

Korrosionsbestimmungen an Geräten aus reinen Oxyden.

Von Dr. ROBERT WINZER,

Versuchsabteilung des Tonwaren- und Hochfeuerfest-Betriebes der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt am Main.

(Eingeg. 19. März 1932.)

In den letzten Jahren¹⁾ haben wir die Verarbeitung reiner, hochfeuerfester Oxyde für keramische Zwecke so weit vervollkommen, daß sie den Anforderungen der Praxis weitgehend entsprechen.

Die wesentlichste Voraussetzung war der Brand in dem von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler konstruierten Hochtemperaturofen²⁾ für den Betrieb mit Leuchtgas normalen Druckes und Gebläseluft eines Niederdruckventilators. Durch diesen Ofen gelang es, sonst noch wohl nie in der keramischen Betriebstechnik verwendete Brenntemperaturen zwischen 1800 bis 2000° anzuwenden und so im allgemeinen ohne Zusätze die Sinterungstemperaturen von Aluminiumoxyd, Zirkonoxyd, Berylliumoxyd, Magnesia, Thoroxyd und Gemischen und Verbindungen dieser Oxyde untereinander zu erreichen.

Die Formgebung der Erzeugnisse erfolgt nach den in der Keramik üblichen Gieß- und Preßverfahren.

Die gebrannten Formstücke besitzen einen völlig verglasten, porzellanartigen Scherben und damit eine nahezu absolute Dichte gegenüber Gasen und Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Gebrauchstemperaturen. Von den Eigenschaften der Feuerfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit, welche letztere besonders bei Al_2O_3 , BeO und ZrSiO_4 sehr groß ist, soll hier nicht berichtet werden; es seien vielmehr die chemischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit der Geräte beschrieben.

Die Prüfung der Beständigkeit erstreckte sich auf das Verhalten gegenüber Gasen, Flüssigkeiten und geschmolzenen Salzen, Oxyden und Metallen.

I. Verhalten gegenüber Gasen und Dämpfen.

Bis zu Temperaturen von 1700 bis 1800° sind die Geräte aus Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , BeO usw. gegen alle Gase und Dämpfe außer Fluor beständig. Für dieses letztere finden Geräte aus Flußspat Verwendung, die ebenfalls formgerecht erhalten werden können, jedoch nur bis etwa 1000° verwendbar sind. Oberhalb 1800° tritt bei Magnesia in stark reduzierender Atmosphäre eine Reduktion zu Metall ein, das sofort wieder verbrennt. Durch die Halogene erfolgt ein Angriff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohle oder Kohlenmonoxyd.

II. Verhalten gegenüber Flüssigkeiten.

Das Verhalten der Oxydtiegel gegenüber stark korrodierenden Flüssigkeiten, wie konzentrierter H_2SO_4 , HCl , HNO_3 und starken Basen, zeigt deutlich die bemerkenswerte Erscheinung, daß die Stärke der Korrosion nicht mit den bisherigen Beobachtungen an niedrig geglühten Materialien in Einklang zu bringen ist. Die außerordentlich hohe Glühtemperatur ändert die Oberflächenbeschaffenheit derart, daß ein Angriff nur sehr langsam erfolgen kann. Dies geht so weit, daß, wie weiter unten gezeigt wird, z. B. Kaliumbisulfat, das für Aluminiumoxyd doch sonst ein gebräuchliches Aufschlußmittel darstellt, ohne nachweisbare Einwirkung auf hochgeglühtes Oxyd bleibt. Die Erfahrungen von W. Krings

¹⁾ E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. 11, 619/21 [1930].

²⁾ E. Ryschkewitsch, Chem. Fabrik 3, 61/63 [1930].

und H. Salmang³⁾ können in dieser Richtung vollkommen bestätigt werden.

Die Korrosionsprüfung erfolgte derart, daß die betreffenden Materialien in Form von Laboratoriumstiegeln hoher Form (30×35 mm) während 6 h in der betreffenden Flüssigkeit nahe am Siedepunkt behandelt wurden. Nach der Behandlung wurden die Prüftiegel mit Wasser erschöpfend ausgelaugt und dieses Verfahren bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Der Angriff ist in Prozenten des Tiegelgewichtes gegeben, um dem Analytiker ein Bild von der Verwendbarkeit der Materialien zu geben.

Tabelle 1.

Korrosionsmittel	Angriff in Gewichtsprozent		
	Al_2O_3	ZrO_2	BeO
H_2SO_4 konz., kochend . . .	0,0016	1,7	0,71
HCl konz., kochend . . .	0,02	0,9	0,1
HNO_3 konz., kochend . . .	0,018	0,75	0,16
HF 40%, kochend . . .	0,08	—	sehr stark
H_3PO_4 konz., kochend . . .	0,011	+ 0,05	sehr stark
NaOH 20%, kochend . . .	0,02	0,011	+ 0,01

Die Versuche zeigen die außerordentliche Widerstandsfähigkeit des Aluminiumoxyds gegen die verschiedenen Agenzien, die in ihrer Vielseitigkeit wohl von keinem Material erreicht wird. Die kleinere Korrosionsfestigkeit des Zirkonoxys ist durch die geringen basischen Beimengungen begründet, ohne die eine keramische Verarbeitung dieses an sich widerstandsfähigen Materials nicht möglich ist. Das Berylliumoxyd kommt völlig rein zur Verwendung, seine Widerstandsfähigkeit namentlich gegen basische Stoffe verdient ganz besonders Erwähnung.

III. Verhalten gegenüber Schmelzen.

1. Gegenüber geschmolzenen Metallen.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Verwendung fanden zylindrische Tiegel mit halbrundem Boden, die angewandte Metallmenge betrug 10 cm³. Geprüft wurde vorzugsweise das Verhalten der Schmelzen gegen Al_2O_3 und ZrO_2 , im Falle des Versagens dieser Materialien wurden dann noch BeO -, MgO - usw. Tiegel geprüft. Die Einwirkungszeit betrug 15 min bei konstanter Temperatur im Schmelzfluß. Nach dem Versuch wurde das flüssige Metall in eine Form ausgegossen und auf Verunreinigungen durch die Tiegelsubstanz analysiert. Ein Teil der Schmelzen wurde absichtlich überhitzt, um die Einwirkung deutlicher zu gestalten. In Tabelle 2 wie in den folgenden Tabellen bedeuten:

brauchbar	+++	Tiegel völlig unangegriffen
	++	Tiegel kaum angegriffen
	+	Tiegel leicht angegriffen
unbrauchbar	—	Tiegel stark angegriffen
	---	Tiegel sehr stark angegriffen
	----	Tiegel zerstört

In diese Bewertung wurde auch der analytische Befund einbezogen. Die Schmelzen wurden zum Teil in oxydierender, zum Teil in reduzierender Atmosphäre vorgenommen, wie in der ersten Spalte der Tabelle angegeben.

³⁾ W. Krings u. H. Salmang, Ztschr. angew. Chem. 43, 364 ff. [1930].

Tabelle 2.

Metall	°C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonst. Oxyde
Lithium (H ₂)	800	— — —	— — —	MgO — — — BeO — — —
Natrium (H ₂)	700	+++	+++	
Kalium (H ₂)	800	++	+++	
Kupfer (oxydierend) .	1200	+++	+++	
Kupfer (+ 1% Li) . .	1200	+++	+++	
Beryllium (H ₂) . . .	1500	nicht unters.	nicht unters.	BeO +++ MgO +++
Magnesium (H ₂) . . .	800	++	+++	
Calcium (H ₂)	1000	+++	—	
Aluminium (H ₂) . . .	1000	+++	+++	
Silicium (H ₂)	1600	+++	+++	
Titan (H ₂)	1880	+	+	
Zirkonium (H ₂) . . .	1700	—	++	BeO ++
Zirkonium-Eisenlegie- rungen (H ₂)	1700	nicht unters.	+++	
Vanadin (+ 70% Fe) (H ₂)	1700	++	+	
Antimon	800	+++	+++	
Wismut	600	+++	+++	
Chrom (oxydierend) .	1900	— — —	— — —	
Chrom (H ₂)	1900	+++	++	
Mangan (oxydierend) .	1600	— — —	— — —	
Mangan (H ₂)	1600	++	++	
Eisen (oxydierend) . .	1600	— — —	— — —	BeO — — —
Eisen (Graphitdecke) .	1500	+++	++	MgO +
Eisen (H ₂ bzw. N ₂) .	1700	+++	+++	
V ₂ A-Stahl (H ₂) . . .	1700	+++	+++	
Nickel	1600	+++	+++	
Kobalt	1600	+++	+++	

Die Versuchsreihe ergibt, daß für jedes reine oxyd-freie Metall mit Ausnahme des Lithiums ein geeignetes Schmelzgefäß aus den erwähnten Oxyden gefunden werden kann. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Tiegelmaterien ist nicht deutlich zu erkennen, das Zirkonoxyd gewährt in rein technischer Beziehung einige Vorteile, da die im Tiegel erstarrte Schmelze sich besonders leicht herausnehmen läßt.

In oxydierender Atmosphäre ändert sich das Bild. Die Metalloxyde, besonders die des Eisens, Chroms und Mangans bilden mit den Tiegelmaterien niedrig schmelzende Schlacken, die zerstörend wirken. Die Oxyde der Alkalien und Erdalkalien bleiben ohne wesentlichen Einfluß, da sie entweder nur wenig einwirken, wie weiter unten gezeigt wird, oder so hoch schmelzen, daß eine Einwirkung noch nicht stattfindet.

2. Gegenüber Oxyden und Hydroxyden.

Die Versuche wurden mit Tiegeln der üblichen hohen Laboratoriumsform (30×35 mm) durchgeführt, die Menge der Schmelzen waren je 10 cm³. Die korrodierenden Substanzen wurden 15 min bei konstanter Temperatur im Schmelzfluß einwirken gelassen, nach dem Versuch ausgegossen und auf Verunreinigungen durch die Tiegelsubstanz analysiert. Auch hier wurden vorzugsweise Al₂O₃ und ZrO₂ geprüft und erst, wenn diese versagten, andere Oxyde eingesetzt.

Tabelle 3.

Oxyde bzw. Hydroxyd	°C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonst. Oxyde
Natriumsuperoxyd . .	500	+++	++	BeO ++
Ätznatron	500	+++	+++	BeO ++
Ätzkali	500	+++	++	
Kupferoxyd	1300	+++	+++	
Borsäureanhydrid . .	1250	+++	—	MgO — — —
Kieselsäure	1780	+	nicht unters.	
Bleioxyd	900	— —	— —	MgO +++
Antimontrioxyd . . .	850	+++	+++	
Chromoxyd (nicht ganz rein)	1900	— —	— —	
Molybdänsäure- anhydrid	800	+++	++	
Wolframsäureanhydrid	1600	—	++	

Oxyde bzw. Hydroxyd	°C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonst. Oxyde
Manganoxyd (Mn ₂ O ₃) .	1600	— — —	— — —	
Manganoxyd (Mn ₃ O ₄) .	1700	— — —	— — —	Auch alle anderen Oxyde zerstört
Eisenoxydul (FeO) . .	1500	— — —	— — —	
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃) . .	1600	— — —	— — —	

Hier tritt in den Vordergrund einerseits die hohe Widerstandsfähigkeit gegen Alkalioxyde und Hydroxyde und gegen die sonst stark korrodierend wirkenden Oxyde des Antimons, Bors, Molybdäns usw. Andererseits zeigt sich mit voller Deutlichkeit die zerstörende Wirkung der Oxyde des Eisens, Chroms und Mangans, in welcher Wertigkeitsstufe das Metall auch auftreten mag. Die Tatsache, daß die Kieselsäure in Aluminiumoxydtiegeln längere Zeit geschmolzen werden kann, ohne mehr als oberflächlich anzugreifen, zeigt, wie weitgehend die Korrosion durch die Oberflächen-gestaltung beim Hochbrand bestimmt wird.

3. Verhalten gegenüber geschmolzenen Salzen.

Die Versuche wurden analog der Versuchsreihe 2 (geschmolzene Oxyde und Hydroxyde) durchgeführt.

Tabelle 4.

Salze	°C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonst. Oxyde
Lithiumcarbonat . . .	1000	+++	+++	
Lithiumchlorid	800	+++	+++	
Lithiumsilicat (meta)	1300	+++	+++	
Natriumcarbonat . . .	1000	+++	+++	BeO +++ BeO +++ MgO +++
Natriumchlorid	900	+++	+++	
Natriumcyanid	700	+++	+++	
Natriumfluorid	1200	— — —	++	
Natriummolybdat . . .	800	+++	+++	
Natriumnitrat	600	+++	+++	
Natriumnitrit	400	+++	+++	
Natriumphosphat (meta)	800	+++	+++	
Natriumphosphat (pyro)	1200	+++	+++	
Natriumsilicat (meta)	1300	+++	+++	
Natriumsulfat	1150	+++	+++	
Natriumsilicofluorid .	1200	—	++	MgO +++
Natriumtetraborat . .	1000	+++	+++	
Natriumwolframat . . .	700	+++	+++	
Kaliumbisulfat	500	+++	++	
Kaliumcarbonat	1000	+++	— —	
Kaliumchlorid	1000	+++	+++	
Kaliumcyanid	800	+++	+	
Kaliumfluorid	1000	—	++	
Kaliummetaborat . . .	1200	+++	+++	
Kaliumphosphat (pyro)	1200	+++	— —	
Kaliumsulfat	1200	+++	+++	
Kupfersulfid	1300	++	++	
Kupfersilicat (ortho) .	1400	— —	++	BeO — — —
Magnesiumsilicat (meta)	1750	— — —	++	BeO — — —
Calciumchlorid	900	+++	+++	
Calciumfluorid	1500	— — —	++	BeO ++ MgO — — —
Calciumphosphat . . .	1800	+++	nicht unters.	
Calciumsilicat (meta) .	1700	— — —	++	
Strontiumchlorid . . .	1000	+++	+++	
Strontiumnitrat	800	++	++	
Strontiumsulfat	1750	+	++	
Bariumchlorid	1100	+++	+++	
Bariumsulfat	1650	++	+	
Zinkchlorid	500	+++	+++	
Zinksilicat (meta) . . .	1550	++	— — —	
Bleiborat (meta) . . .	1300	+++	+++	
Bleisilicat (meta) . . .	1300	+++	+++	
Bleisulfat	1300	++	++	
Bleisulfid	1300	++	++	
Eisensulfid	1350	+++	++	

4. Geschmolzene Gesteine und Mineralien.

In Tiegeln (30×35 mm) wurden gut definierte, ausgesuchte Stücke der Mineralien (etwa 10 cm³) eingeschmolzen, 15 min bei Schmelztemperatur erhalten und hierauf ausgegossen. Eine Analyse fand nicht statt.

Tabelle 5.

Mineralien u. Gesteine	°C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonst. Oxyde
Apatit	1800	— — —	++	MgO ++
Asbest	1500	—	++	
Augit	1650	++ +	++	
Basalt	1400	+++	+++	
Beryll	1750	+++	++	
Feldspat (Orthoklas) .	1700	++	++	
Flußspat	1500	— — —	+	BeO ++ MgO — — —
Glimmer (Muskowit) .	1600	+++	+++	
Granit	1750	—	++	
Hornblende	1750	+++	++	
Kryolith	1350	+++	— —	
Olivin	1700	+	++	
Glas (Geräteglas, verschiedene Sorten) .	1300	+++	++	

Die Zusammenfassung der Prüfungsergebnisse bei geschmolzenen Salzen und Mineralien ergibt, daß im allgemeinen ein Angriff unter 1200° nicht erfolgt. Unter dieser Temperatur ist die Reaktionsfähigkeit der Tiegelmateriale noch so klein, daß auch heftig korrodierend wirkende Stoffe nur oberflächlich einwirken können, genügende Dichtigkeit des Scherbens vorausgesetzt. Oberhalb dieser Temperatur fällt die große, auch von

uns nicht erwartete Widerstandsfähigkeit gegen Silicate auf. Alkalisilicate, Borate und Phosphate, die auf sonstige keramische Erzeugnisse verheerend wirken, bleiben besonders bei Al₂O₃ ohne merklichen Einfluß. Auch technische Gläser nehmen, besonders bei Al₂O₃, keine Verunreinigungen aus den Geräten auf.

Ein Zusammenhang der Stärke der Korrosion mit der mehr oder weniger sauren oder basischen Natur der Korrosionsmittel ist nicht so deutlich, wie es vor der Untersuchung erwartet war. Im Vordergrund steht auch hier die Dichtigkeit des Scherbens und Reinheit des Tiegelmateriale. Bei Geräten, die durch etwas niedrigere Brenntemperaturen, bei Aluminiumoxyd z. B. bei 1850°, absichtlich porös gehalten wurden, erfolgt auch von Stoffen, die scharf gebrannte Geräte nicht oder kaum angreifen, eine weitgehende Einwirkung unter Zerstörung.

Der Ofen⁴⁾, mit dem die Reihenversuche durchgeführt wurden, war ein nach dem Oberflächenverbrennungsprinzip konstruierter Laboratoriums-Hochtemperaturofen, der sich außerordentlich bewährte. Er gestattet die Erreichung einer Maximaltemperatur von 1850 bis 1900° und kann bei allen Temperaturen von 700° aufwärts betrieben und konstant gehalten werden. Sein Gas- und Luftverbrauch ist nicht größer als der eines kräftigen Laboratoriumsgebläses. [A. 23.]

⁴⁾ „Degussa Liliput“ Laboratoriums-Hochtemperaturofen. Die Geräte und Öfen werden von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Tonwaren-Abteilung, hergestellt und vertrieben.

Welche Erleichterungen bringt die Notverordnung vom 14. Juni 1932 auf dem Gebiete der patentamtlichen Gebühren?

Von Patentanwalt Dr. FRITZ WARSCHAUER, Berlin.

(Eingeg. 17. Juni 1932.)

In einem Vortrag¹⁾ am 15. Dezember 1931 auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark des Vereins deutscher Chemiker war die unverzügliche Herabsetzung der Jahresgebühren für Patente als das Gebot der Stunde gefordert worden. Der Widerhall, den diese Forderung in den beteiligten Kreisen gefunden hatte, war nicht überall gleich. Von denjenigen, die eine Notwendigkeit hierfür nicht anerkennen wollten, wurde insbesondere darauf hingewiesen, daß eine Herabsetzung der Gebühren, wenn sie im Maßstabe der allgemeinen Preissenkung um 10% erfolgen würde, kaum irgendwelchen Nutzen hätte. In dem am 26. April 1932 vom Reichsminister der Justiz dem Reichstag vorgelegten „Entwurf eines Gesetzes über den gewerblichen Rechtsschutz“ war die Höhe der Jahresgebühren unverändert aus dem „Gesetz über die patentamtlichen Gebühren“ vom 26. März 1926 übernommen worden. Immerhin war man in der Gebührenfrage dem Anmelder oder Patentinhaber insoweit entgegengekommen, daß eine Ausdehnung der Stundungsmöglichkeit auf die 3. und 4. Jahresgebühr im Falle des Nachweises der Bedürftigkeit vorgesehen war. Auch war die bis dahin schon bestehende Übung, daß der Erlaß der gestundeten Gebühren kraft Gesetzes eintreten sollte, wenn das Patent wegen Nichtzahlung verfällt, ausdrücklich festgelegt worden. Außerdem hatte man vorgesehen, daß ein bedürftiger Patentinhaber im Nichtigkeitsverfahren vor dem Reichsgericht von den dort entstehenden Gerichtskosten einschließlich der den Zeugen und Sachverständigen zu gewährenden Vergütung und der sonstigen Auslagen einstweilen befreit wird. Von der Einführung einer gleichen Maßnahme

zugunsten des Nichtigkeitsklägers hatte man abgesehen, insbesondere, weil zu befürchten gewesen wäre, daß Interessenten sich zur Erhebung der Nichtigkeitsklage vermögensloser Strohmannen bedienen würden, um so die Kosten der Durchführung des Verfahrens von sich auf die Reichskasse abzuwälzen.

Die Notverordnung vom 14. Juni 1932 übernimmt nun aus dem Entwurf das „Armenrecht“ für den Nichtigkeitsbeklagten im reichsgerichtlichen Verfahren.

Ferner tritt eine nicht unerhebliche Herabsetzung der höheren Jahresgebühren in der Weise ein, daß sie mit folgenden Abzügen zur Erhebung gelangen:

- Die Gebühr für das 10. Patentjahr mit einem Abzug von 50 Reichsmark;
- die Gebühr für das 11. Patentjahr mit einem Abzug von 100 Reichsmark;
- die Gebühr für das 12. Patentjahr mit einem Abzug von 150 Reichsmark und
- die Gebühren für das 13. bis 18. Patentjahr mit einem Abzug von je 200 Reichsmark.

Unbefriedigend bei dieser Regelung ist, daß die Herabsetzung erst bei der Gebühr für das 10. Patentjahr einsetzt. Bei vielen Patentinhabern wird erfahrungsgemäß die Entscheidung, ob sie ihr Patent im Hinblick auf die Höhe der Jahresgebühren aufrecht erhalten, zwischen dem 6. und 10. Patentjahr getroffen.

Von der Ausdehnung der Stundungsmöglichkeit, wie sie im Entwurf vorgesehen war, hat man in der Notverordnung abgesehen und an ihrer Stelle eine viel weitergehende Erleichterung geschaffen. Bisher konnten nämlich die für das zweite und folgende Jahr zu zahlenden Gebühren, falls sie nicht innerhalb zweier Monate nach ihrer Fälligkeit gezahlt worden

¹⁾ Angew. Chem. 45, 13 [1932].