

Metallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika

Von Dipl.-Chem. R. WALTER, Braunschweig

Zusammenfassende Veröffentlichungen der American Chemical Society¹⁾ über die in Amerika gebräuchlichen Werkstoffe veranlaßten den folgenden Fortschrittsbericht^{1a)}. In einer weiteren Arbeit wird über nichtmetallische Werkstoffe berichtet.

Die Klassifizierung der Werkstoffe, über die C. S. Grove, J. W. Perry und R. S. Casey übersichtlich berichten²⁾, richtet sich in Amerika heute fast nur noch nach dem von Perry schon früher im „Chemical Engineering Handbook“³⁾ vorgeschlagenen System. Es ordnet die Einzelmaterialeien nach ihrer Herkunft, Verwendung und Verarbeitbarkeit, so daß bei allen in Industrie und Laboratorien auftretenden Fragen bei der Errichtung von Anlagen leicht ein Überblick über die in Frage kommenden Werkstoffe gewonnen werden kann. Auf diese Weise werden kostspielige und oft langwierige Materialprüfungen und -teste vermieden. Besonderer Wert wird bei der Klassifizierung auf die Vollständigkeit der physikalischen Eigenschaften und auf Angaben über die Korrosionswirkung der gebräuchlichsten Chemikalien gelegt. Die physikalisch-chemischen Meßmethoden sind in den Vereinigten Staaten in weit größerem Maße in den vergangenen Jahren zur Anwendung gelangt als etwa in Deutschland, und bei allen Veröffentlichungen fällt immer wieder die Vielzahl von stofflichen Eigenschaften auf, die zur Charakterisierung der beschriebenen Materialien gegeben werden. Speziell für die für den Chemiker interessanten Werkstoffe verlangt die neue amerikanische Normung möglichst vollständige Angaben zu folgenden stofflichen Eigenschaften:

Mechanische Eigenschaften: Verschleißwiderstand, Biegefähigkeit, Kompressibilität, Dehnbarkeit, Dauerfestigkeit, Härte, Schlagfestigkeit, Elastizität, Giftigkeit, maschinelle Verarbeitung.

Elektrische Eigenschaften: Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor, magnetische Eigenschaften, Leistungsfaktor, Widerstand.

Optische Eigenschaften: Absorptionsindex, Reflexion, Refraktion.

Thermische Eigenschaften: Schmelzpunkt und Schmelzwärme, Erweichungspunkt, mittlere spez. Wärme, Ther. Ausdehnungskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit.

Als grundlegende Standardwerke über das Gebiet der chem. Werkstoffe gelten in USA: McKay u. Worthington: „Corrosion Resistance of Metals and Alloys“, J. F. Young: „Materials and Processes“ und der Staff-Bericht „Classification of Patents“⁴⁾.

Aluminium und seine Legierungen

Die Preise für Aluminium und seine Legierungen sind in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren dauernd gesunken, gleichzeitig konnten durch Forschungs- und Entwicklungsarbeiten die gewünschten Eigenschaften ständig verbessert werden. Für Aluminium als Handelsprodukt konnte der Reinheitsgrad auf 99,95 bis 99,97% gesteigert werden; es wird meist in der sog. „Doppelschicht-Elektrolyse“⁵⁾ hergestellt. Bei den durch Guß verarbeitbaren Aluminium-Legierungen unterscheidet man zwei Hauptgruppen: kaltverfestigte und solche, die durch Wärme gehärtet werden. Die erste Gruppe enthält die meisten Neuentwicklungen, während zu den durch Wärme behandelten Legierungen nur drei wichtige Typen gezählt werden, nämlich 53 S, 61 S und 68 S. Allen gemeinsam ist eine besonders gute Korrosionsfestigkeit; durchschnittlich zeigen jedoch die kaltverfestigten Sorten eine bessere Resistenz, sind jedoch nicht so hart wie die

Legierungen der anderen Gruppe. Die genannten S-Legierungen enthalten alle 0,25% Chrom, ihr Magnesium-Gehalt schwankt zwischen 1,0 und 2,5%, Kupfer und Silicium kommen nur in Anteilen unter 1% vor. Bei den S-Legierungen — aber auch bei den übrigen Legierungen des Aluminiums — lassen sich die geforderten Eigenschaften nur dann in bleibender Qualität erhalten, wenn bei der Herstellung auch die Zusatzmetalle in möglichst hoher Reinheit zur Verfügung stehen. Bei Brinell-Härtegraden von 65 bis 95 beträgt die zulässige Zugfestigkeit für diese Gruppe 1500 bis 1800 kg/cm². Zu den kaltverfestigten Legierungen gehören als wichtigste die Typen 43, B 214 und 406. Sie enthalten kein Chrom, der Kupfergehalt ist sehr gering, dagegen ist Magnesium mit 4% beteiligt und der Silicium-Anteil liegt sogar noch höher (bis zu 7%). Bei Härtung von 40 bis 80 Brinell-Graden schwankt die zulässige Zugfestigkeit zwischen 1500 und 3200 kg/cm².

Die aufgeführten Legierungen werden in allen Zweigen der chemischen Industrie für Kondensatoren, Wasch- und Kühlürme, Transport- und Lagergefäß, Verdampfer, Pumpen, Mischer und immer häufiger auch als Wärmeaustauscher verwendet.

Die interessantesten Neuentwicklungen auf dem Aluminium-Sektor in Amerika sind die sog. „Alclad“-Legierungen. Sie bestehen im Kern aus einer Al-Legierung mit den für einen bestimmten Zweck gewünschten mechanischen Eigenschaften und sind mit einer dünnen Schicht einer besonders resistenten und festen Al-Legierung versehen. Aus diesem Grunde sind Alclad-Produkte durch einen hohen Widerstand gegen Lochfraß ausgezeichnet. Alclad 17 ST und Alclad 14 SW zeigen hohe mechanische Eigenschaften und guten Korrosionswiderstand; dennoch ist Alclad 3 S das am meisten gebrauchte Material dieser Gruppe. Zu den ältesten Alclad-Typen gehört 17 S, das jedoch weitgehend durch die härteren und stärkeren Sorten 24 S und 14 S verdrängt wurde. Bei den Alclad-Erzeugnissen sind Rohre nur an der Innenseite, Bleche auf beiden Seiten durch Schutzschichten aus Al-Legierungen gesichert. Diese Schutzschichten bilden in den meisten Lösungsmitteln bzw. Lösungen, mit denen sie in Berührung kommen, den anodischen Teil gegenüber dem Kern. Die Metalloberfläche wird auf diese Weise durch sog. „kathodische Schutzwirkung“ vor Korrosion bewahrt. In einem Medium, das leicht kleine Lochschäden in der äußeren Schutzschicht verursacht, kann sich ein Hohlraum unterhalb der Schicht nicht ausbilden, so daß die strukturelle Integrität des Kernmaterials gewährleistet ist. Aus diesem Grunde haben R. H. Brown und R. B. Mears für Behälter von wäßrigen Lösungen, die einen pH-Wert zwischen 5 und 8 aufweisen, Alclad 3 S als Baumaterial empfohlen⁶⁾. Diese Al-Legierung ist fast die einzige, die eine genügende Korrosionsfestigkeit gegen Wasser hat.

Alclad findet wie die anderen Al-Legierungen ebenfalls überall in der chemischen Industrie Verwendung. In den letzten Jahren hat sich Alclad in der Nahrungsmittelindustrie und für mikrobiologische Prozesse als brauchbares Baumaterial bezüglich Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Aufbewahrung erwiesen.

Zur Verbindung von Al- oder Al-Legierungs-Stücken sind in Amerika alle üblichen Standardmethoden gebräuchlich: Widerstandsschweißung, Kohlebogenschweißung, Hart- und Weichlötzung. In der Industrie ist die Weichlötzung nicht sehr begehrte, dagegen setzt sich allmählich eine neue Art der Verbindung durch, nämlich Verschweißen im Wolfram-Lichtbogen in Gegenwart von Argon. Hierbei braucht man kein Verbindungsstück zuzusetzen, das die Oberfläche der verarbeiteten Stücke korrodieren könnte. Für die Verbindung großer Flächen ist diese Methode am besten geeignet.

¹⁾ Ind. Engng. Chem., Ind. Edt. 39, 1193/1264 [1947].

^{1a)} Die angeführten Literaturstellen sind teilweise (vor allem für die Jahre 1946 und 47) in den „American Libraries“, die in den größeren Städten der amerikanisch besetzten Zone Deutschlands den jeweiligen Information Centers der Militärregierung ang gll dert sind, einzusehen.

²⁾ C. S. Grove u. a., Ind. Engng. Chem., Ind. Edt. 39, 1261/1264 [1947].

³⁾ J. H. Perry, Chemical Engineers Handbook, New York 1941.

⁴⁾ McKay u. Worthington, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, New York 1936; J. F. Young, Materials and Processes, New York 1944;

Staff-Report, Classification of Patents, Washington 1946.

⁵⁾ diese Zeitschr. B 20, 73 [1948].

⁶⁾ R. H. Brown, U.S.-Patent 1997165 [1938]; R. B. Mears, Corrosion 2, 5 [1946].

Die Korrosionsfestigkeit von Al und seinen Legierungen ist in vielen Arbeiten der letzten Zeit behandelt. Der Schutz der Oberfläche durch eine Oxydhaut ist schon lange bekannt. Die Wirksamkeit in Lösungen hängt von vielen Faktoren, wie Leitfähigkeit, Temperatur und Kontakt mit anderen Metallen ab. Die Potentiale des Al und der handelsüblichen Legierungen gegenüber einer 0,1-n-Calomel-Elektrode liegen in der Größenordnung von 0,70 bis 0,80 V. Al lädt sich den meisten Metallen gegenüber positiv auf, aus diesem Grunde muß möglichst ein Kontakt mit „unähnlichen“ Metallen vermieden werden. Differenzen im Lösungspotential sind wichtige Gesichtspunkte bei der Planung von Apparaten in der Industrie. Die Auswahl der geeigneten Al-Legierungen ist wichtig, um die elektrochemischen Korrosionen auf ein Minimum herabzudrücken⁷⁾. In Tabelle 1 sind aus diesem Grunde einige Werte dieser Potentiale für Metalle und Salzlösungen zusammengestellt.

Tabelle 1

Elektrolyt, Metall oder Legierung	Potential gegen 0,1 n-Calomel-Elektrode in V	Elektrolyt, Metall oder Legierung	Potential gegen 0,1 n-Calomel-Elektrode in V
n-AlCl ₃	-1,11	Mg	-1,73
n-NaCl	-0,85	Zn	-1,00
n-Na ₂ SO ₄	-0,50	Alclad 3 S	-0,96
n-HCl	-0,71	Al 99,95%	-0,85
n-HNO ₃	-0,88	Stahl	-0,58
n-NaOH	-1,47	Pb	-0,55
n-NH ₄ OH	-0,80	Alclad 14 S	-0,83
gesättigte Ca(OH) ₂	-1,54	63 S	-0,83
.. Ba(OH) ₂	-1,53	Sn	-0,49
.. CaCO ₃	-1,04	Cu	-0,20
.. CaSO ₄	-0,77	Bi	-0,18
.. Na ₂ CO ₃	-1,35	Ag	-0,08
.. Na ₃ PO ₄	-1,32	Ni	-0,07

Ausführliche Literaturangaben über Al und seine Legierungen als Baustoff für die chemische Industrie bietet die Zusammenfassung von R. H. Brown und E. D. Verink⁸⁾.

Kupfer und seine Legierungen

Eine gründliche und umfassende Darstellung der mechanischen Eigenschaften des Kupfers und seiner Legierungen hat das National Bureau of Standards 1943 herausgebracht⁹⁾, in neuerer Zeit gibt C. L. Bulow¹⁰⁾ eine Übersicht mit vielen Literaturangaben. Im wesentlichen sind in USA folgende auf Cu basierende Legierungssysteme üblich: Cu-Al im Verhältnis 95/5; Cu-Al-Si, sog. Aluminium-Silicium-Bronzen (91/7/2); Cu-Be; Cu-Ni, Cupronickel (70/30); Cu-Ni-Zn (meist geringe Zn-Zusätze); Cu-Si, Silicium-Bronzen mit zwei Typen, von denen der Typ A reich an Si (3%) und der Typ B mit nur 1,8% arm an Si ist; Cu-Sn, die sog. Phosphorbronzen mit 90, 92 oder 95% Cu; Cu-Zn, Messing mit 60, 65, 80 oder 85% Cu; Cu-Zn-Al, Al-Messing und schließlich Cu-Zn-Sn im Verhältnis 60/39,25 /0,75. Amerikanisches Elektrolytkupfer besteht heute durchschnittlich aus 99,92% Cu bei einem O₂-Gehalt von 0,04%. Daneben befindet sich ein 0,02%iges P-haltiges Kupfer höherer Reinheit (99,94%) im Handel. Die spez. Gewichte der Cu-Legierungen nehmen von 7,69 für Al-Si-Bronzen bis zu Werten von nahezu 9,0 für verschiedene Messingsorten zu. Der thermische Ausdehnungskoeffizient für Cu beträgt $9,8 \cdot 10^{-6}$, nur Si-haltige Legierungen haben niedrigere Werte, während alle anderen Cu-Legierungen Werte zwischen 10,3 und $10,5 \cdot 10^{-6}$ aufweisen, die Messingsorten sogar zwischen 11,5 u. $11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Der Elastizitätsmodul für alle Legierungen wird zwischen 1,5 und $1,6 \cdot 10^{10} \text{ kg/cm}^2$ angegeben. Besonderes Interesse besitzen die elektrischen Eigenschaften. Die Legierungen des Cu haben wesentlich höhere spezifische Widerstände als Elektrolytkupfer. Eigenschaft enthält Tab. 2.

Tabelle 2

Legierung	spez. Widerstand in $10^{-8} \Omega/\text{cm}$ bei 20°C
Elektrolytkupfer	1,64
99,94% Cu — 0,02% P	1,93
Rotmessing	4,43
Gelbmessing	6,02
Münzmetall	5,88
Münzmetall mit Pb-Zusatz	6,03
Manganbronze A	6,82
Cupronickel	35,72
Si-Bronze A	23,80
Si-Bronze B	13,62
Phosphorbronze A (95 Cu — 5 Sn)	9,21
Phosphorbronze C (92 Cu — 8 Sn)	12,64
Phosphorbronze D (90 Cu — 10 Sn)	14,90
Al-Bronze (5% Al)	9,67
Al-Si-Bronze (7 Al, 2 Si, 91 Cu)	23,80

⁷⁾ R. H. Brown, A.S.T.M. Bull. 126, 22 [1944].

⁸⁾ R. H. Brown u. E. D. Verink, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 1198/1201 [1947].

⁹⁾ U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bur. of Standards, Circ. C-447, 65/160 [1943].

¹⁰⁾ C. L. Bulow, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 1204/1210 [1947].

Bei höheren Temperaturen nimmt die Dehnbarkeit der Cu-Legierungen in stärkerem Maße ab, als es bei Stählen der Fall ist, so daß in den USA als oberste Grenze der Verwendbarkeit 300 bis 315° C angegeben werden. Auf der anderen Seite zeigten Untersuchungen von H. W. Gillette¹¹⁾ und D. J. McAdam und Mitarbb.¹²⁾, daß Cu-Legierungen bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft) den Fe-Legierungen vorzuziehen sind, weil sie nicht so leicht brüchig werden und bessere mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Dauerstandfestigkeit der Cu-Legierungen ist in vielen Untersuchungen geprüft worden. Dabei erwiesen sich As-haltige Cu-Legierungen allen anderen weit überlegen. Für einen 0,01%igen Festigkeitsverlust muß man bei As-haltigen Legierungen eine Druckspannung von rd. 200 kg/cm² anwenden, bei allen anderen Cu-Legierungen von etwa 30 bis 70 kg/cm². Auf diesen Untersuchungen fußend versucht man nunmehr, einige neu entwickelte Legierungen der Systeme Cu-Ni-P und Cu-P-Te in die Praxis einzuführen, doch ist über ihre Bewährung noch nicht viel bekanntgeworden. Al-Bronzen und Phosphorbronzen sind vor allem im Hinblick auf bessere Korrosionsfestigkeit weiterentwickelt worden. Änderungen in ihrer chemischen Zusammensetzung sind noch nicht veröffentlicht, doch berichten H. J. Gough und D. G. Sopwith¹³⁾, daß ihre Resistenz gegen Korrosion unter den verschiedensten Bedingungen ausgezeichnet sei und die von besten korrosionsfreien Stählen erreichen kann.

Während des Krieges hat man die Versuche fortgesetzt, Cu-Legierungen in Lichtbögen zu verschweißen, die durch Edelgasmedien geschützt werden. Helium zeigte sich geeignet, es ist jedoch inzwischen durch das billigere und in größeren Mengen zur Verfügung stehende Argon verdrängt worden. Im wesentlichen ist dieses Verfahren nur für einen Teil der Cu-Legierungen brauchbar, so für Si- und Phosphor-Bronzen, nicht jedoch für reines Kupfer. H. F. Priest und A. V. Grosse¹⁴⁾ empfehlen zur Verbindung einen Wasserstoff-Fluor-Brenner. Sie berichten, daß hierdurch Cu leichter zum Schmelzen gebracht werden kann, was wahrscheinlich in den niedrigen Schmelzpunkten der sich bildenden Fluoride begründet liegt, und daß so eine Verbindung ohne weitere Flußmittel erzielt werden kann. Erhöht man im Moment des Schmelzens die Fluor-Zufuhr, so kann der Brenner zum Schneiden von Cu-Legierungen analog wie bei der autogenen Stahl-Schneidung benutzt werden. Es ist dies die erste Möglichkeit, Cu oder seine Legierungen zu „schneiden“.

Zahlreiche Arbeiten, über die C. L. Bulow¹⁵⁾ zusammenfassend berichtet, behandeln Einzelprobleme der Korrosion. G. H. Damon und R. C. Cross¹⁶⁾ zeigen, daß die Korrosion sehr stark von der Konzentration des in Wasser physikalisch gelösten Sauerstoffs abhängt. Luftfreie Lösungen zeigen in vielen Fällen innerhalb von 6 Monaten praktisch keine Korrosionserscheinungen. Stärker noch als Sauerstoff wirken oxydierende chemische Substanzen korrodierend, so besonders Chromat- und Fe³⁺-Ionen. SO₂, H₂S und CO₂ beschleunigen ebenfalls die Korrosion. Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Korrosionswirkung natürlicher Wässer, der Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Wässer ist jedoch sehr kompliziert und noch nicht ganz geklärt. Cu/Al-Cu/Zn- und Cu/As/Sb-Legierungen zeigen bei den wässrigen Lösungen meistens die beste Resistenz. Ungeklärt bleibt weiterhin die sog. Lochkorrosion, die bei Pumpen, Propellern und Turbinen bei kritischen Temperaturen und Drucken wässriger Lösungen auftritt. Am widerstandsfähigsten gegen diese Art der Korrosion sind Legierungen der Zusammensetzungen 55 Cu/35 Zn/3 Ni/2 Mn/1 Fe/1 Al 30^p und 90 Cu/7 Al/3 Si¹⁷⁾. Verbindungen zwischen verschiedenen Cu-Legierungen zeigen keine gesteigerte Korrosion. Verbindungen mit unedleren Metallen oder Legierungen führen dagegen infolge Ausbildung galvanischer Ketten zu erheblichen Schäden. Diese Korrosion hängt nach neueren Untersuchungen nicht nur von der Potential-Differenz, sondern noch von einer Reihe anderer Faktoren ab, so von dem elektrischen Widerstand der korrodierenden Lösung, der Größe der Metallflächen und der Fließgeschwindigkeit

¹¹⁾ H. W. Gillette, Impact Resistance and Tensile Properties of Metals at Subatmospheric Temperatures, A.S.T.M. 1941.

¹²⁾ D. J. McAdam u. a., Proc. Amer. Soc. Testing Materials 45, 448/481 [1945].

¹³⁾ H. J. Gough u. D. G. Sopwith, J. Inst. Metals 60, 143 [1937].

¹⁴⁾ H. F. Priest u. A. V. Grosse, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 431/433 [1947].

¹⁵⁾ s. Fußnote ¹⁹⁾.

¹⁶⁾ G. H. Damon u. R. C. Cross, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 231/233 [1936].

¹⁷⁾ M. Vater, Metallkunde 36, 38/43 [1944].

zwischen den galvanischen „Zellen“¹⁸). Der Einfluß der Temperatur auf die Korrosion ist sehr verschieden. So wird z. B. in einer 3%igen NaCl-Lösung innerhalb des Temperaturintervalls von 20 bis 80° C die Korrosion je 20° Temperatursteigerung verdoppelt, nimmt jedoch bei höheren Temperaturen wieder ab, weil Luft ausgetrieben wird, die sonst an der Korrosion teilnimmt. Bei einigen in der Industrie vorkommenden Lösungen setzen sich bei höheren Temperaturen Schichten an Cu-Wänden ab. Hierdurch kommt die Korrosion oft ganz zum Stillstand, der Wärmeaustausch wird jedoch dadurch erheblich verschlechtert. Erwähnt sei schließlich noch eine interessante Untersuchung von J. A. Hedwall¹⁹), wonach durch Ultraschallwellen die Korrosion merklich gesteigert wird.

Eisen und Stahl

Die zusammenfassenden Referate von B. E. Roetheli und H. O. Forrest²⁰) über Eisen, Flußstahl und niedrig legierte Stähle aus dem Jahre 1932 sowie von R. J. McKay und Mitarbeitern aus 1936²¹) werden durch Aufsätze von R. B. Mears und S. C. Snyder²²) auf den heutigen Stand ergänzt. Für das Spezialgebiet der rostfreien Stähle geben M. H. Brown und W. B. Delong²³) einen guten Überblick und umfassende Literaturangaben. Flußstahl ist auch heute noch das am meisten benutzte Material der chemischen Industrie der USA. Während des Krieges haben sich eine Reihe neuer Einsatzmöglichkeiten in neuen oder verbesserten chemischen Prozessen ergeben. Bei der HF-Alkylierung, die heute in Amerika in sehr großem Maße durchgeführt wird, ist Flußstahl das billigste und korrosionsfesteste Material. Auch für den katalytischen Krack-Prozeß von Houdry hat sich Flußstahl als bestes Material für Reaktions- und Lagerungs-Gefäße erwiesen. Bei diesem Prozeß werden nach Angaben von R. H. Newton und H. G. Shimp²⁴) Kühlrohre aus Stahl benutzt, deren Wärmeaustausch in Verbindung mit geschmolzenen Salzen (ein eutektisches Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrit wird als Kühlsubstanz benutzt) besonders günstig ist. Unterhalb 480° C wirken diese geschmolzenen Salze kaum korrodierend, die Reaktionstemperatur des Prozesses liegt bei etwa 450° C. Auch für die Aluminium-Industrie ist das Problem der Korrosion durch geschmolzene Nitrate bei Verwendung von Gußeisen für Behälter und Apparate gelöst; hier hat sich Gußeisen resistenter als die erprobten Edelstähle erwiesen. Die Standard Oil hat für ihren neuen Isomerisationsprozeß für leichte Kohlenwasserstoffe²⁵) Flußstahlrohre in Wärmeaustauschern verwendet, die auf der einen Seite mit wasserfreiem HCl und auf der anderen mit Wasser oder Dampf in Berührung kommen. Solange das HCl-Gas wirklich trocken ist, tritt keine merkliche Korrosion ein.

Bei dem im Kriege entwickelten katalytischen Umwandlungsprozeß von n-Paraffinen in Isomere zur Gewinnung von Oktan-Treibstoffen ist Gußstahl das gebräuchliche Baumaterial für die Reaktionsgefäß; wichtig ist hier, daß die AlCl₃-Konzentration nicht zu groß ist und der Katalysator nicht in Kontakt mit der Wandung kommt. Weitere neue oder abgewandelte Prozesse, bei denen Gußstahl für den Apparatebau bevorzugt wird, sind die Butadien-Abtrennung von Butanen und Butylenen durch azeotrope Destillation mit Ammoniak in der synthetischen Gummi-Industrie, die Chlorierung von Propylen und die Vakuum-Destillation von Dipropylenglykol/Athylenglykol und Kohlenwasserstoffen²⁶). In der Penicillin-Industrie haben sich Filterplatten aus Gußeisen bewährt.

Unter den niedrig legierten Stählen sind im Anschluß an die alte SAE-Serie von vor dem Kriege neue Stahlsorten entwickelt worden, die man als „sehr feste, niedrig legierte Stähle“ bezeichnet und die z. T. als NE-Stähle im Handel gekennzeichnet sind. Über die Zusammensetzung ist noch nicht viel bekannt geworden, sie enthalten wenig Kohlenstoff, der Nickelgehalt kann bis 3,5% betragen, außerdem dürften nach J. Glen Molybdän-

Zugaben vorhanden sein²⁷). Diese neuen Stahlsorten sollen sich gut in den bisherigen Versuchen bewährt haben, und man nimmt an, daß sie bald eine weite Verbreitung finden. Die Korrosionsfestigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen soll etwa doppelt so groß sein wie bei Cu-Stahl von 0,2% Cu und drei- bis viermal so groß wie bei Stahl von 0,02% Cu. Gute Übersichten über die chemische Zusammensetzung alter und neuer Stähle geben J. E. Foster²⁸), P. D. Merica²⁹) und E. C. Pigott³⁰). E. K. Smith³¹^{a)} hat die Zugabe von Chrom von 1 bis 29% untersucht, und zwar allein wie auch in Gegenwart von Nickel, Mangan, Stickstoff, Titan und Niob. Seine Untersuchungen zeigen, daß Gußeisen mit 1 bis 4% Cr besonders geeignet für die Öl-Industrie ist. Gußeisen mit 2% Cr ist näher auf Temperatur-Resistenz untersucht worden, C. O. Burgess und R. W. Bishop³¹) konnten nachweisen, daß hier ein Si-Gehalt von 3,5 bis 4,5% besonders günstige Resultate für Temperaturen oberhalb 800° C liefert. W. M. Albrecht³²) beschreibt ein den niedrig legierten Stählen nahe verwandtes, weichgeglühtes Eisen, das inzwischen den Namen Z-Metall erhalten hat. Es enthält kleine Zugaben an Mangan und Kupfer und wird durch Hitze nachbehandelt.

Über die Korrosionsverhütung an eisernen Anlagen der chemischen Industrie liegen einige neue Empfehlungen vor. Die Royal Dutch Shell Oil Company behandelt ihre Tankanlagen mit Phosphorsäure, wodurch die dann aufgetragene Schutzfarbe viel besser halten und vor Korrosion schützen soll³³). Neben den alten Verfahren, eiserne Wände durch Auskleiden mit keramischen Massen zu schützen, sind in den USA vereinzelt interessante Versuche durchgeführt worden, um Metalloberflächen durch Kunststoffe vor Korrosion zu schützen. Im Falle von Eisen und niedrig legierten Stählen sind Pyroflex, Elasticum, und Phenolharze sowie Neopren in der Praxis erfolgreich verwendet worden. Als Inhibitoren hat M. Darrin³⁴) Chromate vorgeschlagen, Haering³⁵) benutzte Glucoside und Glucoside, G. B. Hatch und O. Rice³⁶) setzten zu wässrigen Lösungen Hexamctaphosphat zu. Als Korrosionsverzögerer haben sich nach R. B. Mears²²) außerdem noch Cyclohexylamin, Natriumnitrit, Mercaptobenzthiazol in wässrigen Lösungen und Naphthensäure, Schwefelkohlenstoff und Natriumchromat bei Ölen und Gasen bewährt.

Hochwertige und korrosionsfreie Stähle sind während des Krieges weiterentwickelt worden und nehmen als Baumaterialien in der chemischen Industrie eine beherrschende Stellung ein. Von den austenitischen Manganstählen werden vor allem solche bevorzugt, die etwa 11 bis 14% Mangan bei einem C-Gehalt von 1% enthalten. Härte und Resistenz gegen chemische Einflüsse sind bei allen untersuchten Problemen zufriedenstellend gewesen. Bei Stahlsorten dieser Gruppe mit höherem Mn-Gehalt (bis etwa 22%) haben R. Franks u. Mitarbb.³⁷) die Zugabe kleiner Mengen Cu und Ni und größerer Mengen Cr studiert; sie fanden, daß mit steigendem Gehalt an diesen Metallen, vor allem bei Cr, die Widerstandskraft gegen Luftkorrosion gesteigert werden kann. Sie berichten weiter, daß solche Stähle durch Kaltwalzen auf Zugfestigkeit von nahezu 16000 bis 17000 kg/cm² gebracht werden können. 14%igem Mn-Stahl wird seit einigen Jahren vereinzelt 4% Nickel zugesetzt, um die Brüchigkeit des Stahls zu vermindern. Eisen-Silicium-Stahl mit beinahe 14% Si und mit oder ohne Zusatz von etwa 3% Molybdän ist durch ganz besondere Korrosionsfestigkeit ausgezeichnet. Er findet daher überall dort Anwendung, wo infolge starken chemischen Angriffs Korrosionsschäden kaum zu vermeiden sind. In den Vereinigten Staaten hat man während der Kriegsjahre Pumpen, Ventile, Kolonnen und Kolonnenpackungen aus solchem Stahl in den Handel gebracht. Über Einzelanwendungen von Si-Stählen unterrichtet die Zusammenfassung von M. H. Brown und W. B. Delong³⁸), die auch zahlreiche Literaturstellen enthält. Die Frage der Legierungszusätze zu Stahl ist einige Zeit vor dem Kriege in USA in einem großen

¹⁸) J. Glen, Iron Steel. Inst. 155, 501 [1947].

¹⁹) J. E. Foster, Pig Iron Rough Notes 100, 11 [1945], 101, 26 [1946] u. 102, 13 [1947].

²⁰) P. D. Merica, Metals Technol. 4, 5; 31 [1937].

²¹) E. C. Pigott, Iron and Steel (London) 20, 43, 93, 133, 181 u. 307 [1947].

²²a) E. K. Smith, Metal Progr. ss 35, 563 [1938].

²²b) C. O. Burgess u. R. W. Bishop, Trans. Am. Soc. Metals 33, 455 [1945].

²³) W. M. Albrecht, M. tals and Alloys 22, 1631 [1945].

²⁴) D. E. Larson, Trans. Am. r. Inst. Chem. Engrs. 38, 23 [1942].

²⁵) M. Darrin, Corrosion and Metal Protect 4, 3, 8 [1947].

²⁶) D. W. Haering, Ind. Engng. Chem., Ind. Edt. 33, 1360 [1941].

²⁷) G. B. Hatch u. O. Rice, Ind. Engrg. Chem., Ind. Edt. 32, 1572 [1940].

²⁸) R. Franks, W. O. Binder u. C. R. Bishop, Trans. Am. r. Soc. Metals 29, 35 [1941].

Forschungsprogramm systematisch in Angriff genommen worden. Kurz vor dem Kriege begannen sich in der chemischen Industrie Stahlsorten mit Niob-Zusatz einzuführen. Neben Niob ist Mo als Stabilisator sehr beliebt, doch werden neuerdings Mo-Gehalte über 2% vermieden, weil höhere Anteile offenbar die austenitische Struktur in unerwünschtem Sinne beeinflussen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der modernen Stähle liegt heute etwa bei maximal 0,07% C, 17,5 bis 19% Cr, 13 bis 14% Ni, 2 bis 2,5% Mo, 1,5% Mn, höchstens 0,75% Si und 0,5 bis 0,9% Nb. Der neue 25-12-Cb-Stahl (Cb = Columbium, amer. Benennung für Niob), der für besonders starke Beanspruchung in korrodierenden Substanzen gedacht ist, weicht von dieser Norm ab, er enthält 22,0% Cr, 12% Ni, 1,25 bis 2,5% Mn, 0,75% Si, 0,07% C und bis zu 1% Nb. Aus dem alten 18-8-Typ ist neuerdings der Stainless-W-Typ durch Zugabe von 0,7% Ti und 0,2% Al zu 17% Cr und 7% Ni enthaltendem Stahl entwickelt worden. Dieser Typ wird durch Alterung härter. Man nimmt an, daß dieser Effekt mit einer Ausfällungsreaktion und der Umwandlung von Austenit in Ferrit zusammenhängt. Nach A. L. Kaye u. Mitarbb.³⁸⁾ läßt sich bei vielen Stahlsorten Lochkorrosion durch Einführung von etwa 0,1% Silber sicher verhüten. Weitere Versuche, die Resistenz rostfreier Stähle zu verbessern, bestehen in der Legierungszugabe von 0,1 bis 0,5% Bi, 0,1 bis 1,5% Sb und vereinzelt von kleinen Mengen Schwefel oder Tellur. Der Einfluß von Stickstoff auf die Eigenschaften von Stählen ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Der Stickstoff-Gehalt regelt weitgehend die Umwandlungen von austenitischer in ferritische Phase und die Gamma-Alpha-Umwandlung. Die Auswertung dieser Erkenntnisse für die Praxis ist noch nicht abgeschlossen, verspricht jedoch manche Neuerung, da ferritische Legierungen im Vergleich zu austenitischen eine höhere Korrosionsresistenz zeigen, härter und dauerhafter sind und eine größere magnetische Permeabilität besitzen. Einen Überblick über Einzelprobleme dieser interessanten Fragen geben M. H. Brown und W. B. Delong³⁹⁾.

Nickel und Nickel-Legierungen

Ein zusammenfassender Aufsatz über dieses Gebiet stammt von W. Z. Friend⁴⁰⁾, der auch viele Literaturstellen amerikanischer und englischer Arbeiten nachweist. In den Vereinigten Staaten sind heute die in Tabelle 3 aufgeführten Nickelsorten und -legierungen von werkstofftechnischer Bedeutung für die chemische Industrie.

keit einiger seit Jahren stark beanspruchter Anlagen ist sehr gut, und im Falle der Verwendung von Hastelloy B tritt sogar mit der Zeit eine Verhärtung und Verbesserung anderer Eigenschaften bei hohen Temperaturen ein. Inconel X, dessen Härte durch Legierungszusätze von Ti und Al erreicht wurde, entwickelt nach einer Hitze-Behandlung erst bei 800° C die besten mechanischen Eigenschaften. Bis zu dieser Temperatur ist die Resistenz gegen O₂ ausgezeichnet, über das Verhalten bei höheren Temperaturen liegen noch keine genauen Angaben vor, doch werden einzelne Werkstücke mit Erfolg bei 970° C benutzt. Die in England entwickelten Nimonic-Legierungen mit durchschnittlicher Zusammensetzung 80% Ni und 20% Cr neben Spuren anderer Metalle, werden jetzt auch in Amerika produziert und vor allem für Verbrennungskammern von Gasreaktionen benutzt.

Für Temperaturen in der Größe von 1100° C werden in der chemischen Industrie Nickel-Kobalt-Legierungen bevorzugt. Ihre mechanischen Eigenschaften sind gut, der Widerstand gegen Oxydation schwankt je nach den vorliegenden Bedingungen, wird aber im allgemeinen als befriedigend bezeichnet. Die wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind Vitalium mit einer Zusammensetzung von 64% Co, 2% Ni, 27% Cr, 5% Mo, 2% Fe, 0,25% Si, 0,30% Mn und 0,40% C; sowie Stellit 21, dessen Zusammensetzung nicht veröffentlicht ist.

Gute Fortschritte konnten bei Ni-Legierungen gemacht werden, die als elektrische Widerstände benutzt werden. Sowohl die alten 60-Ni/20-Cr-, wie auch die 60-Ni/15-Cr/25-Fe-Sorten konnten nach den Patenten von J. M. Lohr⁴¹⁾ und L. Pfeil⁴²⁾ durch Ca- und Zr-Zusätze so verbessert werden, daß ihre Lebensdauer auf das Zehnfache anstieg. Ähnliche Effekte erzielt man auch, wenn man Legierungen dieses Typs an der Außenseite mit Schichten von Salzen des Ca, Zr oder Th und an der Innenseite mit Schichten der seltenen Erdmetalle überzieht. Der Typ B der Z-Nickel-Legierungen ist wegen seiner extrem guten elektrischen und Wärme-Leitfähigkeit und wegen guter Magnetisierbarkeit erwähnenswert.

L-Nickel, das einen Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,02% hat, ist ein hervorragender Werkstoff für die Alkali- und Soda-Industrie, weil es bei Temperaturen zwischen 300 und 600° C korrosionsfest gegen geschmolzene Salze ist; seine Härte ist allerdings geringer als die anderer Ni-Legierungen. Die Legierungen

Tabelle 3
Chemische Zusammensetzung von Nickel-Legierungen

Material	Ni, %	Cu, %	Fe, %	Cr, %	Mo, %	Si, %	Mn, %	C, %	And. re %.
A Nickel	99,4	0,10	0,15	0,05	0,20	0,1
L Nickel	99,5	0,02	0,05	0,15	0,20	0,02
Z Nickel	93,5
Z Nickel Type B	98
Monel	67	30	1,4	0,10	1	0,15
K Monel	66	29	0,90	0,50	0,85	0,15	Al 2,75
R Monel	67	30	1,7	0,05	1,1	0,10
KR Monel	66	29	0,90	0,50	0,85	0,30	Al 2,75
H Monel	63	31	2	3	0,5	0,10
S Monel	63	30	2	4	0,75	0,10
Inconel	78,5	0,20	6,5	14	...	0,25	0,25	0,08
Inconel B	72	0,50	9,5	16-18	...	0,50	1	0,15
Inconel X	73	0,20	7	15	...	0,40	0,50	0,04	Al 0,70; Nb 1; Ti 2,5
Hastelloy A	53	...	22	...	22	1	2
Hastelloy B	60	...	6	...	32	1	1
Hastelloy C	51	...	6	17	19	1	1	...	W 5
Hastelloy D	85	3	...	21	5	10	1	...	Al 1
Illiun	60	3	8	...	32	1	1	0,15	W 1
Chlorimet 2	63	...	3	21	18	1	1	0,07
Chlorimet 3	60	...	3	18	18	1	1	0,07
Chrom-Nickel	80	20
Chrom-Nickel-Eisen	60	...	Rest	15

Die Forschung richtete sich in Amerika besonders auf die Verbesserung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften und auf die Verbesserung der Resistenz gegen Oxydation bei höheren Temperaturen. Die überragenden neuen Nickel-Legierungen dieser Art sind Hastelloy B, Inconel X und Inconel B, die für Hochtemperatur-Anlagen, Turbinen und Verbrennungskammern ein hervorragendes Baumaterial darstellen. Diese Werkstoffe stehen bereits in ausreichendem Maße zur Verfügung, die Korrosionsbeständig-

der Chlorimet-Gruppe sind infolge ihres hohen Mo-Gehaltes besonders hart (bis über 500 Brinell-Grade) und sind bis zu Temperaturen von 1100° C gebrauchsfähig. Sie werden überall dort verwendet, wo der Werkstoff extrem starken chemischen Einflüssen ausgesetzt ist, wie in der Schwefelsäure- und Chlor-Industrie. Unter den Nickel-Eisen-Legierungen nehmen die sog. Ni-Span-Typen die wichtigste Stelle ein. Es handelt sich hierbei um hochwertiges Material für den Bau physikalischer Instrumente mit sehr

³⁸⁾ A. L. Kaye, R. S. Williams, J. Wulff, U.S.-Patent 2267866 [1941].

³⁹⁾ W. Z. Friend, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 1228/34 [1947].

⁴⁰⁾ J. M. Lohr, U.S.-Patents 2019686/7/8 [1935].

⁴¹⁾ L. B. Pfeil, U.S.-Patent 2400255 [1946] u. engl. Patent 574088 [1946].

großer Härte und Dauerfestigkeit und extrem kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die chemische Zusammensetzung einiger Typen enthält die Tabelle 4, bei der die Fe-Gehalte (Rest bis 100%) nicht mitaufgeführt sind.

werden vereinzelt Legierungen des Bleis mit Antimon, Tellur, Zinn oder Silber benutzt. Insbesondere sind Bleilegierungen mit etwa 6% Sb-Zusatz für Schwefelsäurefabriken ein unentbehrlicher Werkstoff geworden. E. Mantius⁴⁷⁾ teilt mit, daß solche Legie-

Tabelle 4
Chemische Zusammensetzung von Ni-Span-Legierungen
Fe-G. hält nicht ang. führt.

Legierung	Ni, %	Ti, %	Cr, %	C (max) %	Mn, %	Si, %	Al, %	P (max.) %	S (max.) %
Ni-Span Lo 42	40,5—42,5	2,2—2,6	0,06	0,3—0,6	0,3—0,8	0,4—0,8	0,04	0,04
Ni-Span Lo 45	44,5—46,5	2,2—2,6	0,06	0,3—0,6	0,3—0,8	0,4—0,8	0,04	0,04
Ni-Span Lo 52	51,0—53,0	2,2—2,6	0,06	0,3—0,6	0,3—0,8	0,4—0,8	0,04	0,04
Ni-Span Hi	28,0—30,0	2,2—2,6	8,0—9,0	0,06	0,3—0,6	0,3—0,8	0,4—0,8	0,04	0,04
Ni-Span C	41,0—43,0	2,2—2,6	5,1—5,7	0,06	0,3—0,6	0,3—0,8	0,4—0,8	0,04	0,04

Eine Spezialanwendung für Ni-Span-Lo-Legierungen ist die Verwendung als Bimetall-Streifen in Thermostaten. Ni-Span-Hi ist besonders hart und unempfindlich gegen thermische und mechanische Belastung.

Abarten der Eisen-Nickel-Legierungen, die für die Elektroindustrie Bedeutung haben, zeigen Ni-Gehalte zwischen 48 und 80%. Sie zeigen einen hohen Grad an magnetischer Permeabilität und werden deshalb vor allem als Transformatorenkerne verwendet. Kürzlich haben O. L. Boothby und R. M. Bozorth⁴²⁾ eine neue Legierung dieses Types angekündigt, die sie Supermalloy nennen. Sie enthält 79% Ni, 15% Fe und 5% Mo und soll eine Anfangs-Permeabilität von 100000 haben, die auf ein Maximum von 800000 ansteigen soll.

Alle Nickel-Legierungen können nach den üblichen Verfahren zusammengeschweißt werden. D. H. Fleming⁴³⁾ hat vor kurzem eine neue Methode angegeben, die es gestattet, mit Hilfe einer aus Sauerstoff und sehr fein verteiltem Metallpulver (das vorwiegend aus Eisen besteht) entwickelten Flamme die meisten Ni-Legierungen zu „schneiden“.

Nickel-Plattierung als Korrosionsschutz für viele Metalle ist weiterhin sehr verbreitet, als Dicke der Nickel-Schichten werden 0,075 bis 0,25 mm angegeben. Die Pulvermetallurgie des Nickels ist in Amerika in den Vordergrund getreten, so hergestelltes Sinter-Nickel hoher Reinheit hat für die Hochvakuum-Technik fast dieselbe Bedeutung wie das vakuumgeschmolzene. Gesinterte Nickel-Legierungen werden zu Filtern und Diaphragmen verarbeitet, eine Entwicklung, die sich auch in Deutschland schon vor dem Kriege angekündigt hatte⁴⁴⁾.

Blei, Zink, Zinn

Die werkstofftechnische Entwicklung dieser drei Metalle und ihrer Legierungen behandelt G. O. Hiers in einem Aufsatz⁴⁵⁾; Wormser⁴⁶⁾ beschreibt die Anwendung von Blei in der chemischen Industrie. Für die Zersetzung von Carbonaten zur Abtrennung des Kohlenstoff-Isotops 13 werden Bleigefäße benutzt. Für den im Kriege in großem Maßstab verwirklichten Thermofor-Prozeß braucht die Vacuum Socony Oil Company täglich beträchtliche Mengen an Blei-Katalysator-Kugeln. Für Herstellung und Lagerung von Alaun sind Bleigefäße, die oft durch Steine ausgekleidet werden, am geeigneten. Hierbei sind auch oft Bleiüberzüge über anderes Gefäßmaterial vorgeschlagen worden. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß die ursprünglich verwendete Schichtdicke von 6 mm bei Arbeitstemperaturen von 115 bis 130° C ungenügend ist und daß sie nach 8—10 Monaten korrodiert; als Mindestschichtdicke wird daher heute 9,5 mm angegeben. Blei als Werkstoff in der Schwefelsäure- und Erdölindustrie hat weiterhin erhebliche Bedeutung. Bei der Konzentrierung von Schwefelsäure im Vakuum

werden vereinzelt Legierungen des Bleis mit Antimon, Tellur, Zinn oder Silber benutzt. Insbesondere sind Bleilegierungen mit etwa 6% Sb-Zusatz für Schwefelsäurefabriken ein unentbehrlicher Werkstoff geworden. E. Mantius⁴⁷⁾ teilt mit, daß solche Legierungen auch nach 5 Jahren bei der Fabrikation von 92—93%iger Schwefelsäure noch brauchbar sind. Reaktionsgefäß zur Herstellung von Kaliummetabisulfat werden heute mit Blei verkleidet, dadurch ist hier das lästige Korrosionsproblem befriedigend gelöst. Weitere Empfehlungen von Blei und seinen Legierungen als Werkstoff enthält die neuere amerikanische Literatur für Kupfersulfat, Talg, Fette und Nahrungsmittel. Für Akkumulatoren sind Bleiplatten mit Sb und Ag-Legierungszusätzen entwickelt worden, die größere Resistenz als die bisherigen zeigen, wie A. B. Boese in einer Patentschrift mitteilt⁴⁸⁾. Blei hat schließlich auch eine gewisse Bedeutung als Lagermetall behalten können, weil es gelungen ist, seine Härte und Dauerfestigkeit durch Legierungszusätze von Zinn zu verbessern (1 bis 10% Sn). Für Spezialzwecke der Feinmechanik sind derartige Stücke aus Bleilegierungen oft durch sehr dünne Silberbeläge vor Korrosion geschützt worden. Eine interessante Anwendung hat hier Indium gefunden, es wirkt bereits in Schutzschichten von nur 0,0002 bis 0,0003 mm Stärke verzögernd auf Korrosionsreaktionen.

Zinn hat seine große Bedeutung für die Lebensmittelindustrie behalten können. Während des Krieges bestand ein starker Mangel an Zinn in USA, so daß das reine Metall zunächst zurücktrat, bald folgten jedoch verzinnnte Metalle oder neu entwickelte Zinn-Legierungen. Elektrolytische Verzinnung zu einer Dicke von nur 0,001 mm soll eine ausgezeichnete Grundlage für Schutzfarbenanstriche sein. Ähnliche Verwendung findet Zinn in Einzelfällen in Form dünner Schichten als Trägermetall für Zink, Cadmium und Nickel. Eine in England herausgebrachte neue Zinn-Legierung mit 92% Sn und 8% Zn hat Bedeutung für die Nahrungsmittelindustrie, besonders bei der Verarbeitung von Milch, und beginnt hier allmählich Aluminium und Zink zu verdrängen. Die auf Grund der Zinn-Knappheit in den USA entwickelten Weich-Lote mit durchschnittlich 97% Pb neben 2,3% Ag zeigten zunächst erhebliche Mängel bei der Benutzung als Verbindungsметall bei Lötarbeiten. Reduktion des Ag-Gehaltes auf 1,5% und Zusatz von 1% Sn ergaben dann später gute Ergebnisse, so daß die Zinn-Lücke auf diesem Sektor weniger in Erscheinung trat. Interessant sind die Versuche, Sn-Pulver in Verbindung mit Kunststoffen aus Pistolen zu dünnen, vor Korrosion schützenden Schichten auf Werkstoffe zu spritzen, was gute Ergebnisse gezeigt haben soll.

Zink hat immer mehr Bedeutung als Schutzmetall gegen Korrosion für andere Metalle erhalten. Allein 1945 wurden in Amerika 330000 t Zink zu diesem Zweck in Galvanisierungsprozessen verarbeitet. Die Dicke der aufgetragenen Schichten ist auch hier immer stärker verringert worden und beträgt heute teilweise nur noch wenige Zehntelmillimeter. Ähnlich wie Zinn versucht man auch Zink durch Spritzverfahren als dünne Schutzschichten auf Metalle aufzutragen. Für diese Methode interessiert sich die amerikanische Marine, weil Schichtdicken von 0,04 cm ausreichen, um Eisen und Stahlbleche vor Korrosion durch Seewasser zu schützen.

Eintrag 14. Febr. 1948. [B 51]

⁴²⁾ O. L. Boothby u. R. M. Bozorth, Bull. Amer. Phys. Soc., 22, 1: 18/19 [1947].

⁴³⁾ D. H. Fleming, Materials and Methods 25, 2: 73/76 [1947].

⁴⁴⁾ L. Schlecht u. G. Tregeser, Metallwirtschaft 19, 4: 66 [1940].

⁴⁵⁾ G. O. Hiers, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 1224/28 [1947].

⁴⁶⁾ F. E. Wormser, Metal Progress 43, 223, 262 u. 268 [1943].

⁴⁷⁾ E. Mantius, Steel 106, 10: 69/70 u. 82 [1940].

⁴⁸⁾ A. B. Boese, U.S.-Patent 2233072 [1941].