

DK 620.193.7:669.231.5'235:621.3.036.6:666.11-404.2

Beitrag zur Korrosion der Legierung Pt/Rh 90/10 in einer Glasschmelze unter dem Einfluß des elektrischen Stromes

Von Gerhard Reinacher, Hanau

(Mitteilung aus dem Geschäftsbereich Technische Metallerzeugnisse der Degussa, Hanau)

(Eingegangen am 4. August 1975)

Seit Wiederinbetriebnahme zweier reparierter, mit Gas beheizter Glasschmelzwannen waren in den Speisern kurz hintereinander zwei Plungerkappen aus Pt/Rh 90/10 nach jeweils wenigen Tagen Einsatz bei 1250 °C am flachen Boden durchgefressen, während die Kappen in den Speisern zweier älterer Wannen nach Monaten noch intakt waren. In allen vier Wannen war das gleiche Glas geschmolzen worden, nur war bei der Reparatur der zwei Wannen eine andere Steinqualität verwendet worden als bisher. Die korrodierten Kappenböden wiesen Anschmelzerscheinungen auf und hatten in diesen Bereichen Silicium und Antimon aufgenommen. Diese Elemente erniedrigen den Schmelzpunkt des Platins bis 830 bzw. 633 °C.

Bei der Suche nach dem Reaktionsmechanismus, der die beiden Elemente im Speiser der reparierten Wannen am Boden der Kappen aus der Glasschmelze reduziert hatte, wurde u. a. das Vorliegen von vagabundierenden oder galvanischen

Strömen in Erwägung gezogen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurden in Modellversuchen Glasschmelzen der gleichen Zusammensetzung in einem Tiegel aus Pt/Rh 90/10 bei etwa 1200 °C der Elektrolyse unterworfen, wobei der Tiegel als eine Elektrode und ein zentral eingetauchter Blechstreifen derselben Legierung als Gegenelektrode diente. Wurde letztere als Kathode geschaltet, so wurde sie schon bei Anlegung einer Gleichspannung von 1,5 V unter den gleichen Anschmelzerscheinungen wie die Plungerkappen stark korrodiert. Analoge Korrosionseffekte an der zentralen Elektrode verursachte eine Wechselspannung von 3 V und 50 Hz. Die korrodierten Elektroden wurden spektralanalytisch, metallografisch und heizmikroskopisch untersucht.

Durch Erdung der Plungerkappen und der Glasschmelzen mit Platindraht bzw. -band konnte die Korrosion der Kappen auch im Speiser der reparierten Glasschmelzwannen unterbunden werden.

Contribution on the corrosion of Pt/Rh 90/10 alloy in glass melts under the influence of an electric current

Following repairs to two gas fired tanks, two plungers with coatings of Pt/Rh 90/10 alloy were installed close together in the forehearth and, after only a few days at 1250 °C, the flat ends of the coatings were corroded through; yet similar plunger-coatings remained intact for months in two older furnaces. All four furnaces were melting the same type of glass but during repairs to the two tanks a different quality of refractory was used. The corroded regions showed signs of melting and in those regions had taken up silicon and antimony. These elements lower the melting point of platinum to 830 and 633 °C, respectively.

In seeking a reaction mechanism which could account for the reduction of these two elements originally present in the melt, at the surface of the coating, the possibility of stray or

galvanic electric currents was considered. To test this hypothesis some model experiments were made on the electrolysis of the same glass in a Pt/Rh 90/10 alloy crucible at about 1200 °C. The crucible was one electrode and a centrally immersed strip of the same metal the other. When the central electrode was the cathode an applied voltage of 1,5 V was sufficient to produce the type of severe corrosion seen on the coatings. Similar effects on the central electrode were seen with a 50 Hz 3 V alternating current. The corroded electrodes were examined by spectral analysis, metallographic and hot stage microscope methods.

Earthing the plunger-coatings and the melt with platinum wire or strip has prevented the corrosion in the repaired tanks.

Contribution à la corrosion de l'alliage Pt/Rh 90/10 dans une fonte de verre sous l'influence d'un courant électrique

Lors de la remise en service, après réparation, de deux fours de verrerie chauffés au gaz, on a pu constater dans les distributeurs, à peu de temps d'intervalle, une très forte corrosion du fond plat de deux coiffes de plongeurs en alliage Pt/Rh 90/10 après quelques jours seulement d'utilisation à 1250 °C, alors que les coiffes utilisées dans les distributeurs de deux fours plus anciens restaient encore intactes après plusieurs mois de service. Le même verre était fondu dans les quatre fours et seule, la qualité des réfractaires avait été modifiée lors des réparations. Les fonds de coiffes corrodés avaient subi des phénomènes de fusion, du silicium et de l'antimoine s'étant alliés à ces endroits. Ces éléments avaient pour effet d'abaisser le point de fusion du platine respectivement à 830 et 633 °C.

En cherchant à éclaircir le mécanisme réactionnel de la réduction des deux éléments à partir de la fonte de verre dans le distributeur des fours réparés, on a pris en considération la présence possible de courants vagabonds ou galvaniques.

Pour vérifier cette hypothèse, on a soumis à électrolyse des fontes de verre de même composition, au cours d'essais sur modèle effectués dans un creuset Pt/Rh 90/10 à environ 1200 °C, le creuset faisant fonction d'électrode et une lame du même alliage plongée au centre du creuset jouant le rôle de contre-électrode. En utilisant cette dernière comme cathode, on a constaté, même si l'on n'appliquait qu'un courant continu de 1,5 V, l'apparition des mêmes phénomènes de fusion et de forte corrosion que sur les coiffes des plongeurs. Une tension alternative de 3 V et 50 Hz donnait naissance à des phénomènes de corrosion analogues sur l'électrode centrale. Les électrodes corrodées ont été examinées par analyse spectrale, par métallographie et au microscope chauffant.

La mise à la terre des coiffes de plongeurs et des fontes à l'aide d'un fil ou d'un ruban de platine a permis de supprimer la corrosion des coiffes dans les distributeurs des fours réparés.

1. Korrosion der Pt-Rh-Kappe eines Plungers

Aus Korrosions- und Erosionsgründen werden Plunger und Auslaufdüsensteine im Speiser von Hohlglaschmelzwannen oft mit der Legierung Pt/Rh 90/10¹⁾ um- bzw. ausgekleidet. Beim Auslaufdüsenstein soll diese Maßnahme ferner die Auswirkung von eventuell dort entstandenen kleinen Rissen auf die Oberflächenqualität der Glasartikel verhindern.

In zwei kleinen, nebeneinanderliegenden Rekuperativwannen einer Glashütte waren nach der Reparatur unter Verwendung von Wannensteinen anderer Qualität als bisher die Plungerkappen aus der Pt-Rh-Legierung von einer etwa 1250 °C heißen Kalk-Natronglasschmelze, die Sb₂O₃ als Läutermittel enthielt, in wenigen Tagen am Boden durchgefressen worden. Der Korrosionsfall war deshalb besonders rätselhaft, weil in zwei älteren, ebenfalls koksofengasbeheizten Rekuperativwannen zur gleichen Zeit die Plungerkappen nach monatelangem Einsatz noch keinerlei Anzeichen von Korrosion erkennen ließen. Die Korrosion der Kappen in den reparierten Wannen war dadurch bemerkt worden, daß in einigen Hohlglasgegenständen feine Schlieren aus grau-schwarzen pulverigen Partikeln und am nächsten Tag einzelne Platinperlen von etwa 1 mm Durchmesser festgestellt worden waren. Das war ein Zeichen dafür, daß die Korrosion über eine niedrigschmelzende Platinlegierung erfolgt war. Der Schmelzpunkt der Legierung Pt/Rh 90/10 von etwa 1840 °C mußte also durch Aufnahme von Elementen aus der Glasschmelze soweit erniedrigt worden sein, daß sich bei der Temperatur von 1250 °C am Boden der Kappe eine flüssige platinhaltige Phase bilden konnte, die z. T. abgetropft war.

Die Korrosion des Kappenbodens ist in Bild 1 a fixiert: Einerseits ist der Boden halbkreisförmig durchgefressen, andererseits hat sich innerhalb des Halbkreises eine ringförmige Verdickung gebildet, die den Kraterwall der herabgefallenen Platinlegierungstropfen darstellt.

1.1. Untersuchung des korrodierten Kappenbodens

1.1.1. Spektralanalytischer Befund

Die spektralanalytische Untersuchung eines abgetropften Perlchens (I) sowie der ringförmig verdickten Bodenpartie (II) ergab neben den Hauptbestandteilen Platin und Rhodium starke Verunreinigungen an Antimon und in II außerdem Spuren von Silicium. Nach diesem Befund dürfte die Korrosionsursache der Kappen in der Aufnahme von Antimon bzw. Antimon + Silicium aus der Glasschmelze zu suchen sein. Durch Legierungsbildung mit diesen Elementen wird der Schmelzpunkt des Platins von 1772 °C bis zu eutektischen Temperaturen von 830 °C im Pt-Si-System [1] und 633 °C im Pt-Sb-System [2] erniedrigt.

1.1.2. Metallografischer Befund

In Querschliffen von I und II war zu erkennen, daß sich die von Natur aus homogene Legierung Pt/Rh 90/10 mit einem Element aus der Glasschmelze — nach der Spektralanalyse handelt es sich hauptsächlich um Antimon — in starkem Maß legiert hatte unter Ausbildung einer zusätzlichen grauen Phase, die in II eutektisch angeordnet war (Bild 1 b).

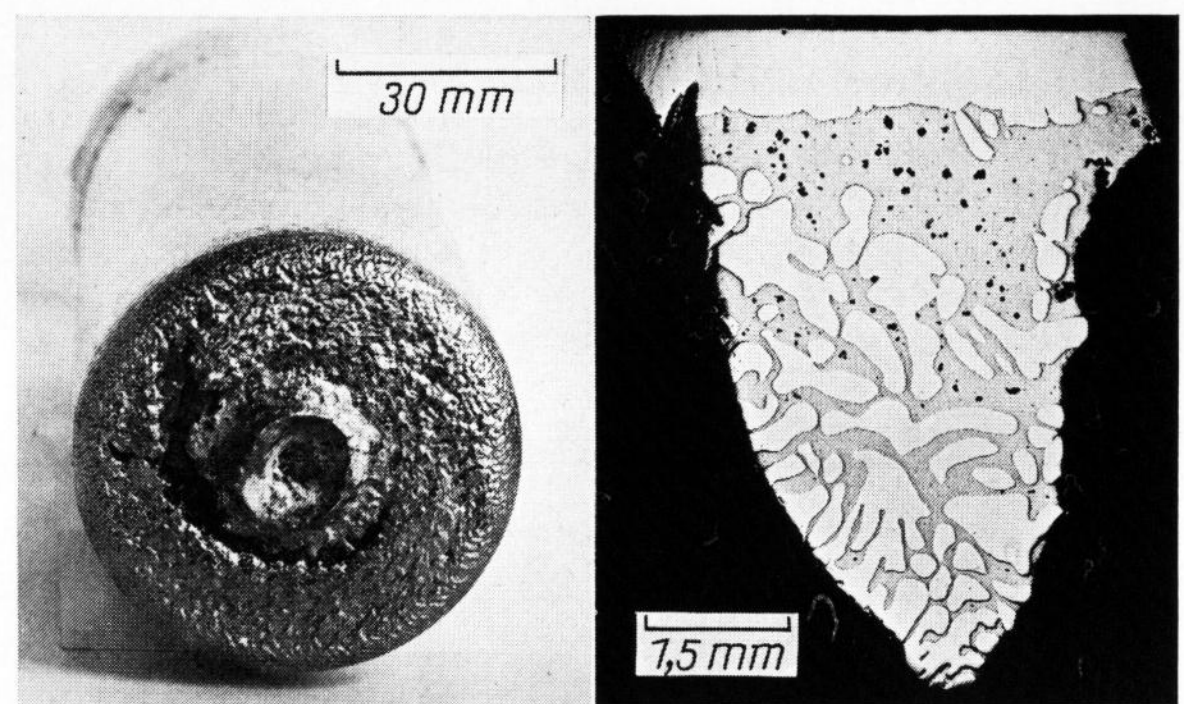
¹⁾ 90/10 ≙ Zusammensetzung der Pt-Rh-Legierung in Gew.-%.

An Schliffen beider Proben wurde auch eine heizmikroskopische Untersuchung durchgeführt, die als visuelle thermische Analyse den Schmelzbeginn der grauen Phase festzustellen erlaubte. Die Methode und ihre Anwendung auf Schmelzvorgänge von metallografischen Schliffen hat der Autor [3 und 4] früher beschrieben. Bei I wurde der Schmelzbeginn um 650 °C beobachtet, kenntlich an der Entstehung von dunklen Schmelztropfen mit einem Lichtreflex auf dem Scheitel (Bild 2 a); der Schmelzvorgang zog sich über ein Temperaturintervall von etwa 200 °C hin. Dasselbe war auf dem Schliff II der Fall, auf dem winzige Schmelztropfen bereits bei 634 °C entstanden, die bis 650 °C schon beträchtlichen Umfang annahmen (Bild 2 b). Die Temperaturen des Schmelzbegins lassen sich aus dem Diagramm Pt-Sb erklären. Die Ausdehnung des Schmelzintervalls deutete darauf hin, daß zum Schluß noch ein Pt-(Rh)-Si-Eutektikum aufschmolz, zumal stellenweise zwei graue Phasen neben dem weißen Pt-Rh-Mischkristall vorhanden waren, deren hellere erst um 850 °C zu schmelzen begann.

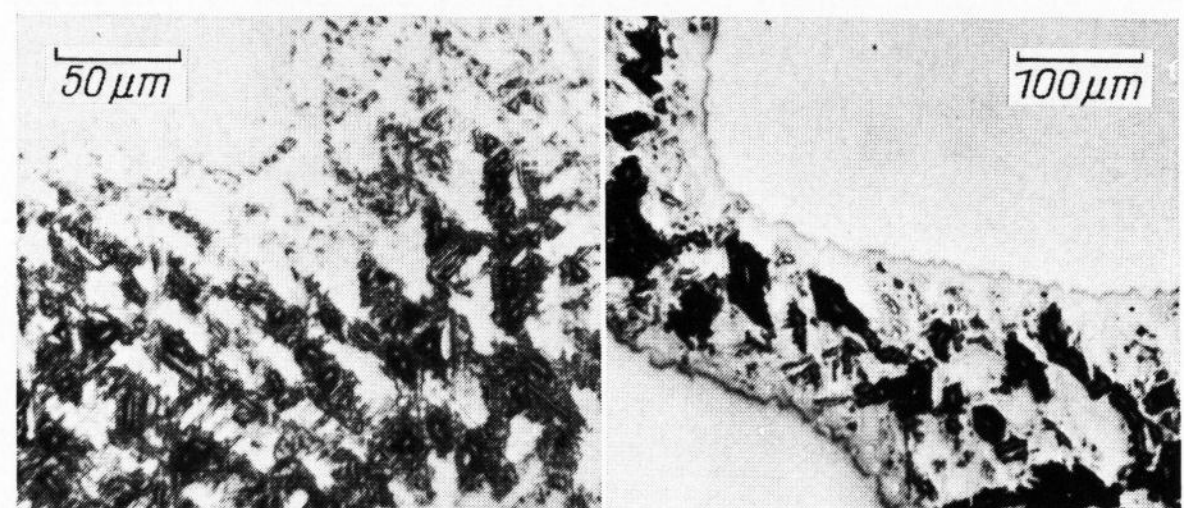
2. Modellversuche zur Aufklärung der Korrosionsursache

2.1. Schmelzen des Glases in einer Platinschale

Zunächst sollte geklärt werden, ob die antimonhaltige Glasschmelze Platin bei 1250 °C und unter Lufteinwirkung angreift. In einem entsprechenden Versuch wurden 2 g Scherben des von der Glashütte überlassenen Kalk-Natronglases in einer kleinen Schale aus Pt/Rh 90/10 in einem elektrischen Tiegelofen an Luft geschmolzen und



Bilder 1 a und b. In Glasschmelze korrodiertes Boden einer Plungerkappe aus Pt/Rh 90/10;
a) korrodiertes Boden,
b) Querschliff durch Kraterwand, ungeätzt.



Bilder 2 a und b. Heizmikroskopische Untersuchung des Schmelzbegins korrodiertes Bereiche des Kappenbodens;
a) Querschliff durch Schmelzperle, Schmelzbeginn bei 650 °C,
b) Querschliff durch Kraterwand bei 650 °C (Schmelzbeginn bei 634 °C).

25 h bei 1250 °C gehalten, ohne daß die Schale korrodierte. Im Betrieb mußte also noch eine reduzierende Wirkung hinzugekommen sein, die elementares Antimon freigesetzt hatte, das mit dem Pt/Rh 90/10 unter starker Erniedrigung des Schmelzbereiches der Legierung reagierte.

Während einer eingehenden Diskussion der möglichen Reduktionsursachen äußerte der Betriebsleiter der Glashütte den Verdacht, daß „vagabundierende“ Ströme im Spiel sein könnten. Das gab Veranlassung zu den folgenden Modellversuchen im Labor.

2.2. Programm der elektrolytischen Modellversuche

Im Sinne einer möglichen kathodischen Reduktion von Antimon und Silicium aus dieser Glasschmelze war zu prüfen, ob eine Pt/Rh 90/10-Elektrode von ihr angegriffen wird und welche Spannung hierzu nötig ist. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Schmelze mit Gleichstrom, in einer zweiten mit Wechselstrom elektrolysiert.

2.3. Versuchsanordnung

Glasscherben, die von der Glashütte zur Verfügung gestellt worden waren, wurden in einem 25-ml-Labortiegel aus Pt/Rh 90/10 von 36 mm oberem Durchmesser und 38 mm Höhe im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Die wasserhelle, etwas blasige Schmelze, die den Tiegel etwa zur Hälfte füllte, wurde durch ein Quarz-Schauglas beobachtet. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem PtRh-Pt-Thermoelement zwischen Tiegel und Ofenwand. Für die Elektrolyse der Glasschmelze diente als eine Elektrode der Tiegel selbst, an den als Stromzuführung ein Streifen aus Pt/Rh 90/10 von $0,23 \times 5 \text{ mm}^2$ Querschnitt angeschweißt war. Ein Streifen gleicher Zusammensetzung und gleichen Querschnitts wurde als Gegenelektrode in die Mitte der Schmelze eingeführt (Bild 3).

2.4. Versuchsreihe mit Gleichstrom

Der Tiegel wurde nach Bild 3 als Anode, die zentrale Elektrode als Kathode geschaltet. Bei Anlegung von 1 V floß durch die Glasschmelze mit einer Temperatur von 1210 °C ein Strom von 1,5 mA. Nach 6,5 h Versuchsdauer zeigte die Kathode nur eine Korngrenzenätzung.

Die Erhöhung der Spannung auf 1,5 V rief eine Blasenbildung in der Schmelze und eine Dunkelfärbung um die Kathode hervor; die Stromstärke stieg auf 20 mA. Wurde die äußere Spannung auf 0 reduziert, floß ein Strom in umgekehrter Richtung, ein Zeichen, daß eine Polarisation eingetreten war. Nach einer Versuchsdauer von 55 min bei 1,5 V und 1250 °C war die zentrale Kathode stark korrodiert (Bild 4) unter Entstehung eines Tropfens von geschmolzener Legierung am unteren Ende, der abfiel. Der als Anode geschaltete Tiegel wies keinerlei Korrosionserscheinungen auf.

2.4.1. Spektralanalytische und heizmikroskopische Untersuchung der korrodierten Kathode

Spektralanalytisch wurden im korrodierten Kathodenende starke Verunreinigungen durch Silicium und geringe durch Antimon festgestellt.

Die metallografische Untersuchung des korrodierten Kathodenendes ergab, daß sein ganzer Querschnitt von einer neugebildeten breiten, grauen Korngrenzenphase in eutektischer Anordnung durchzogen war (Bild 5a).

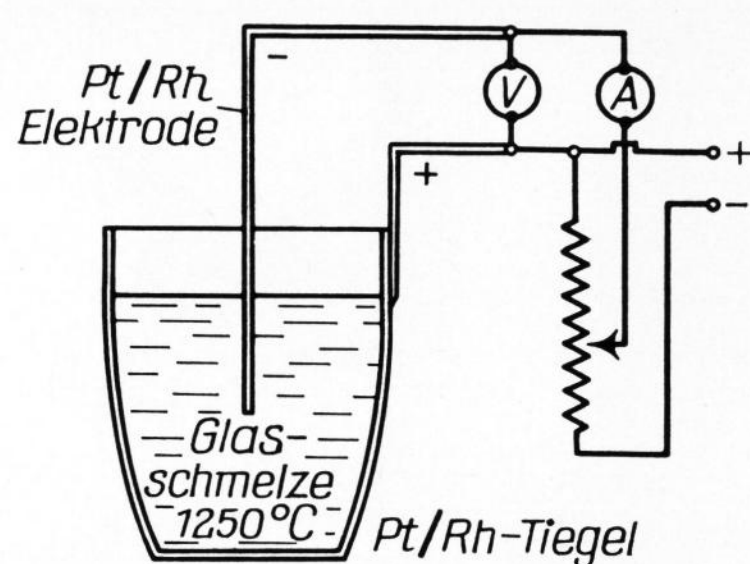


Bild 3. Versuchsanordnung für die Schmelzelektrolyse des Glases.

(Pt/Rh-Elektrode und -Tiegel entsprechen der Zusammensetzung 90/10.)

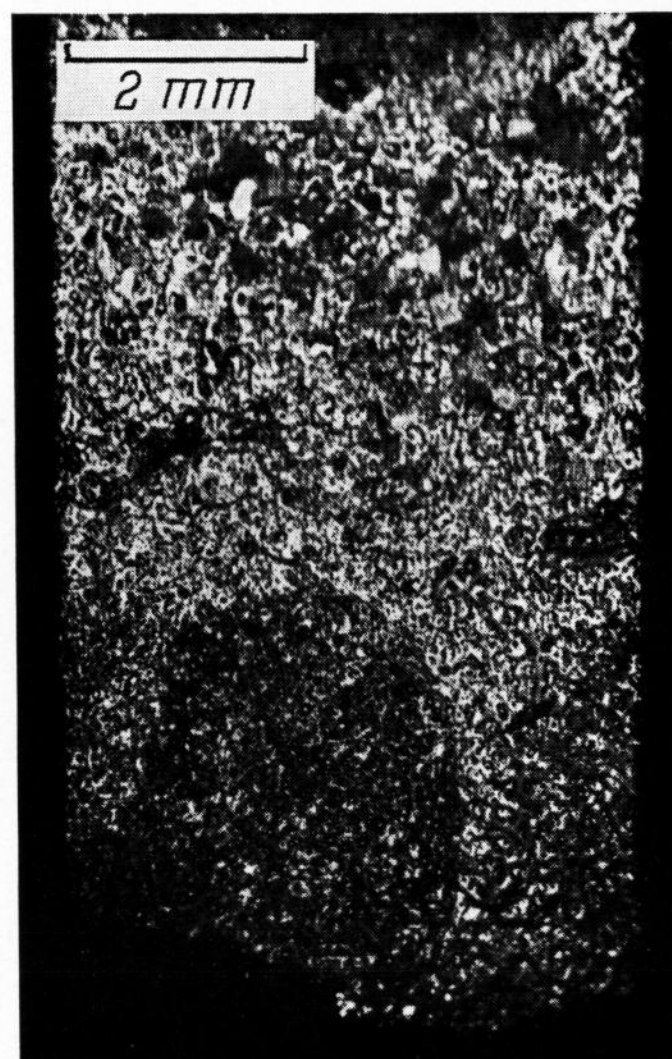


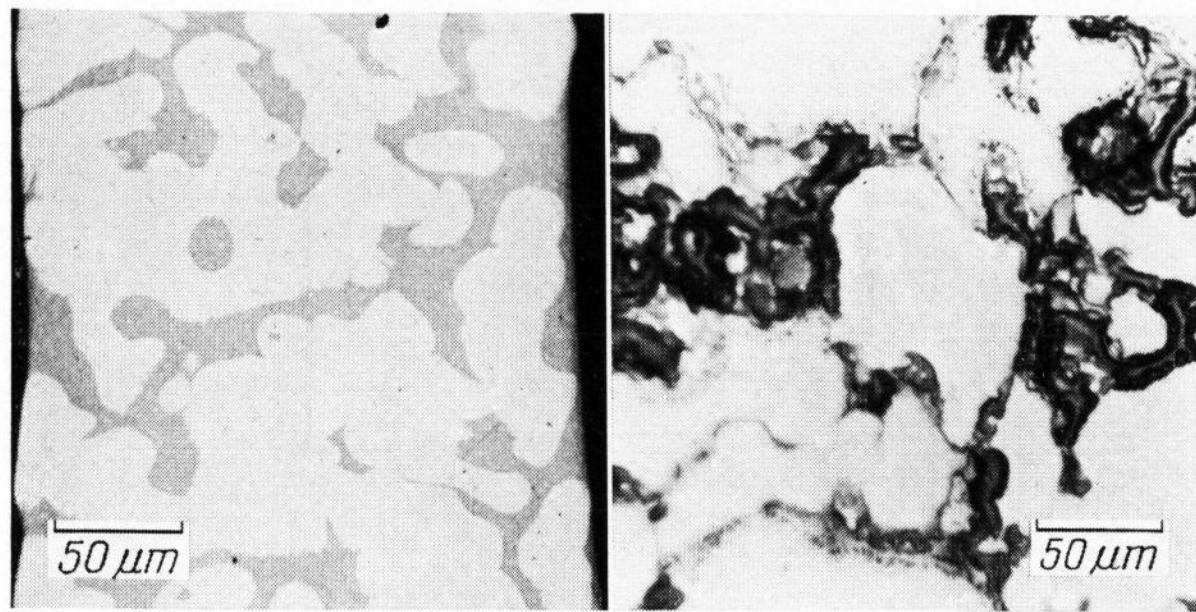
Bild 4. Unteres Ende der bei der Glaselektrolyse (55 min, 1,5 V Gleichstrom, 1250 °C) korrodierten Kathode.

Bei der Aufheizung eines Anschliffes im Heizmikroskop schmolz das graue Eutektikum bei 858 °C und bildete bei 861 °C bereits kontrastreiche Schmelzwülste (Bild 5b). Diese Schmelztemperatur und die spektralanalytisch nachgewiesene Siliciumaufnahme ließen darauf schließen, daß hauptsächlich letztere die Korrosion der Kathode unter den angegebenen Bedingungen verursacht hatte. Daß die eutektische Temperatur hier höher als im Pt-Si-System gefunden wurde, in dem sie — wie erwähnt — bei 830 °C liegt, beruht auf dem Rhodiumzusatz in der Legierung, wie an einem durch Siliciumaufnahme korrodierten Draht aus Pt/Rh 90/10 festgestellt werden konnte, an dem der Schmelzbeginn bei 859 °C beobachtet wurde [5].

2.5. Versuchsreihe mit Wechselstrom

Nachdem durch die beschriebenen Versuche erwiesen war, daß die Korrosion der Kathode durch die Glasschmelze bei Temperaturen von 1210 bis 1250 °C und einer Gleichspannung zwischen 1 und 1,5 V einsetzt, sollte untersucht werden, welche Effekte eine Wechselstromelektrolyse der Glasschmelze bewirkt. Wenn „vagabundierende“ Ströme bei der Korrosion der Plungerkappen eine Rolle spielten, handelte es sich wahrscheinlich um Wechselströme.

Unter Beibehaltung der bei der Gleichstromelektrolyse verwendeten Versuchsanordnung wurde die 1250 °C heiße Glasschmelze mit Wechselstrom von Netzfrequenz



Bilder 5a und b. Bei der Glaselektrolyse (55 min, 1,5 V Gleichstrom, 1250 °C) korrodierte Kathode aus Pt/Rh 90/10;

- a) Querschliff der korrodierten Kathode, ungeätzt,
b) Schmelzzustand der grauen Phase bei 861 °C.

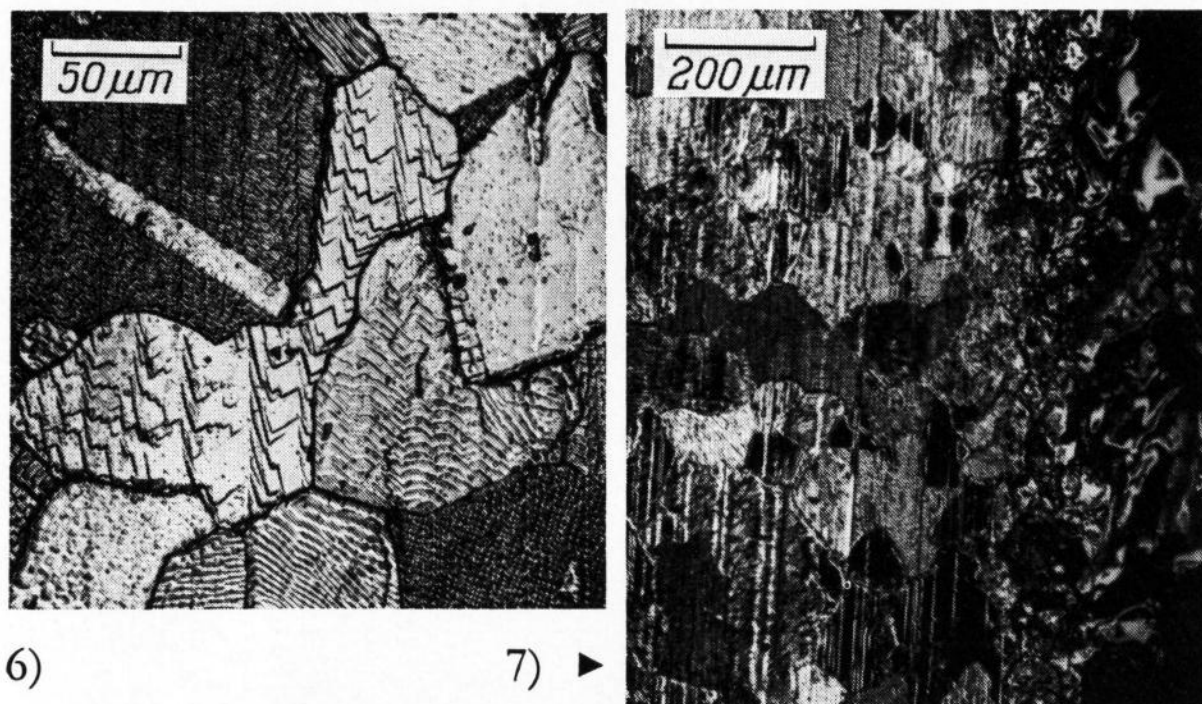


Bild 6. Kornflächenätzung der zentralen Elektrode bei der Glaselektrolyse (5 h; 0,5 bis 2 V; 50 Hz; 1250 °C).

Bild 7. Bei der Glaselektrolyse (2 h, 3 V, 50 Hz, 1100 bis 1220 °C) korrodierte zentrale Platin-Rhodiumelektrode; Elektrodenoberfläche mit Kornflächenätzung und angeschmolzener Kante, Dunkelfeld.

(50 Hz) elektrolysiert, wobei die Spannung in 5 h von 0,5 über 1 und 1,5 auf 2 V erhöht wurde. Die Stromstärke stieg gleichzeitig von 0,34 auf 1,14 A, war also um mehr als eine Größenordnung höher als bei Gleichstrombelastung. Die zentrale Elektrode erlitt dabei keine zu Anschmelzungen führende korrosive Legierungsbildung mit Komponenten aus der Glasschmelze, sondern nur eine kräftige Kornflächenätzung. Nach Bild 6 erfolgte der Platinabbau auf Kristallebenen. Dabei kam es je nach deren flacher oder steiler Orientierung zur Schlißfläche in den einzelnen Kristalliten zur Ausbildung von Stufen oder Lamellen. In Übereinstimmung mit diesem makroskopischen Befund war der Querschliff durch die Elektrode völlig homogen: Die Pt-Rh-Legierung hatte keine intermetallischen Phasen mit Komponenten der Glasschmelze gebildet. Die im Vergleich zu der benetzten Oberfläche von 1,8 cm² der zentralen Elektrode viel größere benetzte innere Tiegeloberfläche von 27 cm² hatte dabei nur eine Korngrenzenätzung erfahren.

Die Wiederholung des Versuches mit 3 V und 50 Hz Wechselstrom ergab während eines Temperaturanstiegs der Schmelze von 1100 auf 1220 °C in 2 h eine Zunahme der Stromstärke von 0,8 auf 1,65 A. Dabei waren die Ränder der zentralen Elektrode, an denen die Stromdichte ein Maximum erreichte, stark korrodiert und angeschmolzen (Bild 7), wohingegen die übrige benetzte Fläche dieser Elektrode wieder nur eine kräftige Kornflächenätzung erfahren hatte.

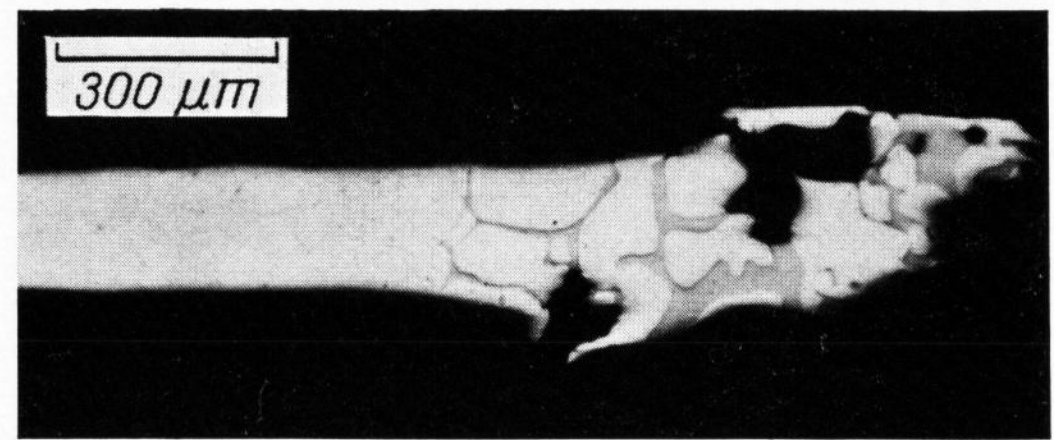


Bild 8. Querschliff durch die Elektrode von Bild 7, ungeätzt.

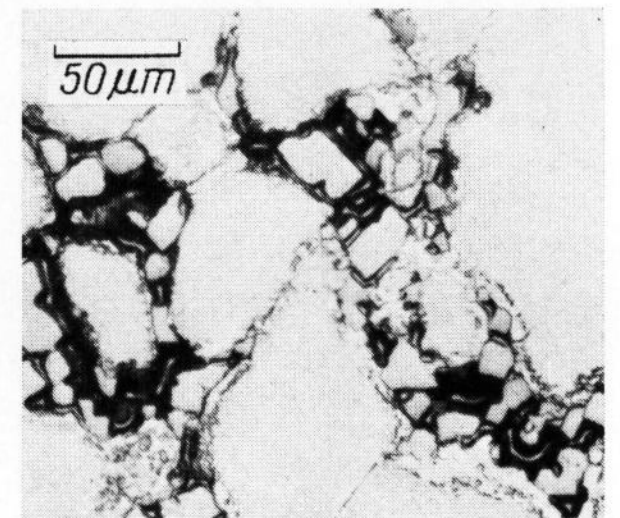


Bild 9. Schmelzzustand der grauen Phase bei 850 °C im Querschliff von Bild 8.

2.5.1. Spektralanalytische und heizmikroskopische Untersuchung der korrodierten Elektrode

Spektralanalytisch wurden in der korrodierten Elektrodenkante sehr starke Verunreinigungen durch Silicium und mittlere durch Antimon gefunden.

Im Querschliff der Elektrode sah man deutlich, daß an der Kante ein Element längs der Korngrenzen bis zu einer bestimmten Tiefe eingewandert war unter Bildung einer grauen Phase (Bild 8). Bei stärkerer Vergrößerung stellte sich heraus, daß es sich um ein Eutektikum mit eingelagerter punktförmiger heller Phase — wie in Bild 1 b — handelte. Im Heizmikroskop begann das Schmelzen der Einlagerungen bei 837 °C; bis 850 °C waren bereits kontrastreiche Schmelzadern entstanden (Bild 9).

3. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Modellversuchen war kein Unterschied zwischen den Korrosionserscheinungen an der zentralen Elektrode bei der Gleich- und der Wechselstromelektrolyse der Glasschmelze einerseits und denjenigen am Boden der Plungerkappe andererseits festzustellen. Man könnte lediglich anführen, daß sich unter den betrieblichen Bedingungen mit wesentlich längerer Korrosionsdauer mehr Pt-(Rh-)Sb-Phase gebildet hatte, die bereits um 650 °C zu schmelzen begann. Wegen der grundsätzlichen Analogie der Korrosionserscheinungen dürfte deren Deutung im Falle der Glaselektrolysen auch Hinweise geben für die Korrosionsursache der Plungerkappe.

3.1. Gleichstromelektrolyse

Bei Versuchen zur elektrolytischen Oxidation bzw. Reduktion von Alkali-Boratglasschmelzen bei 850 °C mit 2 bis 10 V Gleichstrom an Platinelektroden beobachteten Rindone u. a. [6], daß an der Kathode Natrium aus der Schmelze reduziert wurde, was zur Bildung einer niedrigschmelzenden Platinlegierung Anlaß gab, die manchmal in die Glasschmelze tropfte.

Aus Untersuchungen von Doderio [7] ist zu entnehmen, daß das an der Kathode gebildete Natrium in einer chemischen Sekundärreaktion Silicium aus der Schmelze reduziert. Das elementare Silicium legiert sich nach den hier beschriebenen Modellversuchen mit der Platin-kathode unter Bildung des bei 830 °C schmelzenden

Eutektikums, das Anlaß gibt zu der von Rindone u. a. [6] sowie vom Autor beobachteten Entstehung von Tropfen einer Platinlegierung.

In einer analogen Reaktion dürfte auch Antimon aus der Glasschmelze reduziert werden und sich anschließend mit der Platinkathode legieren, wobei das bei 633 °C schmelzende Eutektikum entsteht.

Die Feststellung, daß eine Platinkathode bei der Elektrolyse einer Glasschmelze mit 1,5 V Gleichspannung bereits korrodiert wurde, wird durch die Mitteilung von Eden [8] bestätigt, daß sich eine Platinkathode in einer Glasschmelze nur sehr begrenzt mit Gleichspannung belasten läßt, weil sie sich anderenfalls mit einer ganzen Reihe von Glaskomponenten legiert unter Versprödung und erheblicher Schmelzpunktserniedrigung des Platins. Bei seinen Versuchen bewirkte bereits eine Gleichspannung von 2 V eine beginnende Zerstörung des als Kathode geschalteten Labortiegels aus Platin.

3.2. Wechselstromelektrolyse

3.2.1. Kornflächenätzung bei 2 V und 50 Hz

Der Effekt des Oberflächenabbaus der zentralen Platinelektrode auf Kristallebenen beim Elektrolysieren der hier verwendeten Glasschmelze mit 2 V und 50 Hz ist in der Metallografie bekannt von der Kornflächenätzung des Platins durch Wechselstromelektrolyse in Salzsäure [9]. Eden [8] hat den gleichen Angriff in Form einer „Schuppenbildung“ auf der zentralen Platinelektrode von 1 mm Durchmesser, angeordnet in einem Labortiegel aus Platin als Gegenelektrode, erhalten, wenn er die Glasschmelze mit Stromdichten von mehr als 1 A/cm² und 50 Hz elektrolysierte.

Aus der Mitteilung von Rindone u. a. [6], daß die Platinanode bei der Gleichstromelektrolyse der Glasschmelzen die Tendenz hatte, Platinionen in die Schmelze abzugeben, — die auf Grund der geringen Elektronenaffinität des Platins dort sofort in den metallischen Zustand in Form von mikroskopisch kleinen Kristallplättchen übergangen — muß man folgern, daß bei der Wechselstromelektrolyse der vom Autor verwendeten Glasschmelze mit 2 V und 50 Hz die Kornflächenätzung während der anodischen Phase der zentralen Elektrode stattfand.

Dieselbe Erscheinung, die „Zerstäubung“ von Platinelektroden zu winzigen Kügelchen, die einen Tyndall-Effekt in Glasschmelzen hervorrufen, hat Eden [8] bei der Wechselstromelektrolyse der Glasschmelzen mit 50 Hz beobachtet. Erst durch eine Erhöhung der Frequenz auf bis zu 10⁴ Hz konnte er die Zerstäubung der Elektrode verhindern.

3.2.2. Korrosion durch Legierungsbildung und Anschmelzen bei 3 V und 50 Hz

Durch Erhöhung der Belastung auf 3 V und 50 Hz Wechselstrom trat zu der Flächenätzung der zentralen kleinen Elektrode an deren Kanten, an denen die Stromdichte ein Maximum erreichte, eine Legierungsbildung des Platin/Rhodium mit Silicium und Antimon, die mit analogen Schmelzerscheinungen verbunden war, wie sie der Autor in der ersten Versuchsreihe bei Belastung der Kathode mit 1,5 V und Gleichstrom erhalten hatte. Zur Erklärung der Legierungsbildung im Falle einer Wechselstrombelastung der Platinelektrode kann die Beobachtung von Le Clerc und Psychès [10] herangezogen

werden, daß bei der Wechselstromelektrolyse von Kalk-Natronglasschmelzen dann ein Gleichrichtereffekt auftritt, wenn eine Elektrode sehr viel kleiner ist als die andere, wie es bei den hier beschriebenen Versuchen war. In diesem Falle soll die kleine Elektrode den Strom nur in ihrer kathodischen Halbperiode leiten, in der die beweglichen Natriumionen an ihr entladen werden, nicht aber in ihrer anodischen Halbperiode. Damit wurde die Wechselstrombelastung der Platinelektrode in ihrer Wirkung in eine Gleichstrombelastung verwandelt, bei der das abgeschiedene Natrium die Elemente Silicium und Antimon aus dem geschmolzenen Elektrolyten reduzierte, die sich mit der zentralen Platinelektrode unter Anschmelzung der Elektrodenkanten legierten.

Über ähnliche Befunde berichtete kürzlich Piesslinger [11]: Beim Elektrolysieren einer mit 0,6% Sb₂O₃ geläuterten Bariumsilicatglasschmelze an Platinelektroden mit Stromdichten von 1 bis 2 A/cm² Wechselstrom von 50 Hz bei 1200 °C fand dort eine Abscheidung von Antimon statt, und an den Rändern der Elektroden traten infolge Bildung einer niedrigschmelzenden Platin-Antimonlegierung starke Schmelzerscheinungen auf. Bei Erhöhung der Frequenz auf 1000 Hz unterblieb die Metallabscheidung.

4. Versuch einer Deutung der Korrosion der Plungerkappen

Die Ähnlichkeit der Korrosionserscheinungen an den Plungerkappen einerseits und an den Platin-Rhodiumelektroden der Modellversuche andererseits machte es wahrscheinlich, daß die Korrosion der Kappen elektrochemischer Natur war. Hierfür spricht ferner folgendes: Aus Untersuchungen von Le Clerc und Psychès [10] sowie von Plumet u. a. [12] ist bekannt, daß zwischen feuerfesten Wannensteinen und Glasschmelzen meßbare Potentialdifferenzen auftreten, die bei konstant gehaltenen übrigen Bedingungen von der Zusammensetzung der feuerfesten Materialien abhängen. Da die reparierten Schmelzwannen, in denen zwei Plungerkappen korrodiert waren, aus Steinen anderer Qualität gemauert worden waren als die anderen Wannen, in denen die Kappen nicht defekt wurden, könnte es sein, daß die Platin-Rhodiumkappe gegenüber dem neuen feuerfesten Material ein negativeres Potential annahm als gegenüber dem Material der alten Wannen. Schließlich unterblieb die Korrosion der Kappen in den reparierten Wannen, als sie mit einem Platindraht und die Glasschmelze durch Einhängen eines Streifens aus Pt/Rh 90/10 geerdet wurden.

Nach dieser praktischen Lösung des betrieblichen Problems verzichtete man auf die Messung der Potentialdifferenz zwischen der Plungerkappe und der Speiserwand sowie auf die Aufklärung, wodurch gegebenenfalls der äußere Stromleiter zwischen diesen beiden Elektroden gebildet wurde. Seitens des Betriebes wurde die Vorstellung, daß „vagabundierende“ Ströme die Korrosion ausgelöst hätten, aufgegeben zugunsten der Überzeugung, daß im Speiser ein galvanisches Element vorliege. Jedoch fehlen letzte Beweise dafür.

Im übrigen handelte es sich bei dieser Korrosion um einen Einzelfall.

Der Autor dankt Frau R. Daus-Röser und Herrn R. Habermann für die Ausführung der elektrochemischen Versuche sowie Frau W. Schmalenberg-Klötzing für die heizmikroskopischen Untersuchungen.

5. Literatur

- [1] Shunk, F. A.: Constitution of binary alloys. 2nd suppl. New York: McGraw-Hill 1969. S. 623 – 625.
- [2] Bhan, S.; Gödecke, T. und Schubert, K.: Konstitution einiger Mischungen des Platins mit B-Elementen (B = Sn, Sb, Te). *J. Less Common Metals* **19** (1969) S. 121 – 140.
- [3] Reinacher, G.: Beitrag zur metallographischen Untersuchung der Warmbrüchigkeit korrodierter Platin-Geräte. *Werkstoffe u. Korrosion* **3** (1952) S. 192 – 197.
- [4] Reinacher, G.: Détermination des points de fusion minima des systèmes des platinoïdes au microscope à dispositif chauffant. *Rev. Métallurgie* **54** (1957) S. 321 bis 336.
- [5] Reinacher, G.: Unveröff. Laborber. 1954.
- [6] Rindone, G. E.; Marboe, E. C. und Weyl, W. A.: Oxidation and reduction of glasses by means of electrolysis. *J. Amer. ceram. Soc.* **30** (1947) S. 314 – 319.
- [7] Doderò, M.: Sur la préparation d'alliages silicium-titane par électrolyse ignée. *J. Chim. phys. Physico-Chim. biol.* **49** (1952) S. C 11 – C 14.
- [8] Eden, C.: Die Auflösung von Platinelektroden bei der Wechselstromelektrolyse in Glasschmelzen. In: Schott, E. (Hrsg.): Beiträge zur angewandten Glasforschung. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges. 1959. S. 68 – 101. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 463.]
- [9] Raub, E.: Die Edelmetalle und ihre Legierungen. Berlin: Springer 1940. S. 89.
- [10] Le Clerc, P. und Psychès, I.: Polarisation des oxydes réfractaires plongés dans le verre fondu. *Verr. et Réfract.* **7** (1953) S. 339 – 345.
- [11] Piesslinger, G.: Einfluß der Läuterungsmittel auf die Reaktion der Glasschmelzen mit Elektroden. In: Wissenschaftliche und technische Vorträge der 46. Glastechn. Tagung v. 3. bis 8. Juli 1972 in Wiesbaden. Frankfurt (Main): Dt. Glastechn. Ges. 1972. S. III.2.1-25.
- [12] Leger, L.; Boffe, M. und Plumet, E.: Electrochemical phenomenon at the glass-refractory material interface. *Glass Technol.* **1** (1960) S. 174 – 179. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 510.]

75R1673