

## Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet II\*

Von LUIGI PIATTI und ROLF GRAUER

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Die Entwicklung der *chemischen Industrie* verläuft rascher als die der anderen Zweige technischen Schaffens. Während in den vergangenen Jahren die gesamte industrielle Produktion einen jährlichen Zuwachs von rund 5% aufwies, betrug er für den gleichen Zeitraum für die chemische Industrie Westeuropas über 8%. Die meisten westlichen Industrieländer haben im Vergleich zur Vorkriegszeit ihre chemische Erzeugung um 250 bis 350% erhöht, die Sowjetunion sogar um 700%. Die Zunahme der Produktivität in der chemischen Industrie zeigt sich als Realität darin, daß das Preisniveau der chemischen Produkte stets weniger stark ansteigt als dasjenige der anderen Industrieerzeugnisse. Beispielsweise hat der Preisindex der chemischen Produkte in der deutschen Bundesrepublik im Jahre 1954 gegenüber 1953 sogar um mehr als 1% abgenommen.

Für die gesamte Entwicklung der chemischen Industrie ist aber die genaue Kenntnis der Eigenschaften und die zweckmäßige Auswahl von *Werkstoffen* von ausschlaggebender Bedeutung. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang der Hinweis, daß sich die Technik gegenwärtig in einem Abschnitt der besonderen Entwicklung der Werkstoffe befindet<sup>1</sup>. Neue Materialien werden geschaffen und schon lange bekannte Werkstoffe gründlich studiert, um durch ihre Verbesserung neue Anwendungsgebiete zu erschließen sowie für schon bisher bekannte Zwecke eine bessere Haltbarkeit und damit eine längere Lebensdauer zu erzielen. Nur so können alle Möglichkeiten ausgenutzt werden, die im Laboratorium entwickelten Verfahren großtechnisch in dauerhaften und wirtschaftlich arbeitenden Einrichtungen durchzuführen. Bemerkenswert ist dabei auch das Streben nach einer Umstellung auf kontinuierlich arbeitende Verfahren, die eine wirtschaftlichere Erzeugung als in den absatzweise produzierenden Einrichtungen gestatten. Ganz allgemein verläuft der Fortschritt im chemischen Apparatebau in Richtung noch höherer Drucke und noch höherer Temperaturen. Aber auch sehr tiefe Arbeitstemperaturen wendet man neuerdings in der chemischen Technik an. So wird beispielsweise in der eben in Betrieb genommenen Anlage der Farbwerke Höchst zur Produktion von jährlich etwa sechs Tonnen schwerem Wasser bei rund 21°K gearbeitet. Diese Firma ist damit das erste deutsche Chemieunternehmen, das großtechnisch mit derart tiefen Temperaturen fabriziert<sup>2</sup>.

\* I vgl. *Chimia* 7 (1953) 3.

<sup>1</sup> A. W. DAVISON, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 141.

<sup>2</sup> *Chem.-Ztg.* 81 (1957) 547.

Vor einigen Jahren wurde in dieser Zeitschrift ein Bericht über die Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet gegeben<sup>3</sup>. Es wurde damals bewußt darauf verzichtet, einen *erschöpfenden* Überblick über die zahlreichen einschlägigen Veröffentlichungen zu geben. Der Zweck dieser Übersicht sollte vielmehr sein, «die *Tendenzen* zu zeigen, die sich auf dem Gebiete der Werkstofftechnik bemerkbar machen, Hinweise auf mehr in Gebrauch kommende Materialien zu geben, über deren Vor- und Nachteile zu berichten und über die Richtungen zu sprechen, in denen die Korrosionsforschung geht».

Diese Absicht liegt auch dem vorliegenden Bericht zugrunde. Die eingehaltene Anordnung entspricht dabei derjenigen des in der Zwischenzeit erschienenen Buches *Werkstoffe der chemischen Technik*<sup>4</sup>.

### Stähle

Wie allgemein in der Technik, ist auch in der chemischen Industrie Stahl der meistgebrauchte Werkstoff. Die Bezeichnung Stahl ist dabei aber ein Sammelbegriff für unlegierte, niedriglegierte und hochlegierte Stähle. Da fast 20 Elemente als Legierungskomponenten dienen, ist es begreiflich, daß z. B. die Stahl-Eisen-Liste (SEL) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute heute rund 550 verschiedene Qualitäten enthält. Allerdings ist davon ein Großteil in der chemischen Technik nur in beschränktem Maße anwendbar. Insbesondere wertvoll sind aber für den chemischen Apparatebau die *Sonderstähle*.

*Hochdruckstähle* werden in der chemischen Technik zunehmend benötigt. Dazu gehören vornehmlich solche Stähle, die gegenüber Druckwasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxyd und Schwefelwasserstoff beständig sind. Vielfach wird auch verlangt, daß *druckwasserstoffbeständige Stähle* hohe Warmfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Über diese Werkstoffe wurde von I. CLASS<sup>5</sup> eingehend berichtet. Es sind dabei die entsprechenden niedriglegierten und die hochlegierten Stähle zu unterscheiden. Die niedriglegierten enthalten heute meist nur etwa 2,5% Chrom gegenüber früher 3%. Wichtig sind auch Stähle für Bauteile, die durch pulsierenden Innendruck beansprucht werden. Dafür kommt es meist weniger auf eine bestimmte Stahlzusammensetzung als auf eine besondere, fehlerfreie Güte an. Eine Übersicht über diese Arten korrosionsbeständiger Son-

<sup>3</sup> L. PIATTI, *Chimia* 7 (1953) 3.

<sup>4</sup> L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955.

<sup>5</sup> I. CLASS, *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 372.

derstähle findet sich in dem Buch *Werkstoffe der chemischen Technik*<sup>6</sup>.

Für solche Beanspruchungen ist allerdings nicht nur das Verhalten der Stähle an sich von Bedeutung, sondern vielmehr auch die Bauart derartiger Apparate. Gewinkelte Hochdruckbehälter nach dem SCHIERENBECK-Wickelverfahren der BASF oder Mehrlagenbehälter erlauben zweckmäßige Lösungen des Baues von Hochdruckkörpern für Arbeitsdrucke bis zu etwa 500 atü<sup>7</sup>. Stähle mit 13 bzw. 17% Chrom und 0 bis 2% Nickel können insbesondere dann bei hohen Temperaturen verwendet werden, wenn durch Zusatz von Vanadin und Molybdän ihre Warmfestigkeit wesentlich erhöht wird<sup>5</sup>. Wärmebehandlungen solcher Stähle können allerdings die Korrosionsbeständigkeit beeinflussen<sup>8</sup>. Das metastabil-passive und das stabil-passive Verhalten von Eisen-Chrom-Legierungen sind, zusammen mit deren Aktivierungspotentialen, für die Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure von Bedeutung<sup>9</sup>.

Schon ein sehr geringer Gehalt an Bor kann die Eigenschaften von Stählen erheblich verändern. So lassen sich damit auch wesentliche Anteile an Legierungselementen einsparen. Durch 0,0012% Bor können 1,33% Nickel, 0,13% Chrom und 0,04% Molybdän ersetzt werden. Über solche *Borstähle* wurde in dieser Zeitschrift kurz zusammenfassend berichtet<sup>10</sup>.

Ähnlich wie Bor verbessert der Zusatz seltener Erden zu niedriglegierten Stählen die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit; überdies, und im Gegensatz zu Bor, auch die Warmverarbeitbarkeit<sup>11</sup>.

Für warmgeformte Teile können praktisch alle Stähle auch als *Gußlegierungen* verwendet werden. Stahlguß mit einer Festigkeit von 65 kg/mm<sup>2</sup> kann ohne weiteres in Wettbewerb mit geschmiedetem Stahl treten<sup>12</sup>. Von den Gußlegierungen auf Chrom-Nickel- und Chrom-Molybdän-Basis widersteht ein Stahl mit (%) 28 Cr, 2,2 Mo und 0,4 C mit oder ohne Nickel (4,5%) dem Angriff durch schweflige Säure und Sulfidlauge<sup>13</sup>. Gußlegierungen mit höherem Kohlenstoffgehalt eignen sich jedoch nicht für diesen Verwendungszweck, da mit steigendem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht wird<sup>14</sup>. Stahlguß wird auch in der Hochdrucktechnik u. a. für Autoklaven aus Chrom-Molybdän-Stahl für Drucke von 150 bzw. 200 atü gebraucht, die bei Temperaturen bis 320°C arbeiten<sup>7</sup>.

Die Wasserstoffkorrosion von Stählen wird in saurer Umgebung und in Gegenwart von Cyaniden beschleunigt<sup>15</sup>.

In diesem Zusammenhang sei auf das Studium der *Rißvorgänge* im Metallgitter hingewiesen. Es wurden dazu anhand der Literatur die unter Dauerbeanspruchung zur Rißbildung führenden Umstände erörtert und eine Theorie des Weiterlaufens von Gitterstörungen bis zum Entstehen eines Risses aufgestellt<sup>16</sup>.

Ein druckwasserstoffbeständiger Stahl muß mehr als 9% Chrom enthalten, um gegenüber Gemischen von *Schwefelwasserstoff* und Wasserstoff genügend widerstandsfähig zu sein<sup>5</sup>. Bei der gleichen Einwirkung haben sich eine Verzinkung<sup>5</sup> und ein Überzug von Aluminium als günstig erwiesen<sup>17</sup>. Der Angriff von Schwefelwasserstoff kann auch durch Salze aliphatischer Amine schwacher organischer Säuren mit 8 bis 10 C-Atomen inhibiert werden<sup>18</sup>.

Zusammenfassend berichtet wurde auch über das Verhalten von Stählen gegenüber *Fluorwasserstoff* und Flußsäure<sup>19</sup> sowie über *chlorbeständige Eisenlegierungen*<sup>20</sup>.

### Nichtrostende säurebeständige Stähle

Neben den schon lange bekannten austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen<sup>21</sup> wurden in neuerer Zeit *nichtrostende Mangan-Edelstähle* eingeführt<sup>22</sup>. Solche Stahlsorten mit 16 bis 19% Cr, 3,5 bis 6% Ni und 5,5 bis 10% Mn besitzen in Blechform fast die gleichen Eigenschaften wie die 18/8-Chrom-Nickel-Stähle. Der Ordnung halber sei im übrigen darauf hingewiesen, daß heute üblicherweise solche Stähle stets etwa 10% Nickel enthalten, da ein Gehalt von nur 8% dieser Legierungskomponente einen Werkstoff ergibt, der zu nahe an der Grenze des austenitischen Gebietes liegt.

Die Chrom-Nickel-Mangan-Stähle sind nahezu ebenso korrosions- und verzunderungsbeständig wie die «18/8»-Stähle, und ihre Kriecheigenschaften sind sogar noch besser. Die Bearbeitung der Manganstähle kann nach den gleichen Arbeitsweisen und mit denselben Werkzeugen erfolgen, wie dies bei den austenitischen Chrom-Nickel-Stählen der Fall ist. Die nichtrostenden Mangan-Edelstähle haben den Vorteil, daß in ihnen ein beträchtlicher Anteil des schwieriger beschaffbaren Nickels durch Mangan ersetzt ist. Man ist deshalb so weit gegangen, 16% Mangan, 16% Chrom und nur 1% Nickel als Legierungskomponenten zu verwenden<sup>23</sup>. Die Stabilisierung des Austenits wird durch das Mangan bewirkt.

Es wurde auch vorgeschlagen, solche hochlegierte Mangan-Stähle mit 12 bis etwa 30%, vorzugsweise 15 bis 20% Mangan, bei C-Gehalten von etwa 0,1 bis 0,5%, die etwa 10% Chrom enthalten, als Werkstoffe

<sup>6</sup> L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 261.

<sup>7</sup> A. F. MAIER, *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 387.

<sup>8</sup> E. A. OLDFIELD und G. B. GRAVES, *Metal Treatment Drop Forging* 23 (1956) 129, 211.

<sup>9</sup> H. J. ROCHA und G. LENNARZ, *Arch. Eisenhüttenwes.* 26 (1955) 117.

<sup>10</sup> R. BRÜHLMANN und L. PIATTI, *Chimia* 11 (1957) 205.

<sup>11</sup> H. L. SHAW, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2084.

<sup>12</sup> H. JURETZEK, A. KRISCH und W. TROMMER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 24 (1953) 69.

<sup>13</sup> F. PÖLZGUTER, *Werkstoffe u. Korrosion* 6 (1955) 375.

<sup>14</sup> A. WITTICH, *Zellstoff u. Papier* 4 (1955) 248.

<sup>15</sup> B. G. WILLIAMS, *Petroleum* 19 (1956) 237, 250, 320.

<sup>16</sup> N. F. MOTT, *J. Iron Steel Inst.* 183 (1957) 233.

<sup>17</sup> F. J. BRUNS, *Corrosion* 13 (1957) H. 1, S. 27 t.

<sup>18</sup> L. W. JONES und J. P. BARRETT, *Corrosion* 11 (1955) H. 5, S. 35.

<sup>19</sup> E. LINGNAU, *Werkstoffe u. Korrosion* 8 (1957) 216.

<sup>20</sup> B. KINUKAWA, *Jap. Pat.* 959 (9. März 1953).

<sup>21</sup> L. PIATTI, *Nichtrostende Stähle*, in *Chimia* 5 (1951) 221.

<sup>22</sup> R. E. PARET, *Metal Progr.* 69 (1956) 6, S. 68.

<sup>23</sup> R. L. HATSCHKEK, *Iron Age* 171 (1953) Nr. 11, S. 135.

für Bauteile zu verwenden, die mit *heißem Kohlenmonoxyd* in Berührung kommen<sup>23a</sup>.

Bezüglich der üblichen «18/8»-Stähle wurde darauf hingewiesen<sup>24</sup>, daß ihre Bearbeitbarkeit vom Ferritgehalt abhängt, da ein heterogener Aufbau das Verformen erschwert. Eine geringe Erhöhung des Nickelgehaltes verbessert wesentlich die Warmverarbeitbarkeit. Bei verzögerter Abkühlung nach dem Walzen oder Schweißen sowie bei dem Verweilen im Temperaturbereich zwischen 550 und 950 °C wandelt sich Ferrit in die spröde Sigmaphase<sup>25</sup> um. Stähle mit 18% Chrom und 9% Nickel neigen unter normalen Verarbeitungsbedingungen nicht zur Ferritausscheidung. Bei stabilisierten Stählen dagegen begünstigt ein Überschuß von Titan oder Tantal/Niob die Ferritbildung. Da Molybdän als Alphabildner wirkt, kann die Ferritbildung bis zu hohen Erhitzungstemperaturen nur durch Erniedrigung des Chromgehaltes sowie Erhöhung des Nickelgehaltes und die damit verbundene Stabilisierung der Gammaphase verhindert werden.

Um die den Werkstoff sehr gefährdende *interkristalline Korrosion*<sup>26</sup> zu verhüten, bestehen für die Erzeugung solcher ohne thermische Nachbehandlung schweißbarer Stähle zwei Möglichkeiten: der Zusatz von Stabilisatoren wie Titan oder Tantal/Niob bzw. die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes auf max. 0,06%. Diese beiden Gruppen austenitischer Stähle werden wohl an sich als gleichwertig betrachtet<sup>27</sup>, doch ist das Schweißen von Blechen größerer Dicke als etwa 5 mm nur mit stabilisiertem und nicht mit niedriggekohltem Material zu empfehlen. Daß dagegen sehr tiefgekohlte austenitische Stähle mit etwa 0,02% C gegenüber der Einwirkung rauchender Salpetersäure günstiger sind, zeigt das Auftreten von Messerschnittkorrosion in stabilisiertem Material. Unter diesen Bedingungen werden solche Stähle entstabilisiert, und durch Ausscheidung von Chromcarbiden erfolgt ein tiefgehender Angriff<sup>28</sup>.

Für die Prüfung solcher Stähle auf Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion bestehen verschiedene Verfahren, wie der HUEY-Test mit Salpetersäure, die Schnellprüfung in Flußsäure-Salpetersäure und die STRAUSS-HATFIELD-Prüfung im Kupfersulfat-Schwefelsäure-Gemisch. Die Problematik aller Prüfverfahren auf interkristalline Korrosion besteht aber darin, daß aus Gründen der Prüftechnik die vielfältigen Beanspruchungen im Betrieb durch einen möglichst rasch durchzuführenden Versuch nachgeahmt werden sollen. Die vielen vorgeschlagenen Prüfbedingungen stimmen dabei sowohl hinsichtlich der Temperaturbeanspruchung als auch

der chemischen Anforderungen vielfach nicht mit denen des Betriebes überein. Über den Einfluß der Arbeitsbedingungen beim Schweißen solcher Materialien sowie über Erfahrungen mit den erwähnten drei Prüfmethoden berichtet H. ZITTER<sup>29</sup>.

### Gußeisen

Wegen der relativ geringen Herstellungskosten und seiner Beständigkeit gegen viele korrodierende Stoffe wird Gußeisen in der chemischen Industrie immer noch sehr häufig angewendet.

Das übliche Produkt ist jedoch ein typisch spröder Werkstoff mit sehr kleiner Dehnung und so geringer Verformungsfähigkeit, daß er schon bei verhältnismäßig niedriger Zugbeanspruchung bricht. Deswegen hat sich auch in der chemischen Technik vielfach das Nodular-Gußeisen eingeführt, der *Sphäroguß*, der auch als duktiles Gußeisen erzeugbar ist<sup>30</sup>. Der beträchtliche Unterschied in der Verformungsfähigkeit zwischen Sphäroguß und dem normalen Gußeisen liegt darin, daß der Graphit im Gefüge nicht in Form von Blättchen, sondern von Kugeln vorhanden ist. Sphäroguß mit *ferritischem* Gefüge ist formveränderlich, duktil, und weist eine erhebliche Dehnung auf; er besitzt also *Stahlcharakter*. Sphäroguß tritt mehr und mehr an die Stelle von Bronze. Durch Härten dieses Werkstoffes kann eine Brinellhärte von 550 bis 600 erreicht werden. Seine Zeitstandfestigkeit kann mit der von Stahl verglichen werden<sup>31</sup>. Kupfer als Verunreinigung vermindert die Zugfestigkeit, während Silicium keinen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat. Trotz einer Anzahl von Theorien ist die Ausbildung von Kugelgraphit noch nicht völlig klar. Weitere Arbeiten darüber wurden veröffentlicht<sup>32</sup>.

*Grauguß*, also Gußeisen mit lamellarem Graphit, wird entsprechend der Zugfestigkeit genormter Prüfstäbe in Klassen eingeteilt. So bedeutet z. B. GG 15 Grauguß mit einer minimalen Zugfestigkeit von 15 kg/mm<sup>2</sup><sup>33</sup>. Grauguß der Güteklassen GG 12 bis GG 30 ist insbesondere gegen konzentrierte Mischsäure beständig. Wegen seines guten Verhaltens bei direkter Befuerung ist Gußeisen für Rührer sowie Reaktionsböden in Etagenöfen geeignet und ebenso für Schmelzkessel für Ätznatron<sup>34</sup>. In einem bestimmten Fall konnte die Ribbildung an einem solchen Ätznatronkessel aus Grauguß durch eine gerichtete Ausscheidung von Sekundärgraphit erklärt werden<sup>35</sup>.

Die Korrosionsbeständigkeit des bekannten *Siliciumgusses* scheint auf der Bildung einer Fe<sub>3</sub>Si-Verbindung

<sup>23a</sup> D. B. Pat. 963 782, Phoenix-Rheinrohr AG, Vereinigte Hütten- und Röhrenwerke, Düsseldorf (H. J. SCHIFFLER und E. BAERLECKEN) (16. Juni 1943; 2. Mai 1957).

<sup>24</sup> H. BUCHHOLTZ, H. KRÄCHTER und F. KRAEMER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 24 (1953) 113.

<sup>25</sup> Vgl. 4, S. 167, 277.

<sup>26</sup> Vgl. 4, S. 127.

<sup>27</sup> J. TRUB, *Techn. Rdsch.* 47 (1955) Nr. 12, S. 27.

<sup>28</sup> F. H. BACK, M. L. HOLZWORTH und M. G. FONTANA, *Res. Foundat. Ohio State University, AF-Tr-6519 T 1* (1955) 142 a.

<sup>29</sup> H. ZITTER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 28 (1957) 401; *Stahl u. Eisen* 77 (1957) 1094.

<sup>30</sup> Bezüglich Literaturangaben vgl. L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 285.

<sup>31</sup> H. L. SHAW, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2084.

<sup>32</sup> E. SCHEIL und L. HÜTTER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 24 (1953) 237.

<sup>33</sup> VSM-Norm 10691, *VSM-Normenbulletin* 6 (1957) 61.

<sup>34</sup> P. VON DER FORST, *Industrie-Anz.* 78 (1956) 1407.

<sup>35</sup> R. J. GREENE und F. G. SEFING, *Corrosion* (Houston) 11 (1955) 315.

und einer Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$  zu beruhen. Beträgt der Siliciumgehalt mehr als 14%, vermindern sich die Festigkeitseigenschaften dieses Materials. Die amerikanischen Legierungen (Duriron, Durichlor) enthalten nur 14,5% Si, während die deutschen Legierungen mit 16% Si (Antacid, Thermisilid, Siferid) auf Kosten der mechanischen Eigenschaften eine höhere Korrosionsbeständigkeit besitzen, die auch gegen Brom genügend groß ist<sup>36</sup>.

Diese Siliciumgußlegierungen sind selbst bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen gegen Schwefelsäure aller Konzentrationen und Temperaturen beständig, ebenso gegen Salpetersäure und organische Säuren. Die Verschleißfestigkeit des Siliciumgusses ermöglicht seine Verwendung für Pumpen zum Fördern saurer Schlämme oder auch von geschmolzenem Zinkchlorid und reinem Zinntetrachlorid.

Nicht beständig sind Eisen-Silicium-Legierungen gegen Flußsäure, geschmolzene Monochloressigsäure, Ammonfluorid, Ammoniumfluorsilikate, warme Eisen(III)- und Kupfer(II)-fluoridlösungen, heiße rauchende Schwefelsäure sowie Schwefeldioxyd und seine Lösungen. Über das Verhalten dieses Materials in verschiedenen korrodierenden Stoffen wurde berichtet<sup>37</sup>. Einer ausgedehnteren Verwendung dieses Werkstoffes stehen allerdings seine große Sprödigkeit und die schwierige Bearbeitbarkeit entgegen.

Das Problem, poröse Gußstücke genügend zu dichten, wurde verschiedentlich behandelt. So besteht die *Moguloid*-Imprägnation darin, Stücke – die nur Porositäten und Risse, nicht aber Löcher, Lunker oder Nester aufweisen – zunächst im Vakuum zu entlüften und zu trocknen und hierauf mit einer Dispersion kolloider Metallpulver in einer Wasserglaslösung zu imprägnieren<sup>38</sup>. Die so behandelten Werkstücke sind bis etwa 1100°C beständig und selbst bei hohen Drucken dicht.

Auch *Polyplaste* werden für diesen Zweck manchmal gebraucht. Solche Imprägnierungen sind weitgehend chemikalienbeständig, ertragen aber meist nur Temperaturen bis zu 170°C<sup>39</sup>. Nach dem *Polyplastex-Verfahren*<sup>40</sup> ist dabei gleichfalls das vorangehende Evakuieren bei einem absoluten Druck von nur einigen Torr wichtig. Hierauf wird ein mit Metallpulver vermischter Thermoplast unter etwa 7 atü in die Fehlstellen gedrückt. Die verwendete Dichtungsmasse erträgt im Betrieb höchstens 200°C, da sonst der Kunststoff zu weich wird und sich schließlich zersetzt. Behandelte Stücke sind bis etwa 10 atü dicht.

#### Aluminium und seine Legierungen

Für Aluminium und seine Legierungen werden sich in der chemischen Industrie noch weitere Verwendungs-

möglichkeiten ergeben. Zu beachten sind dabei jedoch die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, die in Tabellenform angegeben wurden<sup>41</sup>. Die Korrosionsbeständigkeit hängt davon ab, ob die Oxydhaut dieser Materialien gegen das betreffende Medium genügend widerstandsfähig ist. Insbesondere günstig sind dafür Böhmitschichten<sup>42</sup>.

*Böhmit*,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht bei der Reaktion zwischen Aluminium und Wasser von mehr als 75°C und lagert sich als Schutzschicht auf der Metalloberfläche ab. Durch kochendes destilliertes Wasser oder durch Dampf aufgebraute Böhmitschichten von 0,2 bis 1  $\mu$  Dicke können u. a. den Korrosionsangriff durch hartes Wasser verhindern<sup>43</sup>. Das Wachstum der natürlichen Oxydhaut dagegen geht, zwischen 20°C und rund 150°C, nur bis zu einer Dicke von etwa 40 bis 80 Å.

Die Rauigkeit der Oberfläche beeinflusst in hohem Maße die Korrosionsanfälligkeit. Ein gutes Glätten ergibt daher einen erhöhten Korrosionswiderstand<sup>44</sup>.

Die Warmfestigkeit von Aluminium ist gering. Im Hinblick auf die künftige Verwendung des Aluminiums bei hohen Temperaturen wurden deshalb die Kriech-eigenschaften von Aluminiumlegierungen studiert<sup>45</sup>. Dazu wurden Untersuchungsergebnisse für eine Reihe von Aluminiumlegierungen angegeben.

In neuerer Zeit wird nickelplattiertes Aluminium vermehrt angewendet. Das entfettete und mit Schwefelsäure sowie warmer Salpetersäure behandelte Metall wird dazu in eine Lösung von Natriumzinkat eingetaucht; der so erzeugte Zinküberzug wird mit Salpetersäure angeätzt und eine zweite Zinkatbehandlung abgeschlossen. Die verzinkten Oberflächen werden anschließend elektrolytisch mit einer Nickelschicht überzogen<sup>46,47</sup>. Nickelplattiertes Aluminium läßt sich im Gegensatz zu reinem Metall und seinen Legierungen sehr gut löten<sup>48</sup>. Deswegen wird nickelplattiertes Aluminium vor allem im Behälterbau angewendet.

#### Edelmetalle

Von den Edelmetallen wird insbesondere *Silber* im chemischen Apparatebau vielfach angewendet. Silber, mit einer Zugfestigkeit von 14 kg/mm<sup>2</sup>, wird nur von Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Gegen Salzsäure ist es bei Abwesenheit von Luft beständig, ebenso auch gegen organische Säuren und gegen gelöste oder geschmolzene Alkalien. Die geringe mechanische Festigkeit dieses Werkstoffes bedingt seine vorzugsweise Anwendung als Plattierung. Das Auftragen durch Auflöten einer Silberfolie mit Silber-Zinn-Loten ist zu empfehlen. Auch können Silberrohre

<sup>41</sup> E. MOOR, *Aluminium Suisse* 7 (1957) 43, 150.

<sup>42</sup> D. ALTENPOHL, *Flüssiges Obst* 23 (1956) H. 8, S. 9.

<sup>43</sup> D. ALTENPOHL, Korrosionstagung Köln 1957, in *Chem. Rdsch.* 10 (1957) 347.

<sup>44</sup> R. LATTEY und H. NEUNZIG, *Aluminium* 32 (1956) 252.

<sup>45</sup> D. E. THOMAS, *Congrès International del'Aluminium 1954*, S. 275.

<sup>46</sup> S. BAKER, *Steel* 1954, H. 5, S. 115.

<sup>47</sup> R. F. HAFER, *Metal Progr.* 67 (1955) H. 5, S. 93.

<sup>48</sup> *Amer. Machinist* 1954, H. 7, S. 154.

<sup>36</sup> E. RABALD, *Werkstoffe u. Korrosion* 7 (1956) 435.

<sup>37</sup> J. DODD, *Corrosion Technol.* 1955, H. 2, S. 37.

<sup>38</sup> Metallizing Mogul Company of America; Baer Industrie Produkte AG, Bern; vgl. *Schweiz. Maschinenmarkt* 1954, H. 1, S. 89.

<sup>39</sup> *American Machinist* 1954, H. 1, S. 36.

<sup>40</sup> Polyplastex International, Inc., USA; Lizenz für Europa: Polyplastex Italiana, S. p. A., Milano.

in Stahlrohre eingezogen werden. Halogenisierungsapparate und Destillationsanlagen werden meist mit einem galvanischen Überzug versehen<sup>49</sup>.

*Platin* hat sich neben seiner Verwendung für Anoden als korrosionsbeständiger Werkstoff bei der Herstellung organischer Fluorverbindungen bewährt<sup>50</sup>.

### Nickel und Nickellegierungen

In manchen Fällen reicht die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden säurebeständigen Stähle für die Anforderungen der chemischen Technik nicht mehr aus; beispielsweise, wenn es sich um die Einwirkung von Salzsäure, Chloriden oder Schwefelsäure handelt.

Seit einer Reihe von Jahren werden deshalb Nickel-Molybdän- bzw. Nickel-Molybdän-Chrom-Legierungen gebraucht, die unter dem Namen *Hastelloy* bekannt sind und nur geringe Mengen von Eisen enthalten. Diese in den USA entwickelten Legierungen werden nunmehr auch in Deutschland erzeugt und unter den Bezeichnungen *Remanit HA, HB, HC und HF* vertrieben<sup>51</sup>. *Hastelloy* wird in den Qualitäten A, B, C und D hergestellt. Die Qualitäten A und B werden für Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Säuren bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln gebraucht, während *Hastelloy C* eine universell verwendbare Legierung für stark oxydierende Lösungen, feuchtes Chlor, Hypochlorit und ähnliche Medien ist<sup>52</sup>. *Hastelloy D* mit 8 bis 10% Silicium und 3,85 bis 4,25% Kupfer ist besonders gegen Schwefelsäure widerstandsfähig. So beträgt die Abtragung durch 50prozentige belüftete Schwefelsäure weniger als 0,5 mm/Jahr. In Großbritannien wurden die den *Hastelloy*-Legierungen ähnlichen *Langalloy*-Werkstoffe entwickelt. Sie enthalten (%) 56 bis 63 Nickel, teilweise 3 bis 6 Kupfer, 5 Eisen, teilweise 15 Chrom, 17 bis 30 Molybdän und teilweise 5 bis 6 Wolfram<sup>53</sup>. *Hastelloy B* und *C* haben sich u. a. neben Teflon als Baustoff für Brombehälter bewährt. Je niedriger der Wassergehalt des Broms ist, um so geringer ist der Angriff auf den Werkstoff<sup>54</sup>.

Bei hohen Temperaturen werden vor allem die *Nimonic*-Legierungen verwendet. Die meistgebrauchten Qualitäten sind *Nimonic 75* (80 Ni, 20 Cr, mit Titan-carbiden verstärkt) und *Nimonic DS* (37 Ni, 18 Cr, 2 Si). Die Festigkeit von *Nimonic 75* ist bei 1100 °C noch gut; *DS* kann bis 950 °C gebraucht werden<sup>55</sup>. *Nimonic 80* ist eine verbesserte Legierung und enthält geringe Zusätze von Titan und Aluminium. *Nimonic 90* läßt sich wegen seines Gehaltes an Kobalt bei hohen Temperaturen stärker belasten. Das später entwickelte *Nimonic 95* zeigt bei gleicher Beanspruchung ein sehr günstiges Kriechverhalten. Die Eigenschaften der *Nimonic*-Legierungen

<sup>49</sup> I. M. PIRIE, *Corrosion Technol.* 4 (1957) H. 2, S. 45.

<sup>50</sup> I. M. PIRIE, *Chem. Proc. Eng.* 38 (1957) H. 1, S. 11, 18.

<sup>51</sup> Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld, Prospekt *Unsere neuen Remanit-Legierungen*.

<sup>52</sup> F. PÖLZGUTER, *Werkstoffe u. Korrosion* 6 (1955) 375.

<sup>53</sup> *Chem. Proc. Eng.* 38 (1957) 95.

<sup>54</sup> M. CHATELARD, *Rev. Nickel* 19 (1953) 1, S. 19.

<sup>55</sup> *Wiggin Nickel-Rdsch.* 1957, H. 7, S. 2.

gen wurden verschiedentlich tabellarisch zusammengefaßt<sup>56</sup>.

Bei der Herstellung von Fluor- bzw. Chlorverbindungen werden Rein-Nickel und *Hastelloy* mit Erfolg verwendet<sup>57</sup>. Bei der Erdölveredlung hat sich Monelmetall sehr gut bewährt, vor allem, wenn aus Chlorderivaten HCl-Gas abgespalten wird<sup>58</sup>.

Als Ersatz für Silber wurden mit Monelauskleidungen im Säurebau gute Erfahrungen gemacht.

Die Schweißverbindungen von Nickel und Monel haben die gleichen Eigenschaften wie der Grundwerkstoff; das gleiche gilt für *Nimonic*. Allerdings ist bei *Nimonic* eine nachfolgende Wärmebehandlung erforderlich<sup>59</sup>.

### Sinterwerkstoffe

Eine ständig an Bedeutung gewinnende Gruppe von Werkstoffen sind Produkte, die durch *Sintern* von Metallpulvern oder pulverförmigen Gemischen aus feuerfesten Oxyden bzw. Carbiden und/oder hitzebeständigen Metallen erhalten werden. Dieses Sintern bietet gegenüber der Verarbeitung im Schmelzfluß verschiedene Vorteile. Zunächst ist es dabei möglich, Stoffe zu verarbeiten, die entweder hochschmelzend oder sogar praktisch unschmelzbar sind. Tantal z. B., mit einem Schmelzpunkt von etwa 3000 °C, kann nur nach der Methode der Pulvermetallurgie in die gewünschte Form gebracht werden. Das gleiche gilt aber auch für die sehr hochschmelzenden Carbide. Dann ist ferner zu bedenken, daß im Schmelzfluß erzeugte Legierungen durch Zusatz einer Komponente in *einer* ihrer Eigenschaften nicht willkürlich geändert werden können, ohne *alle* anderen gleichzeitig mitzuverändern. Es ist möglich, die bestehenden Grenzen auf diesem Gebiet durch *Mischungen* wesentlich zu erweitern, bei denen die Komponenten gesintert und nicht legiert sind<sup>60</sup>. Ganz besonders gilt dies aber für Gemische aus Metallen und Metallverbindungen.

Durch Erhitzen eines Gemisches von Metallpulvern, das meist vorgepreßt ist, auf die stets *unterhalb* der Schmelztemperatur liegende Sintertemperatur tritt ein Zusammenbacken und schließlich ein Umkristallisieren der Körner zu einem kompakten Metall ein, das auch an den ursprünglichen Berührungsflächen der Körner eine ausreichende Festigkeit besitzt. Durch genügendes Pressen ist eine Kaltsinterung erreichbar. Beim Sintern verlaufen an den Berührungsflächen der Kristalle des Pulvergemisches Diffusionsvorgänge, also Platzwechsel von Atomen, ein Zusammenkleben der Pulverteilchen und schließlich auch eine Rekristallisation der von der Herstellung her meist mechanisch verformten Körner. Ein Vorpressen des Pulvers erniedrigt die zu diesen Vorgängen notwendige Temperatur. Während die aus der

<sup>56</sup> Henry Wiggin Cy. Ltd., *The Nimonic Alloys*, Birmingham 1956; vgl. auch *Motortechn. Z.* 16 (1955) 107.

<sup>57</sup> H. O. TEPPEL und R. M. FULLER, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1971.

<sup>58</sup> *Wiggin Nickel-Rdsch.* 1956, H. 6, S. 10.

<sup>59</sup> *Nickel-Ber.* 13 (1955) 182.

<sup>60</sup> K. TORKAR, *Chem.-Ing.-Techn.* 25 (1953) 308.

Schmelze erstarrten Werkstoffe an den Korngrenzen schwache Stellen aufweisen, erfolgt die Verbindung der Pulverteilchen gerade dort mit hinreichender Festigkeit<sup>61</sup>. Oxydhäute auf der Pulveroberfläche stören das Sintern nicht immer; dies zeigt das Beispiel des gesinterten Aluminiumpulvers mit hoher mechanischer Festigkeit. Ein solches Produkt, wie SAP (Sinter-Aluminium-Pulver)<sup>62</sup>, hat daher auch in der chemischen Technik Eingang gefunden. Sehr vereinfacht kann man sich den metallischen Zusammenhang der Aluminiumkristallite so vorstellen<sup>63</sup>, daß durch den Preß- und Sintervorgang die ursprüngliche, die Pulverteilchen umhüllende Oxydschicht an verschiedenen Stellen durchbrochen wurde, so daß beim Sintern eine metallische Bindung von Metall zu Metall auftreten konnte. Im fertiggesinterten SAP liegt dann eine aus Aluminiumkristalliten bestehende Grundmasse vor, in welcher runde oder gestreckte Aluminiumoxydteilchen feindispers eingelagert sind.

Die hohe Festigkeit eines solchen Werkstoffes läßt sich auf die Kleinheit der Teilchen zurückführen, die eine Verminderung der Gleitung bewirkt. Ihre Oxydhülle verhindert ein Kornwachstum und eine Rekristallisation. Deshalb bleibt beim SAP die Zugfestigkeit vor und nach einem Erwärmen gleich groß, während sie bei vergüteten Aluminiumlegierungen nach einer solchen Behandlung auf den Wert der unvergüteten Legierung absinkt<sup>64</sup>. Während die beste Aluminiumlegierung bei 425°C eine Zugfestigkeit von nur noch 1 bis 2 kg/mm<sup>2</sup> aufweist, erreicht bei der gleichen Temperatur ein Werkstoff aus Sinter-Aluminium-Pulver mit 16% Sauerstoff und 84% Aluminium den Wert von 20 kg/mm<sup>2</sup><sup>65</sup>.

Eine wichtige Gruppe solcher Sinterwerkstoffe sind die *Cermets*. Ihr angelsächsischer Name leitet sich von *ceramics* und *metals* ab. Sie sind aus einer oder mehreren metallischen und einer oder mehreren keramischen bzw. nichtmetallischen Komponenten aufgebaut. Eine Reihe von Metallen wird dazu gebraucht<sup>61</sup>, und als nichtmetallische Komponenten dienen Oxyde, Carbide, Boride, Silizide und Nitride. Solche Mischwerkstoffe vereinen die Vorteile nichtmetallischer und metallischer Materialien. Anfänglich insbesondere für Strahltriebwerke verwendet, finden solche Werkstoffe auch in der chemischen Technik mehr und mehr Eingang. Für Temperaturen oberhalb 870°C sind warmfeste Stähle nicht mehr verwendbar, und die Anwendung hochschmelzender Metalle stößt wegen des hohen spezifischen Gewichtes sowie der Oxydationsempfindlichkeit auf Schwierigkeiten. Sinterwerkstoffe aus feuerfesten Metallcarbiden oder -oxyden und Metallbindemitteln sind hochwärmebeständig und nicht so schlagempfindlich wie rein kera-

mische Werkstoffe<sup>66</sup>. Ein charakteristisches Merkmal aller bisher entwickelten Cermets ist jedoch ihre außerordentliche Sprödigkeit<sup>63</sup>. Von hochwarmfesten Werkstoffen erwartet man genügende Beständigkeit gegen Glühoxydation, ausreichende statische Festigkeit in der Kälte und Wärme, günstiges Kriechverhalten, befriedigende Schlagfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit<sup>67</sup>. Beispielsweise hat ein Werkstoff mit 35 bis 75% Titancarbid, 39 bis 15% Nickel, 13 bis 5% Kobalt und 13 bis 5% Chrom in der Kälte eine Zugfestigkeit von rund 90 kg/mm<sup>2</sup>, bei 800°C etwa 45 bis 65 kg/mm<sup>2</sup> und bei 1000°C etwa 20 bis 35 kg/mm<sup>2</sup>. Ein solches Material ist kriechfest und soll elastischer als warmfeste Stähle sein<sup>68</sup>.

Das *Chromcarbid-Nickel-Hartmetall CR* mit 12% Nickel weist eine gute Korrosionsbeständigkeit und einen relativ hohen Wärmedehnungskoeffizienten auf. Deshalb ist es vor allem zum Auflöten und Aufschiessen auf Stahl geeignet<sup>69</sup>. Für warmfeste Teile eignet sich ferner Siliciumcarbid mit einem Gehalt an SiC von 95%. Es ist außerordentlich dicht, hat eine hohe Wärmeleitfähigkeit, einen geringen Wärmedehnungskoeffizienten, ist auch bei hohen Temperaturen sehr fest und beständig gegen Oxydation sowie gegen die Einwirkung vieler Chemikalien<sup>70</sup>.

Wenn an die Schlagfestigkeit keine hohen Ansprüche gestellt werden, verdienen *Metallboride* Beachtung als warmfeste Werkstoffe. Zirkonborid mit einem Schmelzpunkt von 3000°C ist gegen geschmolzene Metalle sehr beständig<sup>71</sup>. Ein interessanter neuer Werkstoff ist ferner das gesinterte *Bornitrid*. Dieses Material sublimiert oberhalb 3000°C, ohne zu schmelzen. Für technische Zwecke ist es deshalb bis rund 1600°C verwendbar. Daraus angefertigte Teile sind bis 350°C fester als alle anderen Sinterwerkstoffe; sie sind beständig gegen viele Chemikalien. Bornitrid wurde bisher für Teile von Pumpen zum Fördern von Schmelzen und auch für Hochtemperaturteile angewendet<sup>72</sup>.

Bei einer neuen Sintertechnik geht man anstatt von Metallpulvern von feinsten *Metallfasern* aus, die aus Drähten geschabt werden. Die kurzen Fasern werden zu einem Brei angerührt, den man auf ein flüssigkeitsdurchlässiges Modell aufträgt. Die Flüssigkeit wird abgesaugt und der erhaltene Metallfilz gesintert. So angefertigte Sinterteile sind fester als solche aus Pulver<sup>73</sup>.

*Siliciumcarbid* wird in der chemischen Technik vielfach verwendet, und zwar zum Auskleiden von Kühlern und Wäschern, für Brenndüsen zum Verfeuern von

<sup>61</sup> F. SKAUPY, *Metallkeramik*, Weinheim 1949. F. BENESOVSKY, *Pulvermetallurgie*, Wien 1953. L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 55, 63.

<sup>62</sup> R. IRMANN, *Aluminium Suisse* 4 (1954) 24.

<sup>63</sup> E. M. ONITSCH-MODL, *Schweiz. Arch.* 23 (1957) 209.

<sup>64</sup> R. IRMANN, *Schweiz. Arch.* 20 (1954) 327.

<sup>65</sup> B. LUNN, *Z. Metallkde.* 45 (1954) 92.

<sup>66</sup> R. STEINITZ, *Jet Propulsion* 25 (1955) 326.

<sup>67</sup> R. MEYER, *Métaux* 31 (1956) 219.

<sup>68</sup> R. KIEFFER und Mitarbeiter, *Métaux* 31 (1956) 233.

<sup>69</sup> J. HINNÜBER und O. RÜDIGER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 24 (1953) 265.

<sup>70</sup> K. M. TAYLOR, *Materials & Methods* 44 (1956) H. 4, S. 92.

<sup>71</sup> A. BLUM und W. IVANICK, *Powder Met. Bull.* 7 (1956) 75.

<sup>72</sup> K. M. TAYLOR, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 2506; *Materials & Methods* 43 (1956) H. 1, S. 88.

<sup>73</sup> A. G. METCALFE und C. H. SUMP, *Materials & Methods* 42 (1955) H. 5, S. 96.

Säureschlamm, für Pumpenteile, Rührer und Mischer, für Diffusoren zum Einleiten heißer Gase und Flüssigkeiten und schließlich auch zum Innenschutz von Zyklonen<sup>74</sup>.

### Warmfeste Werkstoffe

Einrichtungen der chemischen Technik werden vielfach bei hoher Temperatur mechanisch stark beansprucht. Insbesondere gilt dies für Apparaturen, in denen Hochdruckreaktionen durchgeführt werden. Zu ihrem Bau sind warmfeste Werkstoffe erforderlich. Allerdings geht der Antrieb zur Entwicklung solcher Materialien von der Flugzeugindustrie aus; die dabei erhaltenen Ergebnisse kommen jedoch zugleich der chemischen Technik zugute.

In diesem Zusammenhange wurde über das Verhalten von Nimonic, ferner über Legierungen aus Chrom und Nickel bzw. aus Molybdän, Nickel, Chrom, Wolfram und Titan berichtet<sup>75, 76, 77</sup>.

In naher Zukunft dürften für die Hochtemperaturtechnik die Cermets einige Bedeutung erlangen. Dazu gehört u. a. das feuerfeste *Chromal*, ein Produkt aus Tonerde, Chromtrioxyd und einem zwischen 30 und 70% schwankenden Anteil an Chrommetall<sup>78</sup>.

Empfohlen wurde für den chemischen Apparatebau ein Stahl für hochwarmfeste Schrauben mit 5% Chrom<sup>79</sup>. Er hat bei Zimmertemperatur eine Festigkeit von etwa 155 kg/mm<sup>2</sup> und bei 480°C eine solche von etwa 120 kg/mm<sup>2</sup>. Die entsprechenden Streckgrenzenwerte betragen etwa 130 kg/mm<sup>2</sup> bzw. 100 kg/mm<sup>2</sup>. Die Dauerfestigkeit bei 8 Millionen Lastwechsel beläuft sich auf 56 kg/mm<sup>2</sup>. Zum Erhöhen der Korrosionsfestigkeit erhalten die Schrauben einen Nickel-Cadmium-Diffusionsüberzug.

Über das bei höheren Arbeitstemperaturen auftretende Fließen und Kriechen metallischer Werkstoffe wurde verschiedentlich zusammenfassend berichtet. Es seien davon nur einige besonders bemerkenswerte Veröffentlichungen hervorgehoben<sup>80</sup>. Die bisherigen Ergebnisse in Deutschland durchgeführter Gemeinschaftsuntersuchungen über das Verhalten warmfester Stähle im Langzeitstandversuch bei 500 bis 700°C sind der Gegenstand ausführlicher Berichte<sup>81</sup>.

### Neuere Metalle

Die Forderung nach korrosionsfesten, hochtemperaturbeständigen Metallen und die Fortschritte im Bau von Kernreaktoren haben die Entwicklung auf dem Gebiete der hochschmelzenden Übergangselemente stark

beschleunigt<sup>82</sup>. Dies zeigt auch die einschlägige Buchliteratur<sup>83</sup>.

Die vorzüglichen Eigenschaften des *Titans* werden durch Verunreinigung stark vermindert. So führt Aufnahme von Wasserstoff beim Beizen in Salpetersäure-Flußsäure-Gemischen zu Versprödung und Brüchigkeit<sup>84</sup>, während Gehalte an Stickstoff und Sauerstoff die Härte steigern. Die Wasserstoffsprödigkeit kann auf zwei Wirkungen beruhen: Die Versprödung bei raschem Spannungsanstieg durch Bildung von Hydriden im Reintitan sowie in seinen Legierungen und die Versprödung bei langsamem Spannungsanstieg, deren Ursachen noch nicht klar sind<sup>85</sup>. Durch Anlassen im Vakuumofen bei 700 bis 1000°C kann der Gehalt an Wasserstoff verringert und damit die Dehnung erhöht werden. Für reines Titan liegen die Dehnungswerte zwischen 4 und 28%. Seine Zugfestigkeit beträgt 57 bis 88 kg/mm<sup>2</sup>. Eine Titanlegierung mit 6% Aluminium und 4% Vanadium weist, je nach der Wärmebehandlung, eine Zugfestigkeit von 72 bis 98 kg/mm<sup>2</sup> auf<sup>86</sup>. Diese Legierung ist hochwärmeständig, gut schweißbar und bis zu einem Wasserstoffgehalt von 0,5% unempfindlich gegen Wasserstoffbrüchigkeit. Andere Legierungen enthalten (%) 3,5 Cr, 1,5 Fe, 7 Mn bzw. 4 Mn und 4 Al<sup>87</sup>.

Titan und seine Legierungen sind in Lösungen von Eisenchlorid bzw. Natriumhypochlorit nicht auf Spannungskorrosion anfällig. Diese Werkstoffe sind aber gegen Flußsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht beständig, doch kann die Wirkung dieser Medien durch Eisen(III)- und Kupfer(II)-ionen vermindert werden<sup>87, 88</sup>.

Metalle sowie keramische Gegenstände können nach einem neuen Diffusionsverfahren mit einer Titanschicht überzogen werden<sup>89</sup>. Dazu wird der zu behandelnde Körper in geschmolzenes Kochsalz getaucht, das eine Dispersion von metallischem Titan enthält.

Titan und seine Legierungen neigen beim Gleiten auf anderen Metallen stark zum Fressen. Durch Anodisieren oder durch Behandeln in einem Tauchbad aus Trinatriumphosphat, Borax oder Calciumfluorid kann ein festhaftender, kristalliner Überzug erzeugt werden, der das Schmiermittel festhält und den Verschleiß vermindert<sup>90</sup>.

Seines hohen Preises wegen findet Titan im chemischen Apparatebau nur in Sonderfällen Anwendung, so z. B. für Kondensatorrohre für Salpetersäure unter Druck, für Pumpenlaufräder zum Fördern salzsäure-

<sup>82</sup> W. J. KROLL, *Metal Ind.* 87 (1955) 147.

<sup>83</sup> A. D. McQUILLAN und M. K. McQUILLAN, *Titanium*, London 1956. ST. ABKOWITZ, J. J. BURKE und R. H. HILTZ jr., *Titanium in Industry*, New York 1955. W. ESPE, *Zirkonium*, Füssen (Bayern) 1953; *Zirconium, Technology and Economics*, New York 1956.

<sup>84</sup> F. BENESOVSKY und K. SEDLATSCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 26 (1954) 538.

<sup>85</sup> N. P. INGLIS, *Metal Ind.* 90 (1957) 205.

<sup>86</sup> *Materials & Methods* 42 (1955) H. 2, S. 90.

<sup>87</sup> C. ANDERSON, *Valve World* 1956, H. 4, S. 116.

<sup>88</sup> R. L. CARMICHAEL, *Batelle Techn. Rev.* 5 (1956) H. 12, S. 9.

<sup>89</sup> M. E. STRAUMANIS und A. W. SCHLECHTEN, *Metall* 1956, 901.

<sup>90</sup> P. B. MILLER, *Metal Progr.* 69 (1956) H. 5, S. 61.

<sup>74</sup> H. L. READ und Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 2513.

<sup>75</sup> W. BETTERIDGE und A. W. FRANKLIN, *Rev. Métallurgie* 53 (1956) 271.

<sup>76</sup> *Génie Civil* 133 (1956) H. 3, S. 53.

<sup>77</sup> H. E. GRESHAM, *Engineering* 182 (1956) 818.

<sup>78</sup> A. HIVERT und S. TACVORIAN, *Rev. Métallurgie* 54 (1957) 57.

<sup>79</sup> *Iron Age* 179 (1957) H. 20, S. 110.

<sup>80</sup> W. SPÄTH, *Fließen und Kriechen der Metalle*, Berlin 1955. W. FELIX, *Techn. Rdsch.* 49 (1957) Nr. 25, S. 1. W. STAUFFER und A. KELLER, *Schweiz. Arch.* 22 (1956) 319, 389, 23 (1957) 43.

<sup>81</sup> *Arch. Eisenhüttenwes.* 28 (1957) 245-344.

haltiger Flüssigkeiten, für Düsen und Ventile in Berührung mit Chlordioxyd. Ein Druckreduzierventil aus Titan mit einem Anfangsdruck von 210 atü bewährte sich für korrosive Flüssigkeiten gut, während ein gleiches Stück aus Sonderstahl nach 70 Stunden unbrauchbar wurde. Eine Dampfstrahlpumpe für Hochdruckdampf mit beigemischem HCl ist seit mehr als zwei Jahren in Betrieb, während die gleiche Vorrichtung aus Gußeisen nach drei Monaten ausgewechselt werden mußte<sup>91</sup>.

Die stets gemeinsam vorkommenden Metalle *Tantal* und *Niob* dürften in nächster Zeit größere Bedeutung erlangen. In der Schweiz beabsichtigt die *Ciba AG*, Basel, ihre Produktion aufzunehmen<sup>92</sup>.

*Niob* hat bei höheren Temperaturen eine gute Oxydationsbeständigkeit und günstige mechanische Festigkeitseigenschaften, deren Werte aber geringer sind als die warmfester Stähle. Das Metall ist duktil, und für eine gute Bearbeitbarkeit muß sein Sauerstoffgehalt unter 0,03% liegen. Niob reagiert schon bei 200°C mit Sauerstoff, doch ist diese Reaktion erst bei Rotglut rasch<sup>93</sup>. Jedenfalls ist das Metall bei 350°C oxydationsbeständiger als Titan, Zirkonium und Tantal. Niob ist gegen geschmolzenes Natrium und Wismut und gegen Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure und Schwefelsäure, beständig<sup>94</sup>. Des hohen Preises wegen ist die Anwendung von Niob im Apparatebau beschränkt. Als Platinersatz eignet es sich dagegen auch für Laboratoriumsgeräte. In der Kunststoffindustrie werden Spinddüsen aus Tantal gebraucht<sup>94</sup>.

Seiner niedrigen Neutronenabsorption wegen gebraucht man *Zirkonium* vorwiegend beim Bau von Kernreaktoren. Seine Säurebeständigkeit macht es aber auch zu einem Werkstoff der chemischen Technik. Das Metall ist gegen alle Mineralsäuren sowie gegen anorganische Halogenide beständig. Ausnahmen bilden Eisen- und Kupferfluorid. Chlorwasser und rauchende Salpetersäure greifen es an. Über die Chemikalienbeständigkeit von Zirkonium wurde ausführlich berichtet<sup>95</sup>.

*Hafnium* ist weniger korrosionsbeständig als Zirkonium, bildet aber gleichfalls an der Luft einen beständigen Oxydfilm<sup>96</sup>. Es wird bis jetzt nur als Oxyd, mit einem Schmelzpunkt von 2780°C, für metallurgische Tiegel verwendet.

Durch die Entwicklung des Lichtbogengusses konnte *Molybdän* mit geringem Gasgehalt hergestellt werden<sup>97</sup>. Das Metall besitzt gute Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Beim Erhitzen an der Luft auf etwa 400°C bildet sich aber ein flüchtiges Oxyd<sup>94</sup>. Von oxydierenden Säuren und Salzen wird es angegriffen. Molybdän-Wolfram-Legierungen mit etwa 10% W sind gegen Metallschmelzen äußerst beständig.

<sup>91</sup> G. T. FRASER, *Materials & Methods* 43 (1956) H. 5, S. 112.

<sup>92</sup> *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 363.

<sup>93</sup> F. G. COX, *Welding Metal Fabricat.* 24 (1956) H. 10, S. 352.

<sup>94</sup> G. L. MILLER, *Materials & Methods* 45 (1957) H. 5, S. 131.

<sup>95</sup> W. KÖHLER, *Werkstoffe u. Korrosion* 6 (1955) 329.

<sup>96</sup> H. O. NICOLAUS, *Techn. Rdsch.* 47 (1955) Nr. 32, S. 1.

<sup>97</sup> *Iron Age* 176 (1955) H. 5, S. 79.

Als Ersatz für Platinelektroden wird *Rhenium* verwendet, ebenso zur Herstellung galvanischer Überzüge und Spiegel. Wegen der Bildung des bei 567°C flüchtigen Rheniumheptoxydes ist das Metall warmbrüchig. Seine Legierungen sind hart, aber nicht spröde, sowie chemisch und thermisch stabil<sup>98</sup>.

Zum größten Teil stammen diese neueren Metalle aus den USA. Titan- und Zirkoniumhalbzeug wird in Europa vom *Metallwerk Plansee*, Reutte/Tirol, hergestellt. Wie bereits erwähnt<sup>92</sup>, entschloß sich die *Ciba AG*, Basel, metallchemische Arbeiten aufzunehmen und sich bei günstiger Entwicklung in den Markt der hochwertigen Werkstoffe einzuschalten, da die Verfahren zur Darstellung dieser Metalle den chemischen Arbeitsmethoden verwandter sind als der Metallurgie.

### Oberflächenbehandlung

Im Laufe der vergangenen Jahre wurden gute Erfahrungen mit der *Sulfinitisierung* gemacht. Das Verfahren eignet sich zur Oberflächenbehandlung von aufeinandergleitenden Stahl- oder Eisenflächen. Dazu wird das Werkstück in ein Salzbad bei 570°C getaucht, das neben Neutralsalzen und Alkalicyaniden unvollständig oxydierten Schwefel enthält. Je nach der Behandlungsdauer diffundiert Schwefel verschieden tief in das Eisen. Es werden dabei auch geringe Mengen von C und N in die Metalloberfläche aufgenommen. Das Verfahren bewirkt eine bedeutende Verbesserung der Reibungsverhältnisse, ohne daß eine mechanische Vorbehandlung erforderlich ist, um geometrische Gleichmäßigkeit der tragenden Flächen zu erreichen. Die erzeugte Schicht selbst hat gewisse Schmiereigenschaften, vermag darüber hinaus aber noch Schmiermittel zu binden<sup>99, 100</sup>.

Das Kaltziehen von Rohren wird durch Aufbringen von *Zinkphosphatüberzügen* erleichtert. Auch bei der Kaltverformung von Nieten, Schrauben und Muttern hat sich das Phosphatieren bewährt<sup>101</sup>. Diese Behandlung erleichtert die Verformung der Werkstücke und verlängert die Standzeit der Werkzeuge.

### Emaillie, Glas und Steinzeug

Die Forschung auf dem Gebiete der Emaillen versucht vor allem, hochtemperatur- und säurebeständige Überzüge sowie geeignete Verfahren zur Emaillierung von Leichtmetallen zu finden.

Warmfeste Emaillen enthalten neben  $B_2O_3$  und geringen Mengen von Alkalioxyden zur Hauptsache  $SiO_2$  und andere feuerfeste Oxyde mit hoher Ausdehnung. Borfreie Emaillen mit niedrigem Absorptionskoeffizienten werden in Kernreaktoren verwendet<sup>102</sup>.

<sup>98</sup> T. KOEPEL, *Chem. Rdsch.* 10 (1957) 333.

<sup>99</sup> Y. DE VILLEMUR, 6. *Internationaler Kongreß der Eisen und Metall verarbeitenden Industrien*, Paris 1956, A 2/10; *Métaux* 32 (1957) 249.

<sup>100</sup> C. B. TROUP, *Materials & Methods* 44 (1956) H. 3, S. 110.

<sup>101</sup> J. H. GEYER und H. GEHMANN, *Wire & Wire Products* 30 (1955) 1490, 1528.

<sup>102</sup> H. BETZER, *Silikatechnik* 8 (1957) 20.



Zu einer hochsäurefesten Emaillierung wird auf den Grundwerkstoff eine dünne Schicht eines Metalles aufgespritzt, die nicht mehr rein metallischen Charakters, sondern z. T. oxydkeramischer Natur ist; die Haftfestigkeit der Emaille wird dadurch verbessert<sup>103</sup>. Haarrisse in der Emaille können an Schweißstellen auftreten. Durch unterschiedliche Blechdicke bewirkte Spannungen rufen solche Risse hervor. Quarzreiche Emailen sind dabei weniger anfällig<sup>104</sup>.

Die Schwierigkeit bei der Emaillierung von *Leichtmetallen* liegt darin, einen Überzug mit genügend tiefer Einbrenntemperatur und ausreichender Wärmeausdehnung zu finden. Da die Verwendung der bekannten Bleiemailen aus hygienischen Gründen oft unzulässig ist, wurden eutektische Gemische auf Lithiumoxydbasis entwickelt<sup>105, 106</sup>. Vorherige Verkupferung oder das Erzeugen von Chrom-Aluminium-Oxydschichten ist zu empfehlen. Die Dicke der Überzüge liegt zwischen 0,03 und 0,06 mm. Da diese Überzüge gegen Temperaturwechsel und mechanische Beanspruchung sehr widerstandsfähig sind, lassen sich emaillierte Aluminiumteile fräsen, bohren, schneiden und auf der Rückseite schweißen.

Über Einteilung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen *Glassorten* wurde ausführlich berichtet<sup>107</sup>.

In der Mineralwasserindustrie werden Pumpen aus *Porzellan* mit Erfolg verwendet<sup>108</sup>. Für Säurepumpen hat sich *Steatit* bewährt, der doppelt so hohe Festigkeitswerte besitzt wie Porzellan<sup>109</sup>.

### Graphit und Kohle

Die schon seit Jahrzehnten für Elektroden gebrauchten Materialien *Hartbrandkohle* und *Elektrographit* werden zunehmend im chemischen Apparatebau verwendet. Graphit und Hartbrandkohle sind gegen oxydierende Einflüsse bis etwa 500°C beständig<sup>110</sup>, während bei imprägnierten Kohlen die Haltbarkeit vom dazu benutzten Kunststoff abhängt. Meist liegt die Gebrauchstemperatur dann bei höchstens etwa 160°C. Bei Wärmeaustauschern können aber wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Graphits Gase und Flüssigkeiten von bedeutend höherer Temperatur gekühlt werden. Hartbrandkohle bzw. Elektrographit werden als *Durabon* bzw. *Diabon* vertrieben<sup>111</sup>. Imprägniertes Diabon ist mit einem korrosionsbeständigen Kunstharz getränkt und ist deshalb gas- und flüssigkeitsdicht<sup>112</sup>. Das gleiche gilt

für das imprägnierte Durabon. Durabon eignet sich wegen seiner relativ großen Härte und guten Temperaturwechselbeständigkeit für Apparate und Pumpen, während Diabon dort zweckmäßig ist, wo es auf gute Wärmeübertragung ankommt, also für Kühler und Wärmeaustauscher. Diabon wird beispielsweise zum Kühlen von Chlorwasser, Mineralsäuren und Beizlösungen verwendet. Von reinem Fluor wird Graphit angegriffen<sup>113</sup>. Bei der elektrolytischen Darstellung von Fluor zerfällt er unter Quellung<sup>114</sup>. Günstiger verhält sich amorpher Kohlenstoff, der selbst bei 100°C gegen Fluor beständig ist.

Ein härteres Phenol-Formaldehyd-Harz mit Graphit oder Kohle als Füllstoff ist unter dem Namen *Bascodur* im Handel<sup>115</sup>. In seinen mechanischen Eigenschaften ist Bascodur mit Graphit und Steinzeug vergleichbar. Der Werkstoff ist gegen Säuren, Alkalien und Lösungsmittel beständig, nicht jedoch gegen Phenole, Chromsäure, Salpetersäure, Hypochlorite und Halogene<sup>116</sup>. Kolbenringe und Kolbenüberzüge aus Bascodur haben sich bei HCl-Kompressoren bewährt<sup>117</sup>.

Zum Imprägnieren von Graphit und Kohle können außer Kunststoffen auch Metalle, geschmolzene Oxyde und Salze gebraucht werden<sup>118</sup>. Darüber liegen jedoch bisher noch wenig Erfahrungen vor.

### Organische Werkstoffe

Organische Werkstoffe, wie *Kautschukderivate* und *Polyplaste*, haben gegenüber Metallen im chemischen Apparatebau den Vorteil artspezifischer, nicht von der Oberflächenbeschaffenheit abhängiger Eigenschaften. Trotz vieler neuer organischer Kunststoffe konnten die Derivate von Naturkautschuk ihre Stellung behaupten. Gute Eigenschaften der mechanischen Festigkeit, wie der Kerbschlagzähigkeit, und seine Chemikalienbeständigkeit machen *Ebonit* als Werkstoff für Pumpen, Rohrleitungen und Absperrorgane geeignet<sup>119</sup>. Aufvulkanisierte Ebonitüberzüge haften gut auf Metallen und sind gegen die meisten Chemikalien bis etwa 70°C beständig<sup>120</sup>.

Große Fortschritte wurden jedoch auf dem Gebiete der organischen Kunststoffe gemacht. *Polyäthylen* wird wohl schon seit 1939 großtechnisch erzeugt. Damals wurde aber bei einem Druck von etwa 2000 atü und bei etwa 200°C gearbeitet. Innerhalb der letzten Jahre ist es schon an mehreren Stellen gelungen, das Problem der Polymerisation von Äthylen bei Normaldruck oder bei geringen Drucken zu lösen<sup>121</sup>. Große Bedeutung hat dabei das nach K. ZIEGLER (Max-Planck-Institut für Koh-

<sup>103</sup> D.B.Pat. 957537, Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein (7. Februar 1957).

<sup>104</sup> *Glas-Email-Keramo-Techn.* 6 (1955) 277.

<sup>105</sup> L. VIELHABER, *Werkstoffe u. Korrosion* 7 (1956) 125.

<sup>106</sup> P. A. HUPPERT, *Ceramic Ind.* 66 (1956) 72.

<sup>107</sup> M. W. RILEY, *Materials & Methods* 44 (1956) H. 5, S. 139.

<sup>108</sup> H. WINKELMANN, *Mineralwasser-Ztg.* 8 (1955) 404.

<sup>109</sup> H. ANDERS, *Beiztechn.* 4 (1955) 101.

<sup>110</sup> R. WIENER, *Chem.-Ztg.* 79 (1955) 41.

<sup>111</sup> Siemens-Plania-Chemische Fabrik Griesheim, Meitingen/Augsburg; vgl. auch die Broschüre dieser Firma *Diabon und Durabon für den Einbau von Apparaten in der Chemischen Industrie*.

<sup>112</sup> H. BAYER, *Chem.-Ztg.* 77 (1953) 137.

<sup>113</sup> Bezüglich der Struktur von Graphit vgl. A. KOCHANOWSKA, *Acta Techn. Acad. Scient. Hungaricae* 12 (1955) 421.

<sup>114</sup> E. LINGNAU, *Werkstoffe u. Korrosion* 7 (1956) 634.

<sup>115</sup> Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein; vgl. auch *Chem.-Ing.-Techn.* 26 (1954) 555.

<sup>116</sup> W. KUNZER und K. VOGEL, *Plastverarbeiter* 6 (1955) 458.

<sup>117</sup> K. VOGEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 28 (1956) 260.

<sup>118</sup> F. ALDEBERT, *Chem.-Ztg.* 80 (1956) 704.

<sup>119</sup> *Chem. & Proc. Eng.* 38 (1957) H. 4, S. 133.

<sup>120</sup> P. BOURGOIS, *Corrosion & Anticorrosion* 4 (1956) 97.

<sup>121</sup> A. SIEGLITZ, *Techn.-wetensch. Tijdschr.* 26 (1957) 229.

lenforschung, Mülheim/Ruhr) benannte ZIEGLER-Polyäthylen erlangt<sup>122</sup>. Man verwendet zu seiner Darstellung aluminium-organische Verbindungen, z. B. Aluminiumtriäthyl, als Katalysatoren, die durch Titanetrafluorid als Co-Katalysator ihre spezifische Wirksamkeit gewinnen<sup>123</sup>. Das ZIEGLER-Produkt ist in Deutschland u. a. als *Hostalen*<sup>124</sup> im Handel. Auch die *Phillips Petroleum Co.* und die *Standard Oil Co. of Indiana* haben eigene Arbeitsweisen zur Erzeugung von Niederdruckpolyäthylen ausgearbeitet<sup>121</sup>.

Niederdruckpolyäthylen hat wegen seines regelmäßigen Aufbaues einen höheren Erweichungspunkt als das unter Hochdruck hergestellte; er liegt bei 130 °C. Bei 80 °C beträgt seine Reißfestigkeit mehr als 100 kg/cm<sup>2</sup> und seine Reißdehnung etwa 1500 %.

Auch durch energiereiche Bestrahlung kann Polyäthylen auf physikalischem Weg vergütet werden<sup>125</sup>. Unter Abspaltung von Wasserstoff erfolgt eine Vernetzung, die die Erweichungstemperatur erhöht; Dehnung und Zugfestigkeit werden gleichfalls verbessert.

Über die Herstellung von Polyäthylen, seine Eigenschaften und Anwendungen wurde ausführlich berichtet<sup>126</sup>.

Ein chloresulfoniertes Polyäthylen ist der neue Kunststoff *Hypalon*. Das kautschukähnliche, elastische und hitzebeständige Material ist vulkanisierbar<sup>127</sup>. *Hypalon* ist auch in der Schweiz erhältlich<sup>128</sup>.

*Polypropylen* wird als neuer italienischer Kunststoff von der Firma Montecatini unter dem Namen *Moplen* vertrieben. Es hat ein spezifisches Gewicht von nur 0,9 und läßt sich gut verformen. Es ist sehr reißfest und hat eine gute elektrische Isolierfähigkeit<sup>129</sup>.

Auch Mischpolymerisate wurden weiterentwickelt. So stellt man in den USA dimensionsstabile, schlagfeste Mischpolymerisate aus Silikonen mit Vinylpolymeren, Polyäthern oder Äthylenpolymeren her. Solche Kunststoffe sind zäh und wärmebeständig<sup>130</sup>. Ein Kunststoff auf der Grundlage eines Butadien-Styrol- und Acrylnitril-Mischpolymerisates ist *Novodur*<sup>131</sup>. Dieses Produkt hat eine bessere Dehnung und Kerbschlagzähigkeit als Polystyrol. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen ist günstig. Gegen starke Säuren und Lösungsmittel ist *Novodur* nicht beständig.

Kältefesteste *Mischpolyamide* erhält man durch Kondensation polyamidbildender Diamine oder Dicarbon-

säuren mit  $\epsilon$ -Caprolactam mit geringen Mengen von Capryllactam<sup>132</sup>.

Das aus Ricinusöl hergestellte französische Superpolyamid *Rilsan* hat weitere Verbreitung gefunden<sup>133</sup>.

Die Bezeichnung *Nylon* ist jetzt wegen des amerikanischen Antitrustgesetzes für Polyamide frei. Die Firma *Dupont de Nemours* nennt daher jetzt ihre Nylongarne *Tynex*<sup>134</sup>. Solche Polyamide haben eine sehr gute Verschleißfestigkeit und sind unempfindlich gegen Alkalien, organische Säuren und verschiedene Lösungsmittel, sind aber für starke Mineralsäuren und Oxydationsmittel nicht zu empfehlen.

Eine Sonderstellung unter den Thermoplasten nehmen die fluorhaltigen Polymerisate ein, wenn ihr Fluoranteil hoch ist<sup>121</sup>. Es sind dies insbesondere *Teflon* und das Polytrifluorchloräthylen, das u. a. als *Hostaflon*<sup>124</sup> im Handel ist. Die hohe Chemikalienbeständigkeit dieser Produkte, selbst gegen Königswasser, ermöglicht ihre weitgehende Verwendung. Vor ihrem Einsatz empfiehlt sich die Durchsicht entsprechender Tabellen<sup>121</sup>.

Polytrifluorchloräthylen ist wegen des kleinen Temperaturintervalls zwischen dem zähflüssigen Zustand und dem Beginn der Zersetzung schwierig zu verarbeiten. Bildung von Blasen im Werkstoff können nur durch genaues Einhalten der Verarbeitungstemperatur vermieden werden. Durch Zusatz von zwei- oder dreiwertigen Phenolen bei der Polymerisation werden das Polytrifluorchloräthylen und seine Mischpolymerisate stabilisiert<sup>135</sup>.

Weite Verbreitung haben auch Stoffe zur thermischen Isolierung auf Kunststoffbasis gefunden. So ist *Styropor* ein in körniger Form geliefertes, durch Erhitzen aufschäumbares Polyäthylen<sup>136</sup>. Auch Phenolschaumstoffe (*Toporit*), Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoffe sowie Moltopren- und Polystyrol-Schaumstoffe (*Expansit K 25*) werden für den gleichen Zweck gebraucht<sup>137, 138</sup>. Ihre Wärmeleitzahlen liegen um 0,03 kcal/m h °C und damit in der Größenordnung hochwertiger Korkes. Ihr Raumgewicht beträgt 15 bis 25 kg/m<sup>3</sup>, gegenüber rund 100 kg/m<sup>3</sup> von Kork.

Über *glasfaserverstärkte Kunststoffe*, die steigende Verwendung finden, liegt nunmehr ein gründliches Werk vor<sup>139</sup>. Die dazu vorwiegend gebrauchten, im Handel befindlichen «ungesättigten Polyesterharze» sind in Wirklichkeit Lösungen ungesättigter Alkyd- oder Glyptalharze in ungesättigten, d. h. polymerisationsfähigen, flüssigen und festen Monomeren. Die beiden Lösungspartner mischpolymerisieren beim Härtingsprozeß, wobei sie durch Vernetzung zu dreidimensionalen Gebilden unlöslich werden. Zugabe von Aktivatoren und häufig

<sup>122</sup> K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL und H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67 (1955) 541. E. GRAMS und E. GLAUBE, ebenda 548.

<sup>123</sup> Vgl. z. B. D. B. Pat. Anm. Z 3862 IV b/39c, Auslegeschrift 1 004 810 (15. Dezember 1953), K. ZIEGLER; ebenso Z 3799 IV b/39c; ferner R 17403 IV/39c, Auslegeschrift 1 006 162 (8. September 1955), Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten.

<sup>124</sup> Eingetragenes Warenzeichen der Farbwerke Hoechst AG.

<sup>125</sup> F. J. BOCKHOFF und J. A. NEUMANN, *Chem. Eng.* 62 (1955) H. 9, S. 282.

<sup>126</sup> A. KRAUSE, *Chem.-Ztg.* 79 (1955) 657.

<sup>127</sup> St. REINER, *Chem.-Ztg.* 81 (1957) 203.

<sup>128</sup> Bubeck & Dolder, Basel 4.

<sup>129</sup> *Chem.-Ztg.* 81 (1957) 415.

<sup>130</sup> C. L. PETZE, *Modern Plastics* 33 (1956) 207.

<sup>131</sup> P. SCHNEIDER und A. WUNDERER, *Kunststoffe* 47 (1957) 147.

<sup>132</sup> D. B. Pat. 958 869, Badische Anilin- & Sodafabrik.

<sup>133</sup> R. DUMON, *Rev. gén. Mécan.* 40 (1956) 315.

<sup>134</sup> *Chem.-Ing.-Techn.* 26 (1954) 532.

<sup>135</sup> D. B. Pat. Anm. F 17 322 IV b, Auslegeschrift 1 010 733 (16. Juni 1957).

<sup>136</sup> F. STASTNY, *Kältetechn.* 7 (1955) 75.

<sup>137</sup> K. SEIFFERT, *Chem.-Ztg.* 79 (1955) 273.

<sup>138</sup> H. ANDERS, *Plastverarbeiter* 6 (1955) 382.

<sup>139</sup> H. HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

gleichzeitige Temperaturerhöhung leiten die Polymerisation ein. Über die Dauerfestigkeit solcher Werkstoffe unter verschiedenen Bedingungen wurde gleichfalls berichtet<sup>140</sup>.

Eine neue Kunststoffgruppe bilden *polymere organische Schwefelverbindungen*<sup>141</sup>. Durch Zusatz eines Härtemittels, wie Amine oder Blei- bzw. Kobalt-Verbindungen, werden diese Verbindungen zu gummiähnlichen Stoffen ausgearbeitet. Ein Zusatz von Füllstoffen ergibt chemikalienfeste, aber nicht wärmebeständige Werkstoffe.

#### Verbundwerkstoffe

Über die *Vernickelung* metallischer Werkstoffe ist eine gute Übersicht erschienen<sup>142</sup>. Zunehmende Anwendung fand aber auch das stromlose *Kanigen-Vernickelungsverfahren*<sup>143</sup>. Das dazu verwendete Bad enthält ein Nickelsalz und ein Hypophosphit sowie glanzbildende und stabilisierende Zusätze<sup>144, 145</sup>. In Gegenwart katalytisch wirkender Metalle wird das Nickelsalz vom Hypophosphit zu einer metallischen Nickel-Phosphor-Verbindung reduziert. Die auf der zu überziehenden Oberfläche ausgeschiedene Legierung besteht aus etwa 92% Nickel und 7% Phosphor. Der Überzug ist absolut porenfrei und hat eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Walznickel. Die Härte der Schicht beträgt 49 HRc; sie kann jedoch durch Erhitzen auf 400°C bis 67 HRc gesteigert werden<sup>146</sup>. Werkstücke mit einer Kanigenschicht sind leicht zu löten. Über die Kosten der Durchführung dieses Verfahrens wurde berichtet<sup>147</sup>. Das deutsche *Nirestan-Verfahren* beruht auf dem gleichen Prinzip.

Durch Diffusionsprozesse auf Metalloberflächen erzeugte Schichten haben sich vielfach bewährt. Außer dem bekannten *Alitieren* werden Aluminiumüberzüge auch nach dem *Aldip-Verfahren*<sup>148</sup> aufgebracht. Eine

neuartige Methode zum *Diffusionsverchromen* ist das O.N.E.R.A-Verfahren, nach welchem unlegierter Stahl unter Schutzgasatmosphäre mit Fluor und Chrom behandelt wird<sup>149</sup>. Auch Sintermetallerzeugnisse werden heute diffusionsverchromt<sup>150</sup>.

Als hochwärmefeste Überzüge auf Metallen werden *keramische Materialien* im Flammstanzverfahren aufgetragen. Verwendet werden dazu hauptsächlich Tonerde, Zirkonoxyd und Zirkonsilikat, aber auch Chrom-, Titan-, Cer- und Magnesiumoxyd. Neben Metallen können Kohle und Graphit auf diese Art behandelt werden<sup>151</sup>. Die festhaftenden Überzüge sind beständig gegen Temperaturen bis 1650° und gegen Gaserosion bei Überschallgeschwindigkeit<sup>152</sup>. Die aufgetragenen Schichten sind so dünn, daß überzogene Bleche gestanzt werden können<sup>153</sup>. Über die physikalischen Eigenschaften eines solchen Verbundmaterials, seine Härte und die betriebliche Eignung wurde berichtet<sup>154</sup>.

Das galvanisch auf Stahloberflächen aufgebraute *Cadmium* ist alkalibeständig, gut lötbar und oxydiert bei Zimmertemperatur nicht<sup>155</sup>. Durch ein spezielles Bad kann aber auch ein Cadmium-Titan-Überzug aufgetragen werden, der den Zink-Titan-Überzügen und der Hartverchromung in der Wirkung als Korrosionsschutz weit überlegen sein soll<sup>156</sup>.

#### Zusammenfassung

Der ständige und stetige Fortschritt auf dem Gebiet der Werkstofftechnik erweitert auch den chemischen und verwandten Industrien die Möglichkeit, ihre Arbeitsweisen großtechnisch in dauerhaften und wirtschaftlich arbeitenden Einrichtungen durchzuführen. Einen Überblick über die dabei zu beobachtenden Tendenzen gibt die Zusammenstellung, die bewußt darauf verzichtet, ein erschöpfender Bericht zu sein.

<sup>140</sup> K. H. BOLLER, *Modern Plastics* 34 (1957) H. 10, S. 163.

<sup>141</sup> J. S. JORCZAK, *Materials & Methods* 41 (1955) H. 5, S. 110.

<sup>142</sup> The Mond Nickel Company Ltd., *Nickel Plating for Engineers*.

<sup>143</sup> *Génie Civil* 77 (1957) 346.

<sup>144</sup> G. GUTZEIT, *Rev. Aluminium* 33 (1956) 804.

<sup>145</sup> E. T. MAPP und G. GUTZEIT, *Corrosion Technol.* 3 (1956) 331.

<sup>146</sup> Prospekt *Kanigen* der Seurec S.A., Paris 8<sup>e</sup>.

<sup>147</sup> W. J. CREHAN, *Product Eng.* 26 (1955) H. 7, S. 148.

<sup>148</sup> *Diesel Power* 32 (1954) H. 12, S. 29.

<sup>155</sup> J. KOSMOS, *Plating* 43 (1956) 1235.

<sup>156</sup> R. MICHEL, *Corrosion & Anticorrosion* 4 (1956) H. 1, S. 36.

<sup>149</sup> PH. GALMICHE, *Rev. Métallurgie* 51 (1954) 489.

<sup>150</sup> R. P. SEELIG und R. L. WACHTELL, *Powder Met. Bull.* 7 (1956) 153.

<sup>151</sup> M. W. RILEY, *Materials & Methods* 42 (1955) H. 3, S. 96.

<sup>152</sup> *Met. Finishing* 2 (1956) 463.

<sup>153</sup> J. J. JAKLITSCH, *Mech. Eng.* 76 (1954) 918.

<sup>154</sup> *Foundry Trade J.* 102 (1957) 417.