

DK 620.193.43:620.193.93:541.124:666.76:532.528.2:666.1.031.13:532.613.2

Deutung der zusätzlichen Korrosion an der Spülkante von Glasschmelzen und durch Lochfraß von Blasen als Transportvorgang durch permanente Umnetzung*)

Von HANS JEBSEN-MARWEDEL, Tutzing (Obb.)

(Eingegangen am 31. Januar 1966)

Es werden die Vorgänge der verstärkten Korrosion an der Spülkante von Glasschmelzen und des Lochfraßes durch Blasen auf den Umnetzungsvorgang an Ort und Stelle einer gleichzeitigen Berührung der zwei Phasen „Normalglas“ und „tonerdehaltige Lösung“ mit der (dritten) Gasphase (Ofenatmosphäre bzw. Gasblase) zurückgeführt. Diese Stellen sind die einzigen, wo die Vorbedingungen zur Umnetzung gegeben sind.

Die Frage nach dem Impuls für die Transportleistung, die den kontinuierlichen Umnetzungsvorgang und damit die verstärkte Korrosion auslöst, ist identisch mit der Frage nach dem Sitz der stärkeren Molekularkräfte. Sie manifestieren sich in der größeren Oberflächenspannung der Tonerdelösung, die das normale Glas an ihrer Peripherie entlang tangential zur Gasphase hin ansaugt und sich selber an ihrer schwächsten Stelle ablöst bzw. aufbricht. Dadurch führt sie der Grenzfläche zum feuerfesten Stein frisches, unverbrauchtes Glas zu und setzt sich selber von der feuerfesten Wand ab. Der Alkaligehalt des Normalglases ist nur das Reagens der Korrosion, nicht aber der Energieträger für den entstehenden, sich in engsten kapillaren Räumen abspielenden Schlierenumlauf.

Sowohl die verstärkte Korrosion an der Spülkante von feuerfesten Steinen durch die Glasschmelze als auch durch den Lochfraß von Blasen haben seit langem Untersuchungen ausgelöst, da sie an der Lebensdauer von Wannen, Häfen, Schwimmern usw. entscheidend beteiligt sind. Jeder Beitrag zur Aufklärung ist daher erwünscht. Der letzte stammt von LÖFFLER [1]. — Alle Korrosionsvorgänge dieser Art hängen mit Phänomenen der Grenzflächenenergie zusammen.

1. Klarstellung der Grenzflächen„aktivität“

Einer Erörterung über grenzflächenenergetische Vorgänge stellt man am besten folgende Betrachtung voran; sie ist wesentlicher Bestandteil früherer Veröffentlichungen über das Schlierenwirbelphänomen [2]. Die Beobachtungen machen es zum besseren Verständnis erforderlich, in Erinnerung zu bringen, daß man an dem Begriff „grenzflächenaktiv“ Kritik üben muß, weil dieser immanently den Eindruck wachruft, als ob fluiden Stoffen mit geringer Oberflächenspannung eine besondere „Aktivität“ innewohne. Das Gegenteil ist der Fall: Ihr Verhalten ergibt sich vielmehr daraus, daß es von ihrer Umgebung bestimmt wird; sie sind das „passive Opfer“ der stärkeren (in der höheren Oberflächenspannung manifestierten) Molekularkräfte dieser Umgebung, denen sie unterlegen sind. Erst wenn man sich diesen Umstand vor Augen hält, lassen sich die phänomenologischen Erscheinungsformen des Transportes von fluiden Materie durch Abbau von Grenzflächenenergie richtig verstehen [7].

2. Ausbildung von Schlierenschichten

Es ist in vielen Arbeiten, die nicht angeführt zu werden brauchen, nachgewiesen worden, und es ist den

*) Ergänzung zu der im Schrifttum unter [1] angeführten Veröffentlichung von LÖFFLER.

Praktikern bekannt, daß die Einwirkung des normalen Glases auf das Feuerfestmaterial erwartungsgemäß eine tonerdehaltige Schlierenschicht (von DIETZEL als „Glas-schleim“ bezeichnet) erzeugt. Je nach der Zusammensetzung des Steines kann deren Dichte größer oder kleiner als die des Normalglases sein.

2.1. Die Schlierensubstanz ist spezifisch schwerer als das Normalglas

Wenn die Lösung des Feuerfestmaterials schwerer ist als das Normalglas, gibt sie, der Schwerkraft folgend, selbsttätig den Ort ihres Angriffes für frisch hinzutretendes Glas frei, indem sie sich direkt in die Schmelze versenkt, schlierig auflöst, und (oder) sich tropfenförmig statistisch verteilt (wie Regen am Telegrafendraht) oder an Vorsprüngen sich sammelt und abschnürt [3]. Dieser Vorgang, den LÖFFLER mit dem „Fensterchen-Phänomen“ an einer Alkohol-Wasser-Mischung in Parallele setzt, kann also zu dem Korrosionsprozeß beitragen, ist aber weder hinreichend noch notwendig zur Erklärung aller Fälle verstärkter Korrosion an Spülkanten, weil es auch Korrosionsprozesse gibt, die sich bei glatt bleibender Kante, ohne erkennbare Tropfenbildung abspielen. In jedem Fall bedeutet aber die erhöhte Oberflächenspannung einen zusätzlichen Faktor des sich einstellenden Kräftespiels im Sinne eines Austausches an Tonerde angereicherter Glassubstanz gegen herangetragenes frisches Glas.

2.2. Die Schlierensubstanz ist spezifisch leichter als das Normalglas

In diesem Fall wird die tonerdehaltige Lösung nicht von selbst durch Gravitation von dem Ort ihrer Entstehung abgezogen. Durch ihren hohen Tonerdegehalt verfügt aber auch sie über die größere Oberflächenspannung, d. h. sie zieht sich zusammen, bricht an ihrer

schwächsten Stelle auf und gibt dadurch dem frischen, alkalihaltigen Normalglas den Weg an den Dreiphasenpunkt: Normalglas/Schlieren/Gasatmosphäre frei und erneuert auf diese Weise kontinuierlich den Lösungskontakt mit dem Feuerfestmaterial von der Spülkante her.

3. Aktive Grenzflächen

Es gibt also verschiedene Voraussetzungen, unter denen spontan Schlierenwirbel (unter Umständen verschiedener Drehrichtung) an Grenzflächen einsetzen können, wie u. a. BRÜCKNER [4] nachwies. Diese müssen nur inhomogen sein oder werden also ein gestörtes Gleichgewicht (durch Konzentrationsgefälle, Lösung, Ausfällung, Verdampfung, Umnetzung oder dgl.) aufweisen, um nach KROEPELIN und NEUMANN [5] „zum Sitz einer starken mechanischen Aktivität zu werden“. Infolgedessen schlagen diese Verfasser vor, „bei diesen Erscheinungen grundsätzlich von aktiven Grenzflächen zu sprechen“. Sie sehen die Dynaktivität nur als einen Sonderfall an. Eine solche braucht also nicht vorzuliegen, wenn es zur Ausbildung eines spülenden Umlaufs im hier behandelten Sinn kommen soll, wie es früher unterstellt wurde.

Man wird also ganz allgemein das Schlierenwirbelphänomen als grundlegende Erscheinungsform ansprechen dürfen, wie es für diese grenzflächenenergetisch gebildeten, bei ausreichenden Raumverhältnissen hydrodynamisch ausgerichteten (unter Umständen aber beliebig, je nach ihrer Viskosität sich träge umwälzenden oder turbulenten, auch extrem deformierten) Gebilde zutrifft.

Nachdem dieses Gebiet durch vielseitige Untersuchungen in Angriff genommen wurde und seine technologische Bedeutung aus zahlreichen, auch industriell wichtigen Gebieten (Glas, Email, Lack, Waschprozeß, Extraktion, Emulsion usw.) — vielleicht noch nicht einmal in seiner ganzen Breite — erkannt wurde, empfiehlt es sich, die nomenklatorischen Begriffe der Verfasser, die sie vorschlugen, zu übernehmen, um weitere Erkundungen vor Mißverständnissen zu bewahren [7].

4. Der Umnetzungsvorgang an der Spülkante

Die Begegnung von zwei flüssigen Substanzen auf fester Unterlage (D) (Bild 1), zu der sie einen verschiedenen Randwinkel besitzen, hat zur Folge, daß der Stoff mit der geringeren Oberflächenspannung (B) im Augenblick des Kontaktes mit dem Stoff größerer Oberflächenspannung (A) von diesem über sich hinweggezogen wird. A wird also keilförmig zwischen B und D gezogen; er nimmt die bevorzugte Benetzung an Stelle von A zu D auf; es findet eine „Umnetzung“ statt. — Dem Prinzip nach dasselbe geschieht an dem Meniskus der Spülkante einer Glasschmelze:

Es wurde versucht, diesen Vorgang in der dreistufigen Skizze (Bild 2) deutlich zu machen. Damit vollzieht sich, wie man aus der Physik und Chemie der Grenzflächen weiß, ganz einfach ein Umnetzungsvorgang, der sich an dieser Stelle — und nur hier — in einer Verdrängung der tonerdehaltigen Lösung durch das Normalglas manifestiert. Diese Verdrängung vollzieht sich genau wie jeder Spülprozeß mit Waschmitteln, bei dem

sich die besser benetzende Seifenlauge keilförmig zwischen den am Textilgewebe anhaftenden Schmutz und seine Unterlage schiebt und diesen von ihr abhebt.

LÖFFLER spricht in diesem Zusammenhang von einem „Ausstoßen“. Dieser Begriff ist insofern etwas irreführend, als ein „Ausstoßen“ nach seiner sprachlichen Bedeutung normalerweise als Folge einer Kraftäußerung senkrecht zu einer Fläche verstanden wird, während es sich im vorliegenden Fall um ein tangential Entlang- und Abziehen handelt [5], eben der genannten Umnetzung der Steinflächen von der schlechter netzenden Tonerdelösung zur besser netzenden des Normalglases. — Außerdem haben KROEPELIN und NEUMANN [6] ein echtes Ausstoßen von Substanz in Form von Eruptionen senkrecht zur Grenzfläche bestimmter Flüssigkeitspaare festgestellt und damit ein grenzflächenenergetisches Phänomen entdeckt und behandelt, für das man den eingeführten Ausdruck vorbehalten sollte, um Verwechslungen zu vermeiden, weil er für den vorliegenden Fall nicht zutrifft [7].

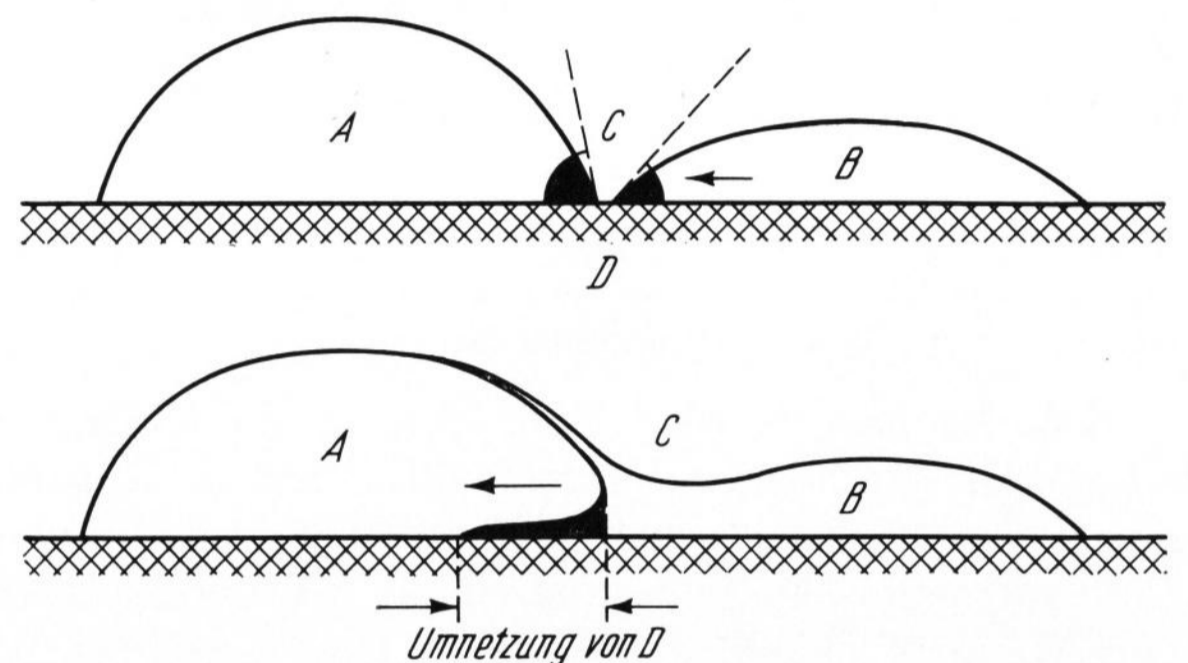


Bild 1. Schema eines Umnetzungsvorganges durch zwei Tropfen A (größere Oberflächenspannung, steiler Benetzungswinkel) und B (kleinere Oberflächenspannung, flacher Benetzungswinkel) auf einer benetzten Unterlage D. — B hüllt A ein und wird keilförmig zwischen A und D gezogen.

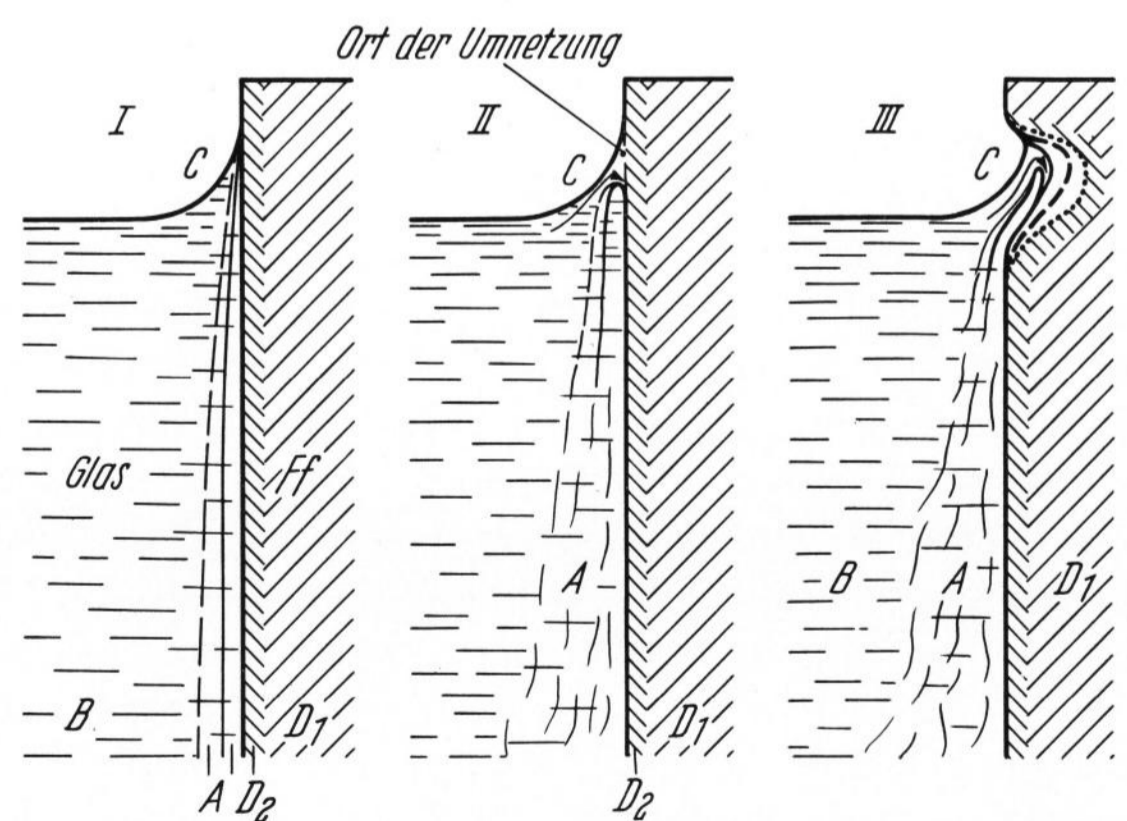


Bild 2. Dreistufiges Schema zusätzlicher Korrosion an der Spülkante einer Glasschmelze gegen Feuerfestmaterial D_1 bzw. Infiltrationsschicht D_2 (disproportioniert dargestellt).

- I. Es bildet sich eine tonerereiche Lösung A an der Kontaktfläche mit D. — Zwischen ihr und dem Normalglas B bildet sich eine an (für die Lösung von Al_2O_3 verbrauchtes) Na_2O verarmte, kieselsäurereiche Schicht.
- II. Am Meniskus (Dreiphasenpunkt mit der Atmosphäre C) löst sich die Doppelschicht A von D ab durch Nachlieferung von B mit dem stärkeren Benetzungsvermögen.
- III. Durch ständiges Herantragen von B durch tangential Zugkräfte von A findet eine Ausspülung von D statt.

Eine Transportleistung bedarf einer Energie. Die Frage nach ihrem Ursprung ist identisch mit der Frage nach der Energiequelle.

LÖFFLER hat aus der bekannten und zweifellos richtigen Erkenntnis, daß es in erster Linie das Alkali ist, welches als Korrosiv wirkt, von einer „Alkalipumpe“ gesprochen. Das könnte den Eindruck erwecken, als ob das Alkali damit zugleich die energetische Ursache für den zusätzlichen Korrosionsprozeß sei. Wenn aber von einer Wasserpumpe die Rede ist, dann ist das Wasser das geförderte Objekt, nicht der Energieträger. Die Frage sollte nicht lauten: „Was wird gefördert?“, sondern: „Was fördert?“. Auch hier ist es so: Das Alkali ist nur das geförderte Objekt; Transportmittel ist das Normalglas. Aber die Energiequelle hat ihren Sitz in der gebildeten Tonerdelösung, von welcher der fortlaufende Sog ausgeht. Ohne diese Energiequelle würde sich die zusätzliche Korrosion nicht als ein permanenter Umnetzungsvorgang auswirken können.

5. Die Löfflersche Doppelschliere

LÖFFLER [1] hat mit seiner aufschlußreichen Ätzmethode feststellen können, daß es bei der Auflösung des feuerfesten Körpers nicht bei der Ausbildung einer tonerhaltigen Lösungsschliere bleibt. Diese kann nur dadurch zustande kommen, daß primär das Normalglas, indem es seinen Kontakt mit dem Stein aufnimmt, Alkali an diesen abgibt und damit eine alkali-alumosilicatische Schlierenschicht bildet. Offenbar hat das Normalglas sein Alkali rascher an den Stein abgegeben und zur Bildung dieser alumosilicathaltigen Schicht verbraucht, als Alkali durch Diffusion aus dem Normalglas nachgeliefert werden kann. Denn er fand zwischen dieser und dem Normalglas eine an Alkali verarmte, infolgedessen an SiO_2 angereicherte Schicht. Auch sie hat natürlich eine höhere Oberflächenspannung und daher schlechtere Benetzung gegenüber dem Stein und unterliegt daher dem gleichen Verhalten. Auch sie zieht sich kraft Oberflächenspannung zusammen und bricht an der schwächsten Stelle auf, um ihren Platz zugunsten des Normalglases zu räumen. Die Doppelschichtigkeit des Grenzflächenbereiches ändert also das grenzflächenenergetische Kräftespiel am kritischen Ort nicht ab.

Aus der Tatsache der mangelhaften Nachlieferung von Alkali aus dem Normalglas, wie es sich an der an SiO_2 angereicherten Schicht manifestiert, sollte man schließen, daß nun überhaupt kein Alkali mehr durch die Schichten hindurch diffundieren kann, diese also geradezu als Protektion wirken. Das muß auch überall dort — wenigstens zum Teil — der Fall sein, wo eine Gasphase fehlt, die den eigentlichen Anlaß zur Umnetzung an der Spülkante bildet. Tatsächlich beruht darauf mit Sicherheit der Umstand wesentlich milder verlaufender Korrosion an den senkrechten Wänden der Wanneneinfassung, soweit hier nicht das Abtragen der Grenzschicht durch Konvektion eintritt. Der Nachweis der Doppelschichtigkeit ist also zugleich ein Argument für die Protektionwirkung.

6. Der Umnetzungsvorgang beim Lochfraß durch Blasen

Die entsprechenden Vorgänge spielen sich analog ab bei dem Lochfraß durch Blasen im feuerfesten Stein. Hier übernimmt die Blase die Rolle der Gasphase, an deren Kuppe sich die verstärkte Korrosion ausbildet

(Bild 3). Man braucht nur an die (im Modellfall Essigsäure/Wasser) vehemente Sprudelbildung zu denken, die entsteht, wenn eine Blase, aus verdünnter Essigsäure aufsteigend, die Grenzfläche zur Wasserschicht (Modell für die Tonerdelösung) von unten her anfährt (Bild 4). Sie wirft Massen des fluiden Stoffes, in dem sie sich befindet, an ihrer Oberfläche entlang nach oben, die sich hier zum hydrodynamisch geordneten Wirbel ausbilden. Dieser wurde kinematografisch festgehalten und dem Prinzip nach als eigentliche Ursache des Lochfraßes erkannt [3]. Stellt man sich dieses höchst eindrucksvolle Phänomen an dem Modellflüssigkeitspaar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$, zwar um die Viskosität der Glasschmelze an Geschwindigkeit vermindert und auf den engen

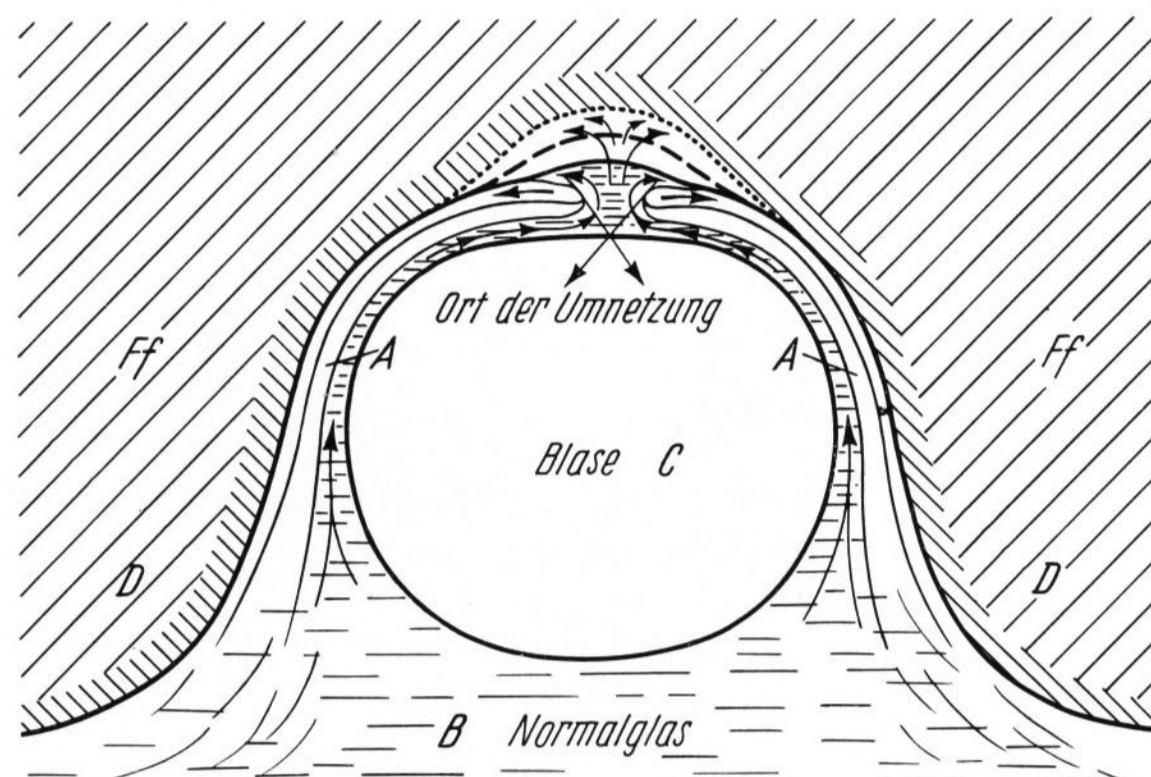


Bild 3. Schematische Darstellung des Umnetzungsvorganges im Zenit einer Blase.

Ein adäquater Umnetzungsvorgang findet im Zenit einer Blase statt: B wird längs der Blase C und der Tonerdelösung angesogen, durchbricht A und übt zusätzliche Korrosion aus. Dadurch wird der Vorgang permanent erneuert.

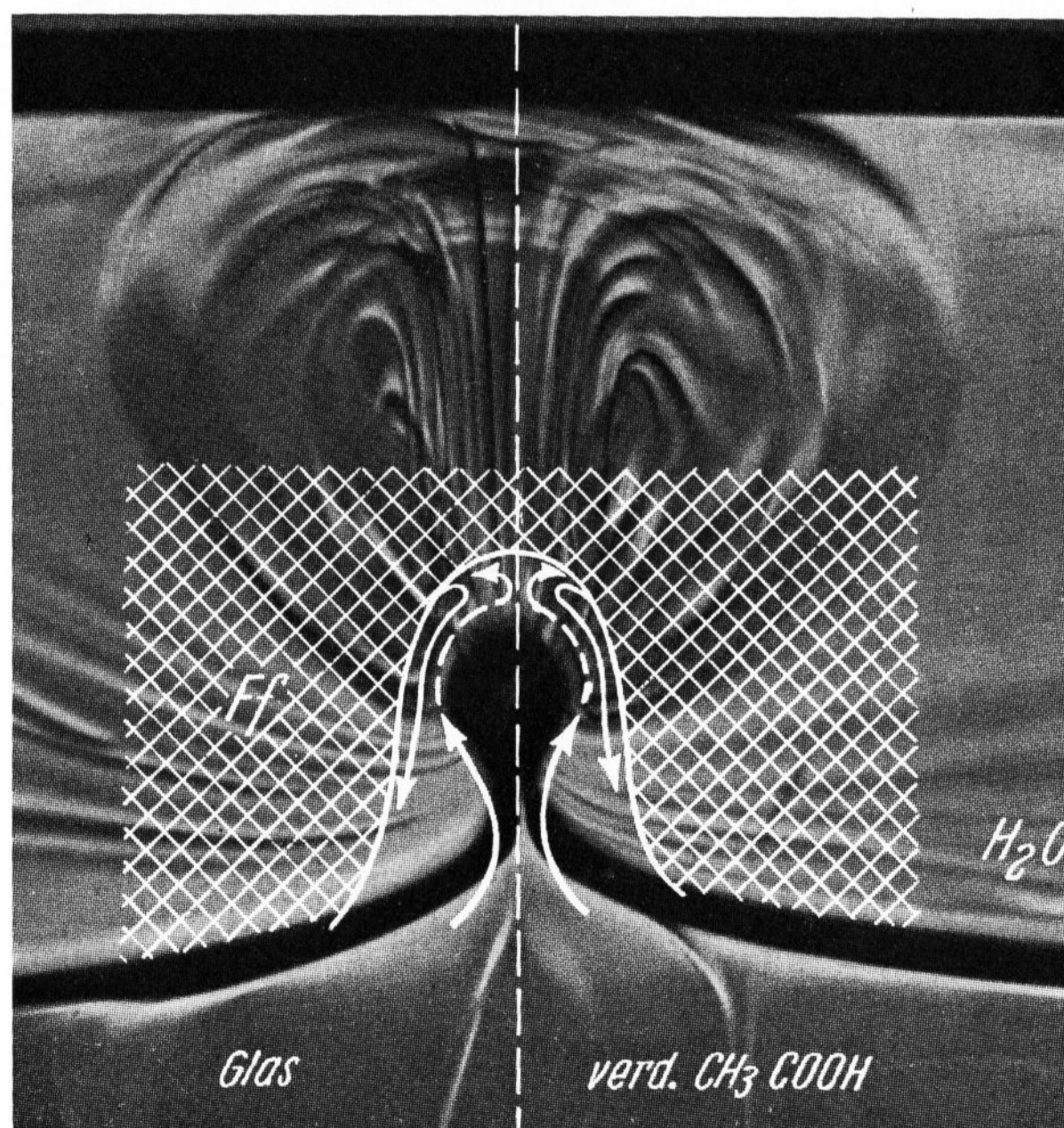


Bild 4. Schlierenwirbel am Flüssigkeitspaar Essigsäure — Wasser.

Grundsätzliche Übereinstimmung des Vorganges aus Bild 3 besteht mit dem durch eine Blase verursachten „Schlierensprudel“, wenn sie die Grenzschicht eines Flüssigkeitspaares von unten her anfährt, deren oberer Partner über die größere, der untere über die kleinere Oberflächenspannung verfügt. (Montage einer Prinzipskizze in die Aufnahme eines Schlierensprudels an dem Modellflüssigkeitspaar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$.)

Den fotografischen Hintergrund dieser Darstellung bildet das farbige Titelbild aus Umschau 57 (1957) H. 6.

kapillaren Raum zwischen Blase und feuerfestem Stein zusammengedrängt vor, so wird der Mechanismus des Lochfraßes und seine Intensität evident, wie schon früher dargestellt wurde. In Bild 3 wurde nur der Ort des Umnetzungs Vorganges detailliert dargestellt.

7. Zusammenfassung

Nach dieser darstellerischen Auflösung des Vorganges in verschiedene Stufen läßt sich leicht ein kinematisches Bild von dem fortlaufenden Vorgang einer verstärkten Korrosion an der Spülkante und beim Lochfraß entwerfen unter Berücksichtigung der von LÖFFLER festgestellten Ausbildung verschieden zusammengesetzter Schichten:

1. Das Normalglas — und nur dieses — gibt Alkali an den feuerfesten Stein ab; es dringt z. T. sogar ein (es tritt noch keine Flüssigkeitsbewegung ein).

2. Das Alkali des Normalglases geht bevorzugt eine Verbindung mit dem Tonerdegehalt des Steines ein (Verschlackungsprozeß).

3. Dadurch kommt eine an Tonerde angereicherte natrium-alumosilicatische Schicht zustande.

4. Das bei 1. unmittelbar am Stein anliegende Glas verarmt an Alkali, weil dieses nicht so schnell nachdiffundieren kann, wie es verbraucht wird; es wird SiO₂-reicher.

5. Zwischen diesem, an Kieselsäure angereicherten Glas und dem Stein bildet sich durch den Lösungsprozeß die unter 3. genannte Schicht mit der höchsten Oberflächenspannung. Sie kann selbst kein Alkali mehr an den Stein liefern, weil sich zwischen ihr und dem Normalglas die unter 4. genannte alkaliarme Schicht befindet und eine Barrikade bildet. — Sie wirken deshalb

gemeinsam als Protektionsschicht. — Jetzt erst liegen grenzflächenenergetische Voraussetzungen vor, um Bewegung in die Flüssigkeitsphase zu bringen.

6. Die unter 5. genannte Schicht ist der Sitz erhöhter Molekularkräfte. Von ihr geht der Impuls für Transportvorgänge aus.

7. Sie kriecht unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zusammen und zieht an der Stelle engster kapillarer Dimension, also an der Spitze des Meniskus, wo sich noch keine alkaliarme Schicht gebildet hat, frisches Normalglas an und über sich hinweg. Dabei wird von einer Veränderung des Normalglases durch Verdampfung von Na₂O abgesehen, um die Betrachtung des Vorganges nicht noch mehr zu komplizieren. Dieses steht also unter „Sog“ und hat wegen der geringen Oberflächenspannung eine bessere Benetzung zum Stein und nimmt hier die Stelle des sich durch höhere Oberflächenspannung zusammenziehenden, Raum freigebenden und schließlich fortgeführten natrium-alumosilicatischen Glases ein. Dessen Verbleib ist dabei unwesentlich. Selbst wenn es spezifisch leichter ist als das Normalglas, wird seine Substanz nicht unmittelbar auf der Oberfläche schwimmen, sondern sich kurz unterhalb ihrer aufhalten, weil die immer wieder Normalglas über sich hinwegzieht. Der zum gestreckten Umlauf entstellte Kreislauf des „Schlierenwirbels“ schließt sich über die Auflösung von B in A, die bis zur energetischen Wirkungslosigkeit erfolgt.

8. Damit ist der Umnetzungs Vorgang in Gang gesetzt. Da sich kein stationärer Zustand einstellen kann, wegen ständig neuer Inlösungsnahme von Al₂O₃, kommt dynamisch ein permanenter Austausch zustande, der die verstärkte Korrosion verursacht.

9. Der Vorgang des Lochfraßes durch Blasen vollzieht sich adäquat, nur zentralsymmetrisch orientiert.

8. Schrifttum

- [1] 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.
- [2] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Dynaktive Flüssigkeitspaare. Ihr Verhalten und ihre praktische Bedeutung für die Glas-schmelze. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 233–238, bes. S. 234, r. Sp. unten.
JEBSEN-MARWEDEL, H.: Spontane Mischbewegungen in Flüssigkeiten. Umschau **57** (1957) S. 165–168, bes. S. 165, r. Sp., 2. Abs., Zeile 7ff.
- [3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Mechanismus der Steinchen- und Knotenbildung an feuerfestem Material in Glas-schmelzen. Sprechsaal **68** (1935) S. 540–542.
JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Eine pathologische Technologie des Werkstoffes Glas. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 262.]
- [4] BRÜCKNER, R.: Instationäre Grenzflächenvorgänge zwischen mischbaren Flüssigkeiten. Naturwiss. **47** (1960) S. 371–372.
BRÜCKNER, R.: Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silicatglas- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silicatglasschnmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na₂SO₄ und seinen Zersetzungsprodukten. Teil I. Grenzflächenenergetische Austauschprozesse bei Stoffaustauschvorgängen. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 438–456.
- [5] KROEPELIN, H. und NEUMANN, H.-J.: Betrachtungen über inhomogene Grenzflächen (aktive Grenzflächen). Abh. Braunsch. Wiss. Ges. **9** (1957) S. 135–146.
NEUMANN, H.-J.: Über die Bewegungsvorgänge an inhomogenen Flüssigkeitsflächen. Diss. TH Braunschweig 1959. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 437.]
- [6] KROEPELIN, H., NEUMANN, H.-J. und PRÖTT, E.: Über Elementarvorgänge des Stoffaustausches bei Extraktionen, Absorptionen und Destillationen. Erdöl und Kohle **12** (1959) S. 344–347, bes. 344, 1. Sp., Zeile 14.
KROEPELIN, H. und NEUMANN, H.-J.: Über die Entstehung von Grenzflächeneruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen. Naturwiss. **43** (1956) S. 347–348.
NEUMANN, H.-J.: Zur Deutung von Grenzflächeneruptionen. Z. Elektrochem. **66** (1962) S. 555–559, bes. S. 556, 1. Sp., Zeile 15. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 93.]
- [7] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Phänomene passiver Transport- und Mischvorgänge durch Abbau von Grenzflächenenergie bei fluiden Stoffpaaren. — Zur Terminologie ihrer Erscheinungsformen. Chemiker Ztg. **90** (1966) Nr. 12, S. 393–402. (43796)