLENDER berechneten periodisch gleichsinnigen Abweichungen vom Vogel-Fulcher-Tammann-Ansatz lassen vermuten, daß es für einen eng begrenzten Viskositätsbereich einen Gleichungstyp mit höherer Genauigkeit geben muß. Eigene Berechnungen haben ergeben, daß in Viskositätsbereichen, die ungefähr zwei Zehnerpotenzen umfassen, mit dem einfachen Boltzmann-Ansatz diese bessere Annäherung zu erreichen ist. Der Boltzmann-Ansatz hat außerdem den Vorteil, daß beide Konstanten mit einfacher Ausgleichsrechnung ermittelt werden können. Jede Meßreihe wurde deshalb nach folgender Methode ausgewertet: Zunächst wurde für sämtliche Werte einer Meßreihe eine gemeinsame Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Bild 1 zeigt als Beispiel die in Meßreihe 1 aufgenommenen Werte mit ihren Fehlergrenzen und strich-punktiert die Ausgleichsgerade.

Danach wurde die Abweichung des Logarithmus der gemessenen ($\log \eta$) von dem der ausgeglichenen Viskositätswerte ($\log \hat{\eta}$) bestimmt. Diese Differenzbeträge sind in Bild 2 in Abhängigkeit vom reziproken Wert der absoluten Temperatur eingetragen.

Man erkennt, daß sich die Meßpunkte um drei Geraden gruppieren, die sich bei den Temperaturen $T_{I/II}$ und $T_{II/III}$ schneiden. Das bedeutet, daß die Abweichungen zwischen den gemessenen und ausgeglichenen Viskositätswerten dann einem Minimum zustreben, wenn man die Meßreihe in drei Temperaturbereiche

$$\frac{1}{T} < \frac{1}{T_{I/II}}, \quad \frac{1}{T_{I/II}} < \frac{1}{T} < \frac{1}{T_{II/III}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} > \frac{1}{T_{II/III}}$$

aufteilt und für jeden Abschnitt eine Ausgleichsgerade nach dem Boltzmann-Ansatz ermittelt. Die nach dieser Methode berechneten Konstanten für den Boltzmann-Ansatz und die Werte für die Abschnittsbegrenzungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Werte für die Abschnittsbegrenzungen lassen erkennen, daß 1. die Grenztemperaturen $T_{I/II}$ und $T_{II/III}$ mit zunehmendem Al₂O₃- und/oder ZrO₂-Gehalt ansteigen und daß 2. die Werte für die Grenzviskositäten

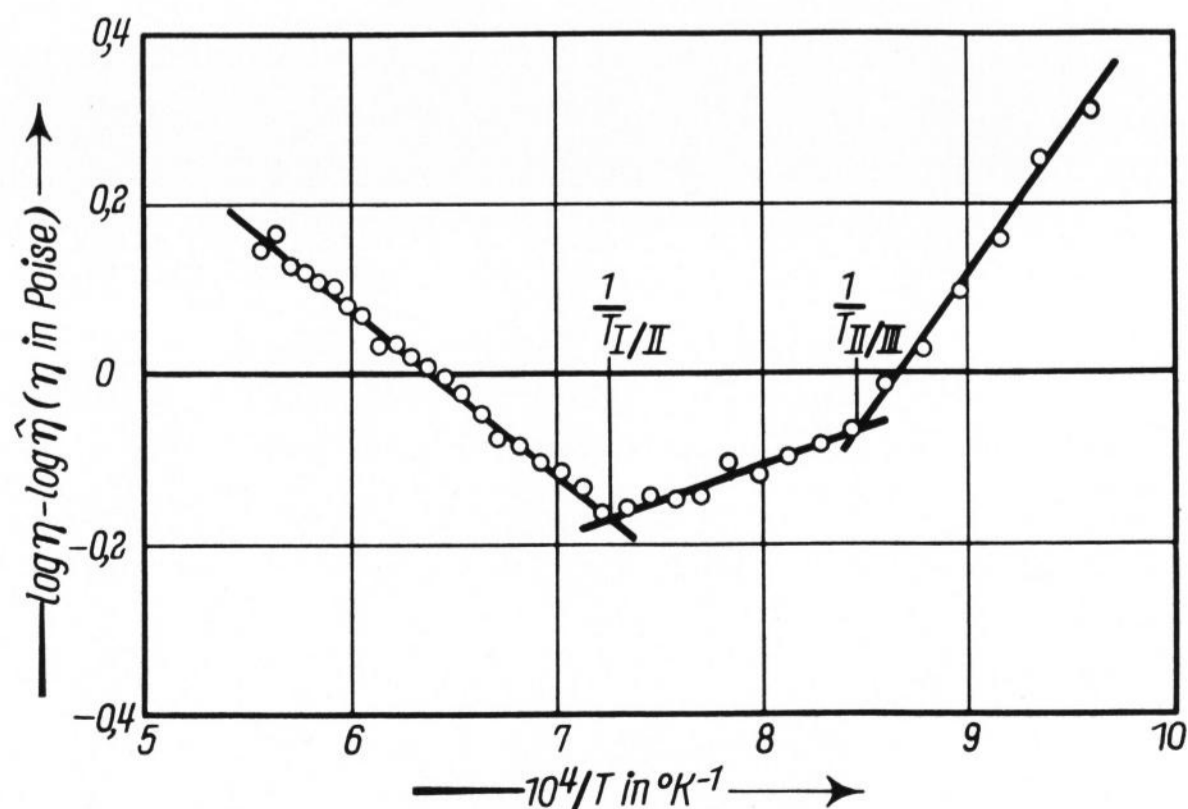


Bild 2. Abweichung der gemessenen von den ausgeglichenen Viskositätswerten bei Meßreihe 1.

Tabelle 2. Ergebnisse der Auswertung nach dem Boltzmann-Ansatz $\log \eta = A + \frac{B}{T}$ (η in Poise, T in °K)

Schmelze	Abschnitt I		Begrenzung I/II		Abschnitt II		Begrenzung II/III		Abschnitt III	
	A	B · 10 ⁻⁴	T in °K	log η	A	B · 10 ⁻⁴	T in °K	log η	A	B · 10 ⁻⁴
1	-3,2965	0,8940	1379	3,185	-5,3083	1,1715	1184	4,585	-7,4668	1,4271
2	-3,7149	0,9819	1407	3,263	-4,9394	1,1542	1232	4,432	-6,5763	1,3558
3	-3,3658	0,9493	1436	3,207	-4,6847	1,1333	1240	4,458	-6,4950	1,3577
4	-3,2859	0,9566	1499	3,096	-4,4821	1,1359	1250	4,603	-6,4912	1,3871
5	-3,8542	1,1269	1519	3,563	-4,7855	1,2684	1317	4,843	-6,8297	1,5377
6	-3,8949	0,9922	1441	2,990	-5,4665	1,2187	1198	4,707	-6,6836	1,3645
7	-4,3621	1,0845	1452	3,107	-5,2753	1,2171	1213	4,756	-7,0036	1,4268
8	-4,2476	1,0926	1524	2,922	-5,1853	1,2355	1289	4,398	-6,7141	1,4326
9	-4,5995	1,2050	1590	2,977	-6,3003	1,4755	1360	4,549	-8,1452	1,7264
10	-4,4141	1,2828	1649	3,364	-5,4225	1,4491	1398	4,942	-7,2814	1,7090
11	-4,1510	1,0567	1446	3,158	-4,9347	1,1700	1243	4,481	-7,0432	1,4320
12	-4,6696	1,1567	1549	2,800	-5,2753	1,2505	1280	4,493	-7,6648	1,5564
13	-6,2808	1,4677	1515	3,406	-7,3599	1,6312	1346	4,759	-10,0398	1,9919
14	-3,9281	1,0037	1407	3,205	-5,4816	1,2223	1215	4,582	-7,1571	1,4258
15	-3,8693	1,0135	1405	2,909	-5,1547	1,2057	1245	4,529	-7,2212	1,4630
16	-4,6662	1,1670	1537	2,928	-5,7113	1,3276	1305	4,461	-7,7280	1,5908
17	-5,7482	1,3766	1628	2,709	-7,5508	1,6700	1387	4,488	-9,0640	1,8799
18	-4,0251	1,0424	1408	3,378	-5,3354	1,2269	1222	4,708	-7,4825	1,4892
19	-4,1545	1,0701	1411	3,428	-5,8431	1,3084	1225	4,839	-8,1316	1,5887
20	-4,4126	1,1191	1428	3,423	-6,6328	1,4362	1229	5,054	-8,1724	1,6254
21	-5,6115	1,3512	1502	3,387	-8,7954	1,8293	1364	4,611	-10,2802	2,0319

$\eta_{I/II}$ und $\eta_{II/III}$ keine derartige Tendenz zeigen, sondern sich vielmehr um einen mittleren Wert gruppieren.

Die Darstellung des Viskositäts-Temperaturverlaufs in mehreren Geradenabschnitten nach dem Boltzmann-Ansatz hat auch PLUMAT [2] bei der Auswertung von Viskositätsmessungen an silicatischen Schmelzen gewählt. Er verbindet damit die Vorstellung, daß sich bei bestimmten „kritischen Temperaturen“ die Struktur der Schmelzen wesentlich ändert. Die Auswertung der eigenen Meßergebnisse zeigt nun, daß es zumindest im untersuchten Zusammensetzungsbereich sinnvoller ist, diese hypothetischen Strukturumwandlungen nicht mit der Temperatur, sondern mit der Viskosität der Schmelzen in Verbindung zu bringen, weil die Begrenzung der einzelnen Abschnitte bei Temperaturen liegt, bei denen die Schmelzen unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung ungefähr gleiche Viskosität haben.

1.3. Deutung der Meßergebnisse

Ein übersichtliches Bild der durch Zugabe von Al_2O_3 und/oder ZrO_2 hervorgerufenen Viskositätsänderungen erhält man dann, wenn man für bestimmte Temperaturen die Zusammensetzung von Schmelzen gleicher Viskosität ermittelt, die auf die Kationen bezogene Zusammensetzung dieser Schmelzen im System (Na + Ca + Si)-Al-Zr einträgt und anschließend gleichwertige Zusammensetzungspunkte durch einen Kurvenzug verbindet. Der Verlauf der auf diese Weise ermittelten Isokomen ist aus den Bildern 3a bis f ersichtlich.

Die Auswertung dieser Diagramme führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Durch Zugabe von Al_2O_3 steigt die Viskosität einer Natron-Kalk-Silicatschmelze im gesamten Temperaturbereich gleichförmig an.

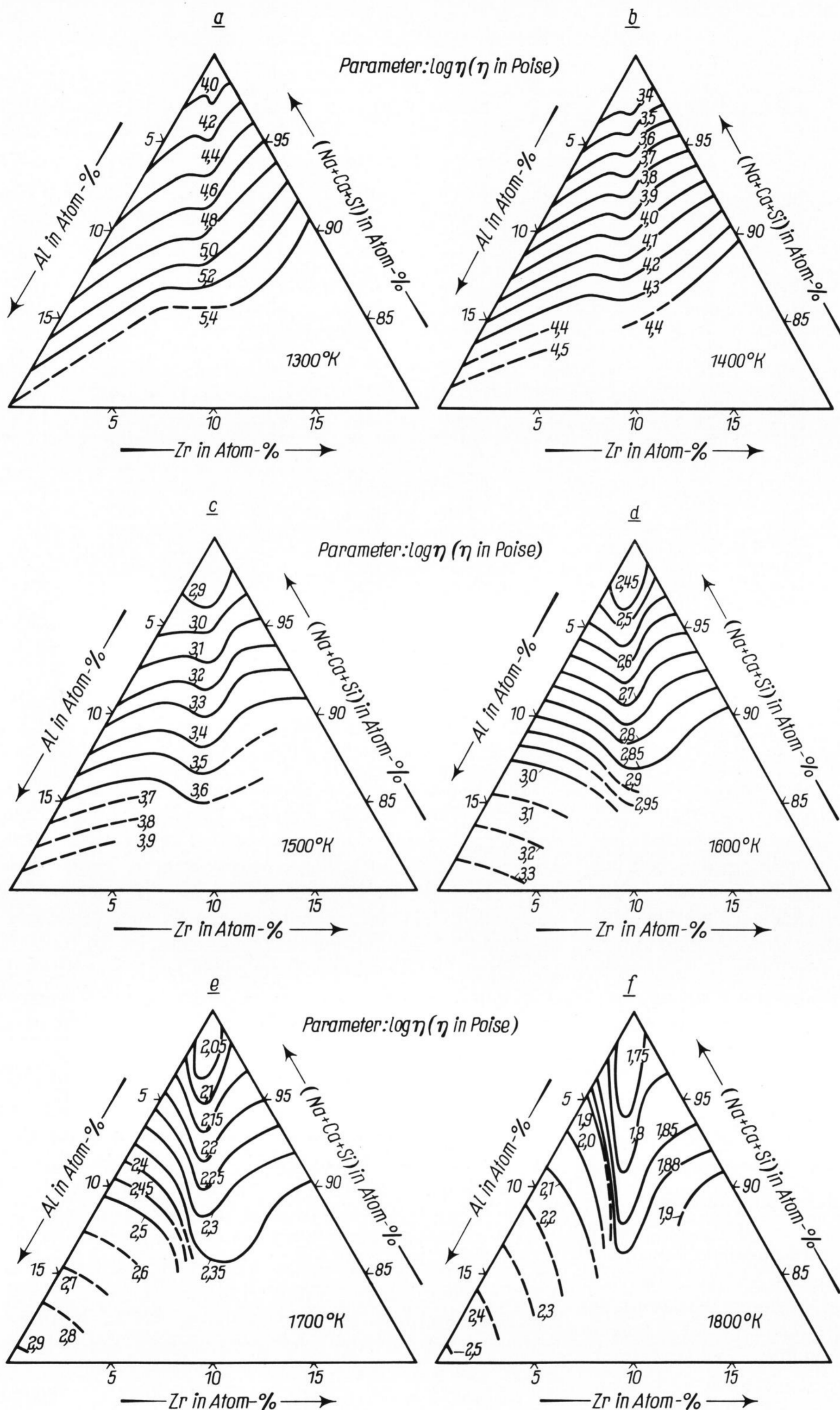
2. Die Zugabe von ZrO_2 wirkt ebenfalls im gesamten Temperaturgebiet viskositätserhöhend, jedoch ergibt sich im Vergleich zum Al_2O_3 bei Zugabe atomar äquivalenter Mengen der Unterschied, daß im Temperatur-

bereich unterhalb 1600 °K ZrO_2 stärker viskositätserhöhend wirkt als Al_2O_3 , während sich oberhalb 1600 °K ein gegenteiliger Effekt bemerkbar macht.

3. Bei gleichzeitiger Zugabe von Al_2O_3 und ZrO_2 wird im Tieftemperaturbereich ein Viskositätsverlauf beobachtet, der auf einen ungefähr additiven Einfluß beider Oxide schließen läßt. Mit steigender Temperatur wird jedoch dieses Verhalten von einem immer stärker werdenden viskositätserniedrigenden Einfluß verdrängt, so daß schließlich im Hochtemperaturbereich ab 1600 °K ausgeprägte Viskositätsminima auftreten. Diese Viskositätsminima liegen bei Zusammensetzungen, die ungefähr gleiche atomare Anteile von Aluminium und Zirkonium enthalten.

Diese mit relativ kleinen Zusätzen erzielte und zum Teil beträchtliche Beeinflussung des Viskositätsverlaufs einer Natron-Kalk-Silicatschmelze ist mit strukturellen Änderungen verbunden, die in der Schmelze in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur ablaufen. Die Deutung des Al_2O_3 -Einflusses ist bekannt: Bei Zugabe von Al_2O_3 zu einer Natron-Kalk-Silicatschmelze werden die Al^{3+} -Ionen in 4er-Koordination als Netzbildner in das $[SiO_4]$ -Tetraedernetzwerk eingebaut, solange Alkaliionen zum Ladungsausgleich zur Verfügung stehen. Da bei den untersuchten Schmelzen das Verhältnis der Na^+ - zu den Al^{3+} -Ionen stets größer als 1 ist, treten die eingeführten Al^{3+} -Ionen als Netzbildner auf, wobei zum Valenzausgleich Alkaliionen aus Trennstellenposition abgezogen werden. Das bedeutet, daß mit steigender Al^{3+} -Ionen-Konzentration die auf eine bestimmte Einheit bezogene Anzahl der Trennstellen abnimmt, die Struktur der Schmelze sich verfestigt und damit die Viskosität zunimmt.

Über den Einfluß von ZrO_2 auf das Viskositätsverhalten silicatischer Schmelzen liegen nur wenige Angaben in der Literatur vor. HOFFMAN, KUPINSKI, THAKUR und WEYL [3] finden eine starke Erhöhung der



Bilder 3a bis f. Einfluß von Al_2O_3 und/oder ZrO_2 auf den Viskositätsverlauf von Natron-Kalk-Silicat-schmelzen.

Tieftemperaturviskosität durch ZrO_2 , und DINGWALL und MOORE [4] stellen in Übereinstimmung mit den eigenen Untersuchungsergebnissen fest, daß bei einer Substitution von SiO_2 durch $\text{AlO}_{3/2}$ oder ZrO_2 in einer Natron-Kalk-Glasschmelze bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C $\text{AlO}_{3/2}$ stärker viskositätserhöhend wirkt als ZrO_2 , während unterhalb dieser Temperatur der Effekt sich umkehrt. Im Gegensatz zur eigenen Beurteilung dieses Befundes bezeichnen sie dieses Ergebnis wegen nicht ausreichender Meßgenauigkeit als nicht

signifikant. Einen weiteren Hinweis auf die strukturelle Stellung von Zirkonium in Silicatgläsern bringen die infrarotspektroskopischen Untersuchungen von KUZNETSOVA [5]. Die an Gläsern aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ durchgeführten Messungen ergaben, daß das Zirkonium wahrscheinlich als Netzbildner in die Glasstruktur aufgenommen wird.

Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse gibt es für die Erscheinung, daß ZrO_2 im Tieftemperaturbereich stärker viskositätserhöhend wirkt als $\text{AlO}_{3/2}$,

folgende Erklärung: Wegen seines gegenüber dem Si^{4+} - und Al^{3+} -Ion größeren Ionenradius benötigt das Zr^{4+} -Ion sechs Sauerstoffionen zu seiner Abschirmung. Wenn man weiterhin davon ausgeht, daß die das Zr^{4+} -Ion in oktaedrischer Konfiguration umgebenden Sauerstoffionen selbst in 2er-Koordination vorliegen, dann ist das $[ZrO_6]$ -Oktaeder zweifach negativ geladen. Zum Valenzausgleich werden also pro $[ZrO_6]$ -Oktaeder zwei Alkaliionen benötigt. Damit wird verständlich, daß Zr^{4+} -Ionen stärker viskositätserhöhend wirken als die gleiche Menge Al^{3+} -Ionen, weil die doppelte Anzahl von Trennstellen im $[SiO_4]$ -Tetraedernetzwerk geschlossen wird.

Diese Deutung kann jedoch nur die strukturelle Stellung des Zirkoniums im Tieftemperaturbereich erklären, denn mit steigender Temperatur werden die Unterschiede in der viskositätsbeeinflussenden Wirkung der Al^{3+} - und Zr^{4+} -Ionen abgebaut, bis schließlich bei Temperaturen über $1600^\circ K$ der umgekehrte Einfluß vorliegt. Das deutet darauf hin, daß sich die strukturelle Stellung des Zirkoniums im Tief- und Hochtemperaturbereich unterscheidet.

Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: Im Tieftemperaturbereich werden bevorzugt Trennstellensauerstoffe zur Abschirmung herangezogen, Trennstellen damit überbrückt, die Struktur der Schmelze verfestigt und die Viskosität erhöht. Die freiwerdenden Na^+ -Ionen dienen nach der oben beschriebenen Weise zum Valenzausgleich der $[ZrO_6]$ -Oktaeder. Bei hohen Temperaturen sind dagegen die Zr^{4+} -Ionen nicht mehr auf die Trennstellensauerstoffe zum Aufbau ihrer Koordination angewiesen; sie können in der niedrigviskosen Schmelze ihr Koordinationsbestreben auch dadurch erfüllen, indem sie selbst Trennstellen schaffen und damit die Struktur der Schmelze auflockern. Das führt mit steigender Temperatur zu einem allmählichen Abbau der viskositätserhöhenden Wirkung der Zr^{4+} -Ionen.

Zur Erklärung des gemeinsamen Einflusses von Al_2O_3 und ZrO_2 auf den Viskositätsverlauf einer Natron-Kalk-Silicatschmelze kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur der Versuch einer Deutung gemacht werden: Aus der Tatsache, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Al^{3+} - und Zr^{4+} -Ionen im Hochtemperaturbereich Viskositätsminima auftreten, muß man schließen, daß sich beide Ionen gegenseitig beeinflussen. Das ist aber nur dann möglich, wenn $[AlO_4]$ -Tetraeder und $[ZrO_6]$ -Oktaeder benachbart sind. Die Annahme, daß diese beiden Strukturelemente als Nachbarn auftreten, scheint auch aus folgender Überlegung sinnvoll zu sein: Im Vergleich zum $[SiO_4]$ -Tetraeder weisen die Sauerstoffionen des $[AlO_4]$ -Tetraeders wegen ihrer schwächeren Polarisierung ein stärkeres Abschirmvermögen auf.

Daraus folgt, daß $[ZrO_6]$ -Oktaeder in ihrem Bestreben, eine bestmögliche Abschirmung zu erreichen, $[AlO_4]$ -Tetraeder gegenüber $[SiO_4]$ -Tetraedern als Nachbarn bevorzugen. Da sich die Viskositätsminima ab einer Temperatur auszubilden beginnen, bei der sich die viskositätserhöhende Wirkung der Zr^{4+} -Ionen im Vergleich zur Wirkung der Al^{3+} -Ionen merklich abschwächt, kann man die gegenseitige Beeinflussung beider Ionen dahingehend auslegen, daß die Al^{3+} -Ionen gewissermaßen den Trend der Zr^{4+} -Ionen, mit steigender Temperatur Netzwerk-wandler-Charakter anzunehmen, beschleunigen. Die strukturelle Auswirkung dieses Vorgangs kann man so auffassen, daß sich in der Schmelze Bereiche bilden, die sich gegenüber ihrer Umgebung durch einen erhöhten Al-, Zr- und Alkaligehalt auszeichnen. Das führt zu strukturellen Diskontinuitäten, zu einer Störung und Schwächung des $[SiO_4]$ -Tetraedernetzwerkes und damit zur Ausbildung der experimentell nachgewiesenen Viskositätsminima.

Mit abnehmender Temperatur wird der viskositätserniedrigende Einfluß geringer, bis schließlich im Tieftemperaturbereich Al^{3+} - und Zr^{4+} -Ionen entsprechend ihrer Konzentration den Viskositätsverlauf ungefähr additiv beeinflussen. Das kann man darauf zurückführen, daß mit abnehmender Temperatur die Bindefestigkeit zwischen den verschiedenen Strukturelementen des Netzwerkes zunimmt und damit der Einfluß der strukturellen Diskontinuitäten zurückgedrängt und im Tieftemperaturbereich vollkommen ausgeschaltet wird.

2. Korrosionsversuche

Die Viskositätsmessungen haben ergeben, daß der Viskositätsverlauf einer Natron-Kalk-Silicatschmelze im Hochtemperaturbereich durch geringe Zusätze von Al_2O_3 und/oder ZrO_2 stark beeinflusst werden kann. Es ist deshalb damit zu rechnen, daß die Intensität der korrodierenden Wirkung derartiger Schmelzen unter sonst gleichen Bedingungen im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung des Feuerfestmaterials abhängt, weil die durch Aufnahme von gelöstem Material sich permanent ändernde chemische Zusammensetzung der Reaktionsschmelzen ihr Viskositätsverhalten bestimmt. Hochviskose Reaktionsschmelzen hemmen die Korrosion, niedrigviskose begünstigen sie. Als Beitrag zur Klärung dieser vermuteten Zusammenhänge wurde deshalb die Korrosion von Sinterkorund und Sinterzirkoniumoxid durch Al_2O_3 - und/oder ZrO_2 -haltige Natron-Kalk-Silicatschmelzen untersucht.

Die Korrosionsversuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, einen näheren Einblick in die Vorgänge zu bekommen, die bei der Spülkantenkorrosion am Dreiphasenpunkt Glasschmelze/Reaktionsschmelze/Gasphase ablaufen. Dazu eignet sich die einfache Tiegelmethode sehr gut. Die Versuchsbedingungen und die Zusammensetzung der verwendeten Schmelzen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3. Versuchsbedingungen für die Korrosionsversuche

Tiegel	Temperaturprogramm
Werkstoff:	Aufheizgeschwindigkeit:
Sinterkorund (= K)	1,5 grd/min
bzw. Sinterzirkoniumoxid (= Z)	Versuchstemperatur: $1530^\circ C$
Innendurchmesser:	Haltdauer: 4 h
16 mm	Abkühlgeschwindigkeit:
Höhe:	1530 bis $1000^\circ C$: ≈ 500 grd/min
30 mm	1000 bis $800^\circ C$: ≈ 2 grd/min
	< $800^\circ C$: ≈ 1 grd/min

Tabelle 4. Zusammensetzung der Schmelzen (nach Einwaage) in Mol-%

Schmelze	Na_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2
1	15,5	10,7	73,8	—	—
20	14,8	10,2	70,6	—	4,4
22	15,0	10,3	71,4	1,1	2,2
23	15,1	10,5	72,2	2,2	—

Die korrodierten Tiegel wurden in Kunststoff eingebettet und entlang ihrer Längsachse halbiert. Die eine Tiegelhälfte wurde für die Bestimmung des Tiegelwandverlustes im Spülkantenbereich, die andere für die mikroskopische Untersuchung der Strömungsvorgänge in diesem Bereich verwendet. Die von Dichte- oder Grenzflächenspannungsunterschieden ausgelösten Konvektionsströmungen können in oberflächennahen Schichten durch Ätzen sichtbar gemacht werden, denn die Lösungsgeschwindigkeit in ätzenden Medien ist unter sonst gleichbleibenden Bedingungen von der chemischen Zusammensetzung der Gläser abhängig. Die vor dem Ätzen geschliffene und polierte Glasoberfläche erhält beim Ätzen ein Profil, das die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung widerspiegelt. Diese Profile wurden qualitativ mit einem Auflichtmikroskop bei schräg einfallendem Licht ausgewertet. Die polierten Schnittflächen wurden bei einheitlicher Temperatur mit 2%iger Flußsäure 3 min lang geätzt.

2.1. Untersuchungsergebnisse

Zur Ermittlung des Volumenverlustes im Spülkantenbereich wurden die Tiegelhälften parallel zur Spülkante stufenweise abgeschliffen, fotografiert und die vergrößerten Bilder planimetriert. Da die Tiegel unterschiedliche Durchmesser hatten, sind in den Bildern 4a und b die auf den Tiegelumfang bezogenen „spezifischen Tiegelwandverluste“ dargestellt.

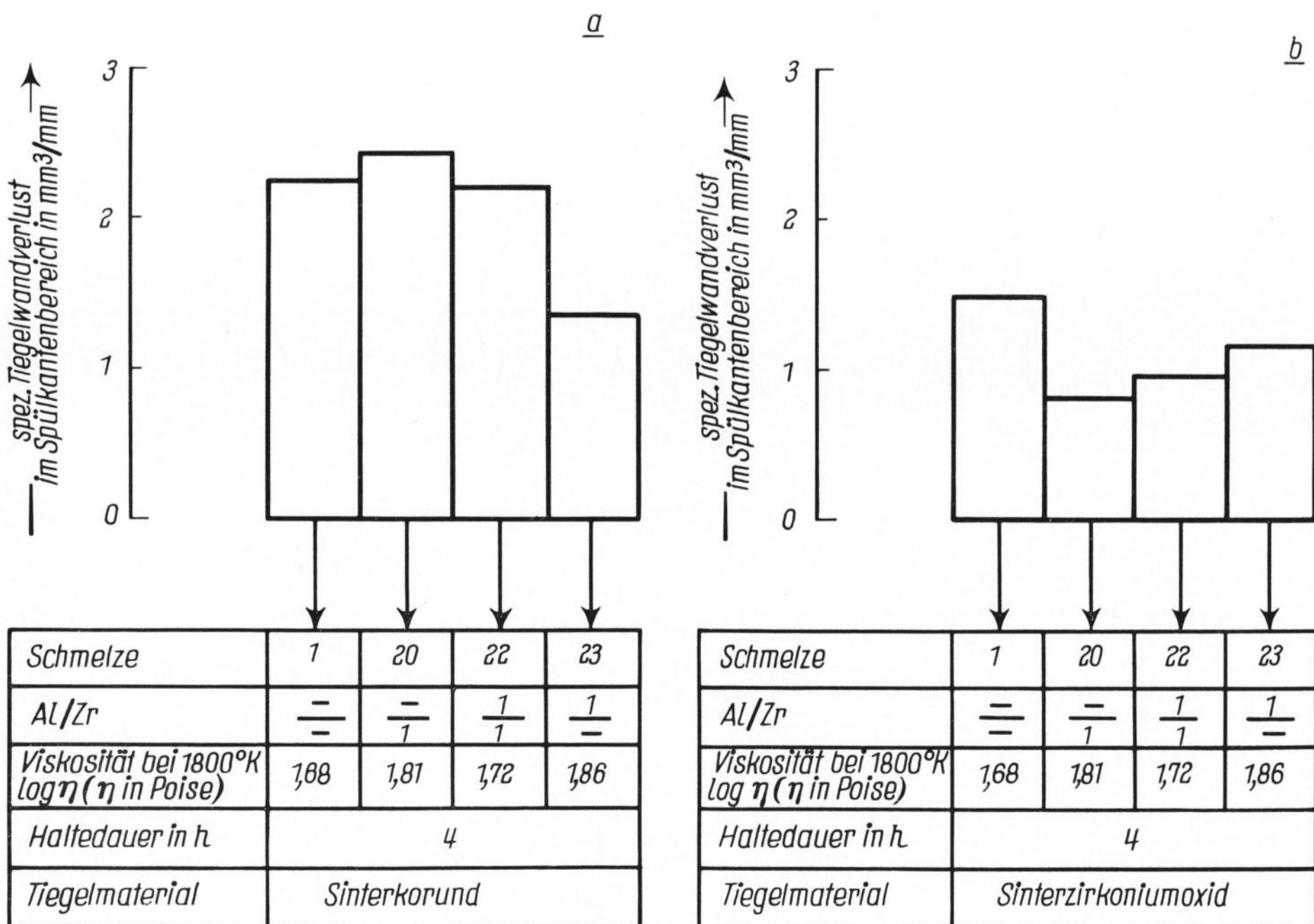
2.2. Deutung der Untersuchungsergebnisse

Die grafische Darstellung in Bild 4a zeigt, daß sich beträchtliche Unterschiede ergeben, obwohl die chemischen Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen, besonders hinsichtlich ihres Alkaligehaltes, nicht wesentlich voneinander abweichen. Die Viskosität der Ausgangsschmelzen scheint ebenfalls auf den Korrosionsablauf keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Die mikroskopischen Untersuchungen im Spülkantenbereich ergaben jedoch Hinweise für die Deutung des unterschiedlichen Korrosionsverhaltens. Angeätzte Spülkantenprofile, deren Schnittlagen in jedem Fall durch die

tiefsten Punkte der von LÖFFLER [6] beschriebenen „Fensterchen“ gingen, ließen erkennen, daß sich bei den Versuchskombinationen K/1 und K/20 starke, auf Grenzflächenkonvektion beruhende Wirbelercheinungen ausgebildet haben (K = Sinterkorund-, Z = Sinterzirkoniumoxidtiegel). Bei der Versuchskombination K/22 waren derartige Schlierenwirbel wesentlich schwächer ausgeprägt und bei der Versuchskombination K/23 schließlich nur noch andeutungsweise zu erkennen. Bei der Versuchskombination K/20 scheint die Konstellation zur Ausbildung von Grenzflächenkonvektionen und damit zu einem intensiven Stoffaustausch am günstigsten zu sein: Der obere Teil der Spülkante war kavernenartig ausgehöhlt, wobei das feuerfeste Material sogar unterspült worden ist. Die mikroskopischen Aufnahmen berechtigen deshalb zu der Annahme, daß zwischen der Tendenz zur Ausbildung von Grenzflächenkonvektionen und der Intensität der Korrosion ein direkter Zusammenhang besteht.

Die Deutung des unterschiedlichen Verhaltens der flüssigen Phasen im Spülkantenbereich liefert damit einen Schlüssel zum Verständnis ihrer korrodierenden Wirkung. Bei hinreichend großen Differenzen der Grenzflächenspannungen und Dichten können grenzflächenenergetische Ausgleichsvorgänge auftreten [6 bis 8]. Da Grenzflächenkonvektionen als hydrodynamische Vorgänge aufzufassen sind, müssen auch noch andere Einflußgrößen berücksichtigt werden, wobei der Viskosität der flüssigen Phasen, hier der Reaktionsschmelzen, eine besondere Bedeutung zukommt. Je größer deren Viskositätsanstieg durch Aufnahme von gelöstem Feuerfestmaterial ist, desto stärker wird ihr Abtransport, sei es durch Grenzflächen- oder Dichtekonvektion, gehemmt oder sogar unmöglich gemacht.

Um diese vermuteten Zusammenhänge zu überprüfen, sind in Bild 5, das den Verlauf der Isokomen im System (Na + Ca + Si)-Al-Zr bei Versuchstemperatur (1800 °K) zeigt, die durch Aufnahme von Al₂O₃ zu erwartenden Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsschmelzen eingetragen.

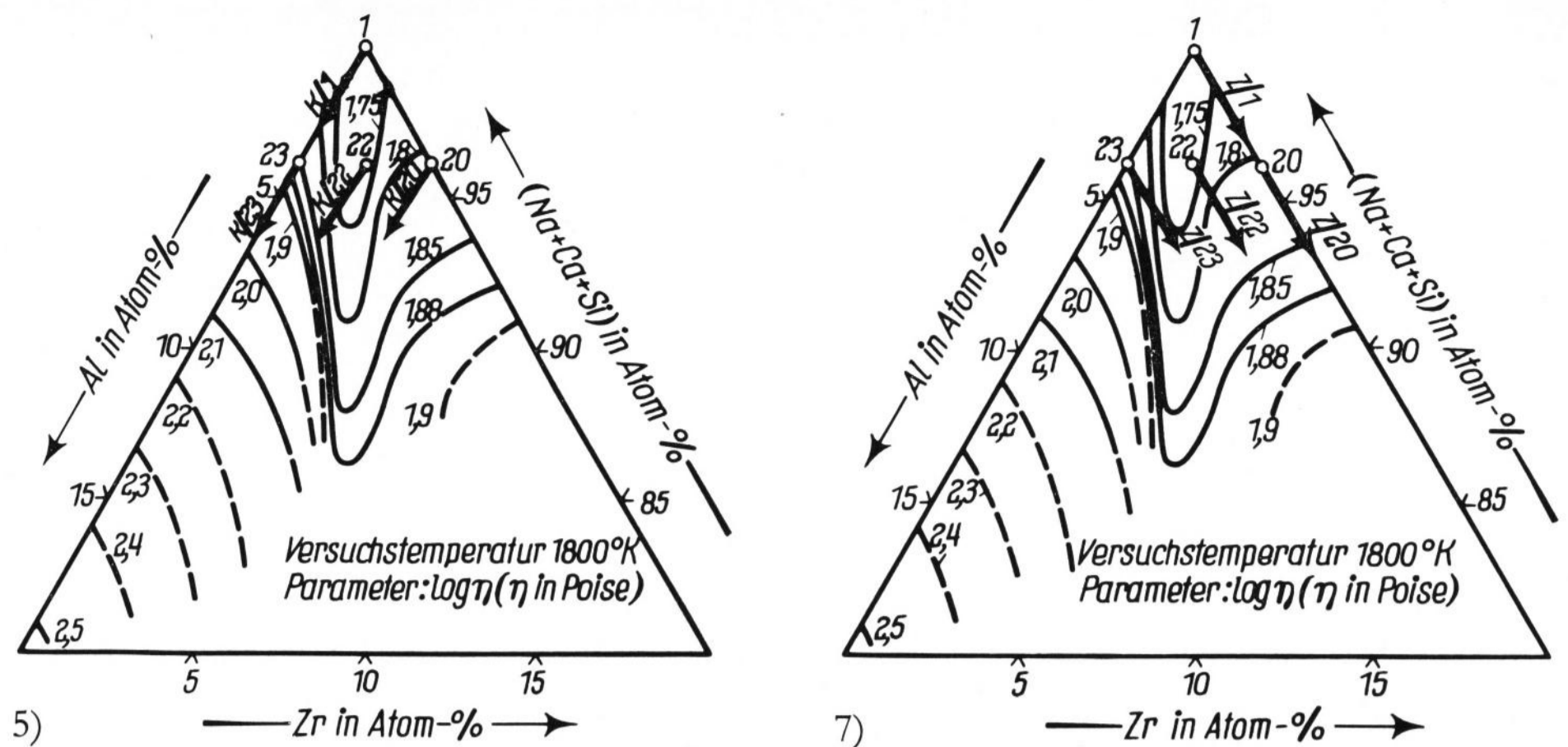


Bilder 4a und b. Korrosion von Sinterkorund bzw. Sinterzirkoniumoxid durch Al₂O₃- und/oder ZrO₂-haltige Natron-Kalk-Silicatschmelzen.

(Zusammensetzung der Schmelzen nach Tabelle 3.)

Bild 5. Lage der Ausgangsschmelzen im System (Na + Ca + Si)-Al-Zr und Verlauf der Zusammensetzungsänderungen während des Korrosionsvorganges von Sinterkorund.

Bild 7. Lage der Ausgangsschmelzen im System (Na + Ca + Si)-Al-Zr und Verlauf der Zusammensetzungsänderungen während des Korrosionsvorganges von Sinterzirkoniumoxid.



Dabei ist zu berücksichtigen, daß nicht nur der Al_2O_3 -Gehalt der Reaktionsschmelzen während der Kontaktzeit in der Korrosionszone ansteigt, sondern daß auch die chemische Zusammensetzung der zum Glasspiegel aufsteigenden Schmelzen sich nach einer gewissen Zeit zu höheren Al_2O_3 -Gehalten hin verschiebt. Nach Bild 6 ist jedoch mit keinem starken Anstieg des Al_2O_3 -Gehaltes zu rechnen, da sich die Al_2O_3 -haltigen Reaktionsschmelzen bevorzugt am Tiegelboden absetzen und, schlierig mit Strömungen aufsteigend, sich nur schlecht in der Glasschmelze auflösen.

Bild 5 zeigt, daß sich bei der Versuchskombination K/20 die Viskosität der Reaktionsschmelzen auch mit zunehmender Korrosionsdauer nicht wesentlich ändert. Bei den übrigen Versuchskombinationen ist dagegen mit einem Viskositätsanstieg der Reaktionsschmelzen durch Aufnahme von gelöstem Feuerfestmaterial zu rechnen, der bei der Versuchskombination K/1 am schwächsten, bei K/22 bereits deutlicher und bei K/23 am stärksten ausgeprägt ist. Das ist die gleiche Reihen-

folge, in der die Korrosionsbeständigkeit von Sinterkorund gegenüber den verschiedenen Schmelzen zunimmt. Der angenommene Zusammenhang zwischen dem Viskositätsverlauf der Reaktionsschmelzen und der Korrosionsintensität bestätigt sich also.

Beim Austausch von Sinterkorund durch Sinterzirkoniumoxid ergibt sich ein sinngemäß ähnlicher Korrosionsverlauf. Das ist im Blockdiagramm von Bild 4b zu erkennen. Im Vergleich mit Bild 4a wirkt aber Schmelze 1 am stärksten korrodierend, und die Unterschiede im Korrosionsverhalten der Schmelzen sind geringer. Bei einer Erhöhung der Haltedauer beim Korrosionsversuch von 4 auf 8 h ergab sich die gleiche Reihenfolge. Die Unterschiede in der korrodierenden Wirkung der einzelnen Schmelzen sind wiederum auf den unterschiedlichen Viskositätsverlauf der Reaktionsschmelzen zurückzuführen. Zur Erläuterung dieser Zusammenhänge ist in Bild 7 in Anlehnung an die in Bild 5 gewählte Darstellung die Lage der Ausgangsschmelzen und der für die Reaktionsschmelzen zu erwartende Verlauf der Zusammensetzungsänderungen eingetragen.

Im Gegensatz zu den Al_2O_3 -haltigen zeigen die ZrO_2 -haltigen Reaktionsschmelzen nach einer Bild 6 entsprechenden Behandlung ein gutartiges Auflösungsverhalten. Schlieren treten nicht auf; am Tiegelboden hat sich lediglich eine dünne Schicht abgesetzt. Daraus folgt, daß sich die Zusammensetzung der korrodierenden Schmelzen im Verlauf der Korrosion zu höheren ZrO_2 -Gehalten hin verschieben wird.

Aus der Lage der Ausgangsschmelzen und dem Verlauf der Zusammensetzungsänderungen kann man erkennen, daß die Viskosität der Reaktionsschmelzen durch Aufnahme von gelöstem Tiegelmaterial von Versuchskombination Z/1 über Z/23 und Z/22 nach Z/20 ansteigen wird. Da die korrodierende Wirkung der Schmelzen in der gleichen Reihenfolge abnimmt, bestätigen auch diese Versuchsergebnisse die Annahme, daß die Korrosionsintensität sicherlich nicht ausschließlich, aber doch wesentlich vom Viskositätsverhalten der Reaktionsschmelzen abhängt.

3. Zusammenfassung

Für die Zustellung von Glasschmelzwannen werden in zunehmendem Maße schmelzgegossene feuerfeste Werkstoffe auf Al_2O_3/ZrO_2 -Basis verwendet. Deshalb wurden Viskositätsmessungen mit dem Ziel durchgeführt, das Viskositätsverhalten von Natron-Kalk-Silicat-

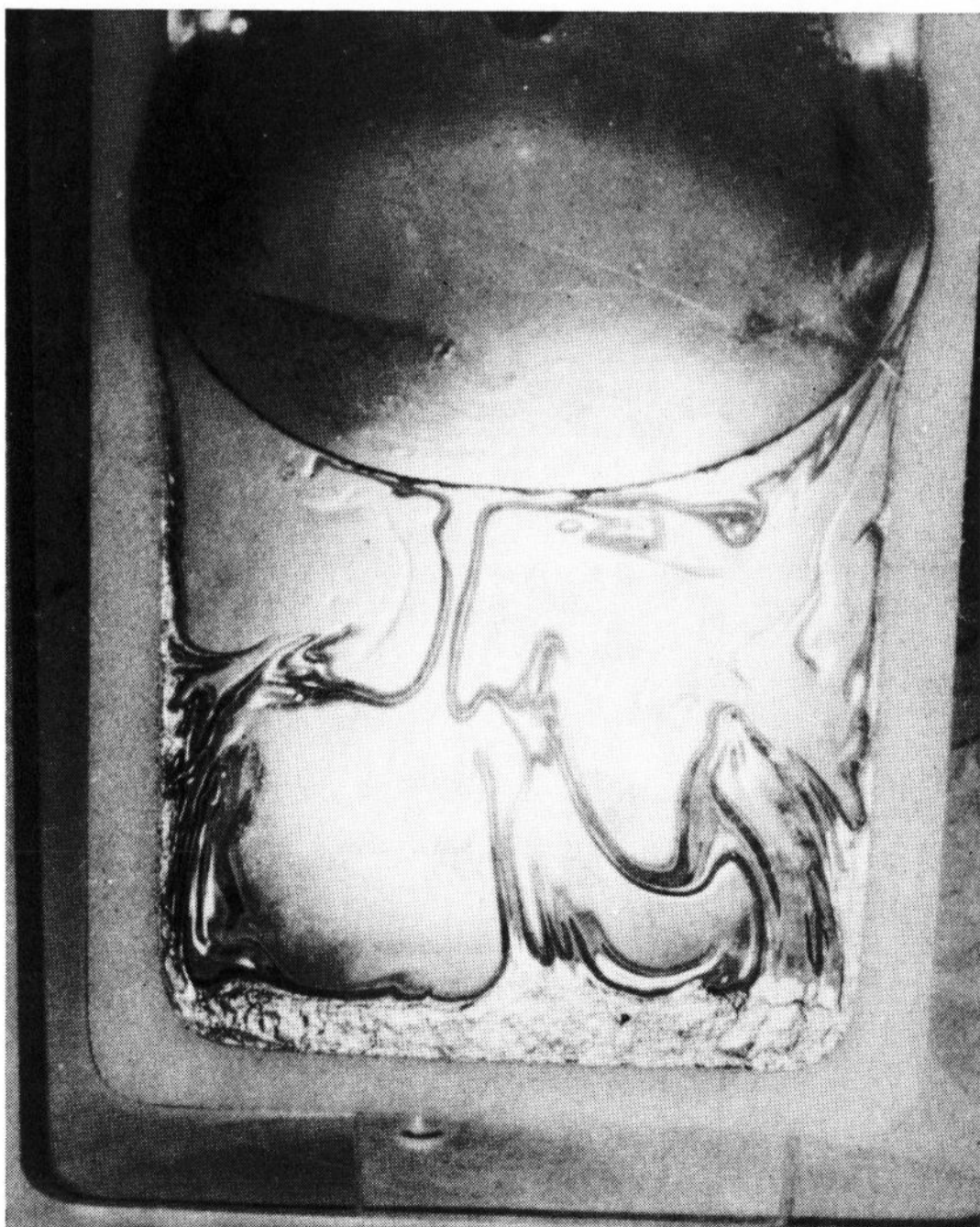


Bild 6. Schlierenbildung — Versuchskombination K/22 (Ätzdauer 15 min).

schmelzen konventioneller Zusammensetzung in Abhängigkeit von ihrem Al_2O_3 - und/oder ZrO_2 -Gehalt zu ermitteln. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß im Hochtemperaturbereich bei gleichzeitiger Zugabe von Al_2O_3 und ZrO_2 ausgeprägte Viskositätsminima auftreten. In Verbindung mit diesen Ergebnissen haben die Korrosionsversuche ergeben, daß die Viskosität der durch Aufnahme von gelöstem feuerfestem Material sich bildenden Reaktionsschmelzen den Korrosionsverlauf entscheidend beeinflusst. Die Korro-

sionsbeständigkeit der feuerfesten Werkstoffe ist um so höher, je viskoser die Reaktionsschmelzen sind, weil mit zunehmender Viskosität ihr Abtransport aus der Korrosionszone durch Dichte- oder Grenzflächenkonvektion erschwert wird.

Die Durchführung dieser Versuche wurde durch finanzielle Hilfe der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) gefördert, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

4. Literatur

- [1] MEERLENDER, G.: Messungen und numerische Untersuchungen zum Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Gläsern. I. Geltungsbereich und Eigenschaften der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 1 – 11.
- [2] PLUMAT, E.: Relation entre la viscosité du verre et sa structure en fonction de la température et de la composition. In: Travaux du IV^e congrès international du verre, Paris, 1956, S. 299 – 309. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 127.]
- [3] HOFFMAN, L. C., KUPINSKI, T. A., THAKUR, R. L. und WEYL, W. A.: The low-temperature viscosity of glass. J. Soc. Glass Technol. **36** (1952) S. 196 T – 216 T. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 162.]
- [4] DINGWALL, A. G. F. und MOORE, H.: The effects of various oxides on the viscosity of glasses of the soda-lime-silica-type. J. Soc. Glass Technol. **37** (1953) S. 316 T – 372 T, bes. 340 T – 341 T. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 313.]
- [5] KUZNETSOVA, G. N., KHEIFETS, V. S. und SHEVYAKOV, A. M.: Infrared spectroscopic study of the structure of sodium zirconosilicate glasses. In: PORAI-KOSHITS, E. A.: The structure of glass. Vol. 7. New York: Consultants Bureau 1966. S. 39 – 41. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 408.]
- [6] LÖFFLER, J.: Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 398 bis 405. Teil II: Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 374 – 378.
- [7] BRÜCKNER, R.: Die zu Erosionen an Modellschmelzen und feuerfesten Stoffen führenden Grundmechanismen der Grenzflächenkonvektion. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 451 – 462.
- [8] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Dynaktive Flüssigkeitspaare. Ihr Verhalten und ihre praktische Bedeutung für die Glasschmelze. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 233 – 238.
- [9] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Deutung der zusätzlichen Korrosion an der Spülkante von Glasschmelzen und durch Lochfraß von Blasen als Transportvorgang durch permanente Umnetzung. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 399 – 402. (52109)

DK 532.13:541.12.01:548.51:666.113.33'284'27:666.1.038.8:666.266

Einfluß von Viskosität, Phasenstabilität und Kristallisationsverhalten auf die Herstellung von temperaturwechselbeständigem Natrium-Boro-Silicat- und Lithium-Aluminium-Silicat-Wirtschaftsglas

Teil I. Temperaturwechselbeständiges Natrium-Boro-Silicat-Wirtschaftsglas

VON WERNER SACK UND HERWIG SCHEIDLER, Mainz

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 4. Mai 1970)

Für die Produktion von temperaturwechselbeständigem Natrium-Boro-Silicat-Wirtschaftsglas spielt die Viskosität die wichtigste Rolle. Von untergeordneter Bedeutung ist auf Grund der geringen Kristallisationsneigung in einem relativ engen Zähigkeitsbereich von etwa 10^5 bis 10^8 P das Kristallisationsverhalten. Die Neigung dieser Gläser zur Phasentrennung hat auf die Herstellung keinen Einfluß; sie kann erst bei der nachfolgenden Kühlung der Erzeugnisse durch eine Verminderung der hydrolytischen Beständigkeit negativ in Erscheinung treten.

Beim Lithium-Aluminium-Silicatglas (Glaskeramik) dagegen ist für die Fertigung die deutlich größere Kristallisationsneigung (Keimbildung und Kristallwachstum) in einem breiten Viskositätsbereich von etwa 10^4 bis 10^{14} P die beherrschende Größe. Das gilt sowohl für die Verarbeitung der Schmelze als auch für die Umwandlung (Keramisierung) der geformten Gegenstände vom glasigen in den polykristallinen Zustand.

Temperaturwechselbeständiges Wirtschaftsglas muß unempfindlich sein gegen plötzliche Temperaturänderungen und gegen permanente Temperaturunterschiede, da diese innerhalb des Glaskörpers Wärmespannungen hervorrufen, die beim Überschreiten der Zugfestigkeit zum Bruch des Glases führen. Von den physikalischen Eigenschaften verändert in erster Linie der lineare Wärmedehnungskoeffizient α (neben dem E-Modul, dessen Einfluß jedoch vernachlässigbar ist infolge der etwa gleichen Größe für die meisten technischen Gläser) die Temperaturwechselbeständigkeit, und zwar derart, daß sie mit fallendem Wärmedehnungskoeffizienten zunimmt. Diese Gläser sind daher vorwiegend durch niedrige Wärmedehnungskoeffizienten gekennzeichnet.

Eine Ausnahme hiervon machen die vorgespannten Gläser, die durch den Vorspannungsprozeß*) (physikalische oder chemische Vorspannung) eine hohe oberflächliche Druckvorspannung erhalten und dadurch gegenüber nicht vorgespannten Gläsern eine gesteigerte mechanische Festigkeit und damit auch eine höhere

*) An Stelle des Begriffes „Vorspannung“ findet sich in der Fachliteratur auch vielfach der Begriff „Härtung“. Da sowohl bei der „physikalischen Härtung“ als auch bei der „chemischen Härtung“ das Glas nicht härter wird, sondern durch Erzeugen von Druckspannungen im Oberflächenbereich die Gebrauchsfestigkeit der Glasgegenstände erhöht wird, empfiehlt es sich, den Begriff „Vorspannen“ zu verwenden, da damit der physikalische Tatbestand klarer zum Ausdruck kommt als durch den Begriff „Härten“.