

**Reine und angewandte Metallkunde
in Einzeldarstellungen**

6

Blei und Bleilegierungen

Von

Wilhelm Hofmann

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Köster

6

Blei und Bleilegierungen

Metallkunde und Technologie

Von

Dr.-Ing. habil. Wilhelm Hofmann

Dozent für Metallkunde
an der Technischen Hochschule Berlin

Mit einem Geleitwort von

Dr.-Ing. habil. Heinrich Hanemann

o. Professor für Metallkunde an der Technischen Hochschule Berlin

Mit 277 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1941

ISBN 978-3-662-30684-0 ISBN 978-3-662-30755-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-30755-7

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

Copyright 1941 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1941

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1941

Zum Geleit.

Die Erzeugung und Verarbeitung des Aluminiums ist von Anbeginn durch Wissenschaftler geleitet worden; Kupfer, Zinn, Gold, Silber, Eisen und Blei aber hat die Menschheit gewonnen und verwandt, lange ehe es eine Wissenschaft gab. Die wissenschaftliche Metallkunde ist seit den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts unter Anwendung auf Eisen, Kupfer und Edelmetalle entwickelt worden. Das Blei wurde vernachlässigt. Noch vor 10 Jahren waren der innere Aufbau der Bleilegerungen und seine technologischen Veränderungen, ja selbst das Festigkeitsverhalten des Bleies unbekannt.

Obwohl Deutschland nicht zu den Ländern mit großer Bleierzeugung gehörte, hat die deutsche Bleiindustrie es übernommen, Wandel zu schaffen. Sie begründete 1936 die Bleiforschungsstelle im Institut für Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin mit der Aufgabe, die Metallkunde des Bleies wissenschaftlich zu bearbeiten.

Wenn die vorhandenen wissenschaftlichen Kenntnisse auf einem neuen Sondergebiet eingesetzt werden, so rückt damit dies Gebiet in die Front der wissenschaftlichen Gesamtentwicklung. Infolge seiner großen inneren Beweglichkeit kriecht Blei meßbar bei mechanischer Beanspruchung schon in Zimmertemperatur. Sein Korrosionsverhalten zeigt besonders deutliche Passivitätserscheinungen. Daher hat die Untersuchung dieser beiden Eigenschaften zu Ergebnissen geführt, die für die Metallkunde allgemein von Bedeutung sind.

Herr Dr. habil. W. Hofmann hat in der Bleiforschungsstelle seit ihrer Begründung gearbeitet. Das vorliegende Buch faßt deren Erfahrungen und Ergebnisse zugleich mit dem Inhalt der Weltliteratur über Blei zusammen. Für die Bleiindustrie und alle Industrien, die mit Blei arbeiten, die chemische Industrie, die Kabelwerke, die Akkumulatorenindustrie und zahlreiche öffentliche Betriebe ist nun eine wissenschaftliche Metallkunde des Bleies geschaffen. Das Blei wird an viel mehr Stellen verwandt, als der Nichtfachmann ahnt. Aber auch für die Ingenieure und Wissenschaftler, die mit anderen Metallen als Blei befaßt sind, wird dies Buch wertvoll sein, da die an Blei gewonnenen Einsichten eine Grundlage für die Beurteilung auch der anderen Metalle vermitteln.

H. Hanemann.

Vorwort.

Während der grundsätzliche Aufbau der wichtigsten Bleilegierungen schon seit langem bekannt ist, wurden die Feinheiten des Gefüges, seine Veränderungen durch Wärmebehandlung, Verformung oder sogar schon durch das Lagern sowie die damit zusammenhängenden besonderen mechanischen Eigenschaften von Blei erst in den verfloßenen eineinhalb Jahrzehnten eingehender untersucht. In Deutschland hat sich in den letzten Jahren vor allem die Bleiforschungsstelle am Institut für Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin mit der Klärung dieser Fragen befaßt. Da bis jetzt sehr wenig zusammenfassendes Schrifttum über Blei vorhanden ist, dürfte somit das Bedürfnis nach einer neueren, eingehenden Darstellung bestehen. Diese muß neben der Metallkunde des Bleies auch seine Technologie enthalten, da nur eine Berücksichtigung beider zu einer umfassenden Kenntnis des Werkstoffes Blei führt.

Es wäre nahe gelegen, den technologischen Abschnitt dieses Buches einem Praktiker zu übertragen. Dieser Weg wurde nicht beschritten, da die Technologie des Bleies aus einer Anzahl von nebeneinanderstehenden Gebieten, wie Kabeltechnik, Bleiwarenfabriken, Druckereien, Akkumulatorenfirmen besteht, die wenig Fühlung miteinander haben. Die Übertragung jedes dieser Gebiete an einen eigenen Bearbeiter wäre wohl für ein Handbuch angebracht, würde dagegen im Rahmen eines Buches der vorliegenden Schriftenreihe dessen Einheitlichkeit zerstören. Vor allem hätte sich so die weitgehend metallkundliche Durchdringung der Technologie, wie sie hier durchgeführt wurde, kaum erreichen lassen.

Als Unterlage für die Abfassung des technologischen Teiles kamen zunächst verschiedene Sonderdarstellungen, etwa der Kabel- und Akkumulatorentechnik, des Spritzgusses, der Lagermetalle, der Galvanotechnik in Betracht. Metallkundliche Gesichtspunkte spielen in diesem Schrifttum meist nur eine untergeordnete Rolle. Eine Ausnahme macht vor allem das kürzlich von R. Kühnel herausgegebene Buch „Werkstoffe für Gleitlager“. Namentlich der Abschnitt über gehärtete Bleilagermetalle von F. K. v. Göler und N. Weber ist größtenteils als Originalveröffentlichung aufzufassen. Ich habe mich aus diesem Grunde im Abschnitt Bleilagermetalle auf einen Überblick beschränkt und verweise bezüglich der Einzelheiten auf obiges Werk.

Auch der Abschnitt über Lötmetalle wurde mit Rücksicht auf schon vorhandene Bücher kurz gefaßt. Neben den erwähnten Sonderdarstellungen und Originalarbeiten der Zeitschriften kam noch als Quelle ein

fesselnd geschriebenes, aber mehr volkstümliches und für die Werbung bestimmtes Buch, C. Harn, „Lead, The Precious Metal“, in Betracht.

Da die Objektivität von Veröffentlichungen in Zeitschriften auf technologischem Gebiet nicht immer selbstverständlich ist, war von vornherein klar, daß dieser Teil des Buches die Mitarbeit von Firmen, sei es durch Besichtigungen oder Auskünfte, sei es durch Überlassung von Proben, voraussetzt. Von dem Gesehenen oder Gehörten konnte selbstverständlich nur das niedergeschrieben werden, was für die Öffentlichkeit bestimmt war.

An mitarbeitenden Firmen seien außer den im Text erwähnten genannt:
 Accumulatoren-Fabrik Dr. Th. Sonnenschein, Berlin,
 Prof. Dr. Lange† und Prof. Dr. Baars in Accumulatoren-Fabrik A.G.,
 Werk Hagen i. W.,
 Baum & Schubert, Galvanoplastische Werkstätten, Berlin,
 Bergmann-Elektrizitätswerke A.G., Berlin,
 Direktor Weber in Bleiindustrie A.G., Freiberg i. Sa.,
 Bleiwarenfabrik Halsbrücke,
 Bleiwerk Goslar K.G.,
 Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart,
 Deutscher Schwachstromkabel-Verband, Berlin,
 Dipl.-Ing. Strunk in Deutscher Verlag, Berlin,
 Dipl.-Ing. W. Prümm in Felten & Guillaume Carlswerk A.G., Köln-
 Mülheim,
 Forschungsinstitut für das graphische Gewerbe, Berlin,
 Holzapfel und Hilgers G. m. b. H., Berlin,
 Gebr. Koppe A.G., Berlin,
 Dipl.-Ing. P. Wieghardt in Krupp-Grusonwerk A.G., Magdeburg-
 Buckau,
 Küstermann & Co., Berlin,
 Loewe-Fabriken, Berlin,
 Dr.-Ing. A. Weyel in Mannesmannröhren-Werke, Gelsenkirchen,
 W. Markmann, Berlin,
 Mergenthaler Setzmaschinen-Fabrik G. m. b. H., Berlin,
 Metallgesellschaft A.G., Frankfurt/Main,
 Metallisator A.G., Berlin,
 Ingenieurbüro des Scherl-Verlages, Berlin,
 Prof. Dr. M. Schlötter, Berlin,
 Dr. H. Hering in Siemens-Schuckertwerke A.G., Kabelwerk Berlin-
 Gartenfeld,
 G. F. Steinmeyer & Co., Öttingen (Bayern),
 W. Stockmeyer, Minden i. W.,
 C. H. Torrey, Berlin,
 Vereinigte Deutsche Metallwerke A.G., Köln-Ehrenfeld.

Den genannten, sowie vielen weiteren Firmen, bin ich für den zum Zustandekommen des Buches geleisteten Beitrag zu größtem Dank verpflichtet.

Die Abfassung des Buches wäre ohne die weitgehende Verwendung der durch die Bleiforschungsstelle geschaffenen Grundlagen nicht möglich gewesen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter der Bleiforschungsstelle, Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hanemann für die Überlassung dieser Unterlagen und für die gegebenen Ratschläge und Anregungen ergebenst zu danken. Meinen verbindlichsten Dank schulde ich Fräulein Dr.-Ing. Angelica Schrader, die die Metallkunde des Bleies vor allem durch mikroskopische Arbeiten gefördert und an dem Zustandekommen der Gefügebilder des Buches ein großes Verdienst hat. Fräulein Gudrun Dellschau hat durch experimentelle, organisatorische, zeichnerische Arbeiten, sowie durch das Lesen der Korrekturen vielseitigen Anteil an dem Werk genommen, wofür ich ihr wärmstens danke. Den Herren, Prof. Dr. O. Haehnel, Prof. Dr.-Ing. E. J. Kohlmeyer, Oberreichsbahnrat Dr.-Ing. R. Kühnel, Dr.-Ing. E. Lüder, Dr. phil. G. Schikorr, sämtliche in Berlin, und Herrn Dozenten Dr. habil. E. Scheil, Stuttgart, danke ich für viele Anregungen. Herzlicher Dank gilt endlich den Herren Dr.-Ing. H. Benad, Dr.-Ing. habil. W. Leitgeb und vor allem Dr.-Ing. H. Töllner für die Durchsicht der Korrekturen und der Verlagsbuchhandlung für die vorzügliche Ausstattung des Werkes.

Berlin, im Januar 1941.

Wilhelm Hofmann.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Allgemeines	1
I. Geochemie. Produktion	1
II. Hüttenmännische Gewinnung. Bleisorten	3
III. Physikalische Eigenschaften	6
1. Atomgewicht	6
2. Kristallstruktur, Dichte, thermische Ausdehnung	6
3. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck	7
4. Spezifische Wärme, Schmelz- und Verdampfungswärme	8
5. Oberflächenspannung und innere Reibung	9
6. Wärme- und elektrische Leitfähigkeit	9
7. Magnetische, akustische und optische Eigenschaften	10
B. Blei und Bleilegierungen	10
I. Herstellung von Bleischliffen für die Gefügeuntersuchung	10
II. Zweistoff-Legierungen	13
1. Allgemeiner Überblick	13
2. Blei-Aluminium	15
3. Blei-Antimon	15
a) Herstellung und Aufbau der Legierungen	15
b) Gießeigenschaften. Physikalische Eigenschaften	18
c) Mechanische Eigenschaften	20
d) Aushärtung	22
4. Blei-Arsen	27
5. Blei-Barium	29
6. Blei-Eisen	30
7. Blei-Gold	30
8. Blei-Kadmium	30
9. Blei-Kalium	33
10. Blei-Kalzium	33
11. Blei-Kupfer	39
12. Blei-Lithium	41
13. Blei-Magnesium	42
14. Blei-Natrium	44
15. Blei-Nickel	46
16. Blei-Quecksilber	47
17. Blei-Sauerstoff	48
18. Blei-Schwefel	49
19. Blei-Selen	49
20. Blei-Silber	50
21. Blei-Strontium	52
22. Blei-Tellur	52
23. Blei-Thallium	56
24. Blei-Wismut	56

	Seite
25. Blei-Zink	60
26. Blei-Zinn	62
III. Dreistoff-Legierungen	66
1. Blei-Antimon-Arsen	66
2. Blei-Antimon-Kadmium	68
3. Blei-Antimon-Kupfer	70
4. Blei-Antimon-Magnesium	73
5. Blei-Antimon-Wismut	73
6. Blei-Antimon-Zinn	74
7. Blei-Antimon-Zinn	75
8. Blei-Barium-Kalzium	83
9. Blei-Kadmium-Wismut	84
10. Blei-Kadmium-Zinn	85
11. Blei-Kadmium-Zinn	86
12. Blei-Kalzium-Natrium	87
13. Blei-Kupfer-Nickel	87
14. Blei-Kupfer-Silber	89
15. Blei-Kupfer-Zinn	89
16. Blei-Magnesium-Zinn	90
17. Blei-Natrium-Quecksilber	92
18. Blei-Natrium-Zinn	93
19. Blei-Silber-Zinn	93
20. Blei-Silber-Zinn	95
21. Blei-Wismut-Zinn	96
22. Blei-Wismut-Zinn	96
23. Blei-Zinn-Zinn	98
24. Schlußbemerkung	99
IV. Besondere Eigenschaften des Bleies und seiner Legierungen	99
1. Reckung und Rekristallisation	99
a) Vorbemerkung	99
b) Kristallographische Vorgänge beim Recken von Blei. Texturen	100
c) Änderung der Eigenschaften beim Recken und Wiederkehr beim Lagern und Anlassen	101
d) Die Rekristallisationsschwelle. Rekristallisationsverzögernde Beimengungen. Das sogenannte Altern von Blei	102
e) Zeitlicher Verlauf des Kornwachstums. Rekristallisationsschau- bilder. Grobkornbildung	106
2. Mechanische Eigenschaften im Kurzversuch	108
a) Physikalische Konstanten	108
b) Meßwerte aus dem Zugversuch	109
c) Analyse des Zugversuches	111
d) Die Härte	113
e) Druck-, Stauch- und Kerbschlagversuche	115
3. Dauerstand- bzw. Kriechfestigkeit	116
a) Grundlegende Erscheinungen	116
b) Durchführung und Auswertung der Messungen. Art der Kriech- kurven	117
c) Abhängigkeit des Kriechens von Spannung, Temperatur und Korngröße	120
d) Wirkung von Reckungen	122
e) Wirkung unterbrochener Belastung	123

	Seite
f) Kriechen bei Biegebeanspruchung	124
g) Versuche an Einkristallen	125
h) Gibt es eine wahre Kriechgrenze?	126
i) Zeitstandfestigkeit	127
k) Dynamische Kriechfestigkeit	128
l) Allgemeine Ergebnisse an einzelnen Legierungen	130
4. Dauerfestigkeit (Wechselfestigkeit)	133
5. Härtung und Wärmebehandlung von Blei. Verschiedene Zustände einer Bleilegierung	140
6. Schlußbemerkung	144
V. Blei als korrosionsbeständiger Werkstoff	144
1. Grundlegende chemische Eigenschaften.	144
2. Beständigkeit gegen Schwefelsäure.	148
a) Grundlagen	148
b) Wirkung kleiner Beimengungen in Blei	148
c) Schwefelsäurebeständigkeit von Hartblei	156
d) Die Korrosion in Nitrose	157
e) Weitere Erscheinungen, Zusammenfassung	159
3. Beständigkeit gegen anorganische und organische Säuren sowie weitere Chemikalien	160
a) Halogensäuren	160
b) Salpetersäure und Mischsäuren	160
c) Phosphorsäure	161
d) Schweflige Säure	161
e) Organische Säuren	161
f) Alkalien und Ammoniak	162
g) Salzlösungen	163
h) Sonstiges	164
4. Bleianoden	164
5. Das Verhalten von Blei gegenüber Wasser	165
a) Destilliertes Wasser ohne Luftzutritt	165
b) Destilliertes Wasser unter Luftzutritt	166
c) Leitungswasser. Meerwasser	167
6. Das Verhalten von Blei im Erdboden	171
a) Bodenkorrosion	171
b) Das Verhalten von Röhrenkabeln	174
c) Fremdstromkorrosion	176
7. Tierfraß.	177
C. Die technische Verarbeitung von Blei	179
I. Gußlegierungen	179
1. Schmelzen und Gießen	179
a) Schmelzen	179
b) Gießen	182
2. Bleiakkumulatoren	186
a) Allgemeiner Aufbau	186
b) Die Akkumulatorenplatten	188
c) Besondere Erscheinungen und Fehler.	192
3. Spritzguß	196
4. Bleilegierungen im graphischen Gewerbe	197
a) Arbeitsverfahren im allgemeinen	197
b) Zusammensetzung, Aufbau und Festigkeitseigenschaften der Legierungen	198

	Seite
c) Gießeigenschaften	200
d) Fehlerscheinungen	202
5. Lagermetalle	203
a) Weißmetalle auf Bleibasis	203
b) Gehärtete Bleilagermetalle	206
6. Leichtschmelzende Legierungen	210
II. Spanlose Formgebung	211
1. Allgemeines über das Strangpressen von Blei	211
2. Kabelmäntel	214
a) Allgemeiner Aufbau der Kabel	214
b) Herstellung der Bleikabelmäntel	217
c) Kabelmantel-Legierungen	219
d) Besondere Erscheinungen und Fehler. Bleimantel-Umpreß- maschine	223
3. Rohre, Drähte, Trapse	231
a) Herstellungsverfahren	231
b) Aufbau. Besondere Erscheinungen und Fehler	233
c) Wandstärke und Dauerstandfestigkeit von Weich- und Hartblei- rohren	239
4. Das Walzen von Blei	241
5. Kaltspritzen und Ziehen	247
III. Metallische Überzüge. Verbindungsarbeiten	247
1. Verbleiung	247
a) Allgemeines	247
b) Feuerverbleiung	248
c) Homogene Verbleiung	248
d) Spritzverbleiung	250
e) Galvanische Verbleiung	252
f) Bleiplattierung	254
g) Bleiblechaskleidungen	254
2. Schweißen und Löten von Blei	254
3. Blei in Weichloten	256
a) Zusammensetzung und Aufbau	256
b) Eigenschaften	258
Literaturverzeichnis (zugleich Namenverzeichnis)	261
Sachverzeichnis	281

A. Allgemeines.

I. Geochemie. Produktion.

Die Bleierze, deren wichtigstes Bleiglanz, PbS , ist, haben sich im Zusammenhang mit der Erstarrung der magmatischen Gesteine gebildet. Als Hauptprodukt der Erstarrung kristallisierten die Silikate. Die seltenen Elemente und flüchtigen Bestandteile reicherten sich in der Restschmelze an, die mit sinkender Temperatur immer mehr wässerigen Charakter annahm (hydrothermales Stadium). Die Restlösung drang in Spalten des Gesteines ein und führte unter anderem zur Abscheidung von Erzen (Erzgänge). Erze bildeten sich auch durch eine chemische Umsetzung des Nebengesteines mit der Erzlösung (Metasomatose). Verhältnismäßig selten trat eine solche Anreicherung der Erze ein, daß man von einer Lagerstätte sprechen kann. Bleierze sind häufig vergesellschaftet mit Zinkerzen. Der Bleiglanz hat meist einen gewissen Gehalt an Silber und in geringer Menge auch an anderen Edelmetallen.

Eine Schätzung des Weltvorrates an nutzbaren Metallen in den bekannten Lagerstätten und Gegenüberstellung der Weltproduktion von 1930 hat für Blei das Ergebnis gebracht, daß die Lagerstätten nur noch für 8 Jahre ausreichen (446). Das Ergebnis ist nicht wörtlich zu nehmen, da ja weiterhin mit der Auffindung neuer Lagerstätten und mit der Auswertung bekannter, aber schwierig auszubeutender Lagerstätten zu rechnen ist. Wenn Blei sich in der Erdrinde nur mit einem Anteil von 0,0008 bzw. 0,0016% findet und damit zu den weniger häufigen Metallen zählt, so übersteigt doch sein spurenhafte Vorkommen bis zu 1 km Tiefe, ähnlich wie bei anderen Metallen, dasjenige in Lagerstätten um mehr als das 10^5 fache (446 bzw. 209).

Durch Verbesserung der Aufbereitungsverfahren wird es möglich sein, auch Lagerstätten mit geringerer Konzentration auszunutzen. Bei Blei werden bisher Gehalte bis etwa 2% verarbeitet. Die Grenze ist durch den Wert des Metalles gegeben. Umgekehrt wird dessen Preis von der Häufigkeit des Vorkommens beeinflußt.

Die folgenden Angaben über die Bergwerks- und Hüttenproduktion von Blei sind den Statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft A.G., 40. Jahrgang, 1939, entnommen.

Für Deutschland ist noch besonders zu bemerken, daß zu der hierin angegebenen Zahl für die Hüttenproduktion die Bleieinfuhr und außerdem 21 600 t Umschmelzblei hinzukommen, sodaß die gesamte

Zahlentafel I. Weltproduktion von Bleierzen
und metallischem Blei.

	Bergwerks- produktion 1938. Bleihalt 1000 metr. t	Hüttenproduk- tion 1938 ohne Umschmelzblei 1000 metr. t
Deutschland	96,0	185,2
Belgien		86,0
Frankreich	5,0	39,0
Griechenland	4,1	4,1
Großbritannien	30,2	11,0
Italien	41,0	43,3
Jugoslawien	77,4	8,6
Polen	5,3	13,1
Rumänien	7,0	7,0
Schweden	9,0	
Spanien	32,0	36,0
Tschechoslowakei	4,0	5,0
UdSSR. in Europa	19,0	19,0
Übriges Europa	2,0	0,1
Europa	<u>332,0</u>	<u>457,4</u>
Burma	84,9	81,4
China	1,7	1,5
Japan	12,0	12,0
Korea		10,0
Türkei (asiatische)	5,2	0,9
UdSSR. in Asien	50,0	50,0
Übriges Asien	18,0	
Asien	<u>171,8</u>	<u>155,8</u>
Algerien	5,0	
Belgisch-Kongo	4,6	
Deutsch-Südwest-Afrika unter Mandat	18,0	
Französisch-Marokko	19,0	
Nordrhodesien	0,3	0,3
Tunis	16,0	23,8
Übriges Afrika	1,0	3,2
Afrika	<u>63,9</u>	<u>27,3</u>
Vereinigte Staaten	331,4	336,0
Argentinien	22,4	9,9
Bolivien	13,2	
Kanada	190,0	182,9
Mexiko	282,4	219,6
Neufundland	28,0	
Peru	55,0	26,1
Übriges Amerika	1,6	
Amerika	<u>924,0</u>	<u>774,5</u>
Australien und Ozeanien	<u>278,8</u>	<u>227,3</u>
Produktion	<u>1770,5</u>	<u>1642,3</u>

Versorgung im Jahr 1938 282500 t betrug. In den Zahlen sind die Werte für die Ostmark und ab 1. Oktober 1938 auch die für das Sudetenland enthalten.

Als Beispiel für die verschiedenen Verwendungsarten von Blei soll eine amerikanische Statistik (94) gebracht werden.

Zahlentafel 2.

Verwendung von Hütten- und Altblei in USA. im Jahre 1937. metr. t.

Bleiweiß	Glätte Mennige ¹	Sammler	Kabel	Bauwesen	Automobile
78000 12,6 %	51700 8,4 %	174100 28,2 %	84400 13,6 %	40800 6,6 %	10900 1,8 %
Eisenbahnen	Schiffbau	Munition	Verbleiung	Folien	Lagermetall
3400 0,6 %	300	35800 5,8 %	5800 0,9 %	19700 3,2 %	13600 2,2 %
Lötmetall	Lettermetall	Dichtungsblei	Guß	Sonstiges ²	Gesamt
20000 3,2 %	15400 2,5 %	13600 2,2 %	5400 0,9 %	45400 7,3 %	618500

In Deutschland verteilte sich der Bleiverbrauch im Jahre 1936 von 178000 t etwas anders. 39% wurden für Kabel, 20% für Farben, 15% für Akkumulatoren und 26% anderweitig verwendet (212).

II. Hüttenmännische Gewinnung (570, 600). Bleisorten.

In den Bleihütten wird durch die Röstreduktionsarbeit zunächst „Werkblei“ mit einem Reinheitsgrad von etwa 98 bis 99% erschmolzen. Es enthält neben den Edelmetallen vor allem Beimengungen von Antimon, Arsen, Zinn, Kupfer und Wismut.

Die Hauptmenge des Kupfers seigert bei niedrigen Temperaturen im Seigerkessel (bzw. Seigerofen) aus, da die Löslichkeit von Kupfer in Blei hier nur gering ist (S. 39). Die Entkupferung im Kessel ist besonders vollständig, wenn man die durch das Ausseigern gebildeten „Schlicker“ erst nach Wiedereinrühren in das Bad entfernt. Das Durchrühren wird mit Schwefel fortgesetzt (196). Nun wird die Temperatur im Raffinierofen gesteigert und durch reichlichen Luftzutritt eine selektive Oxydation des Zinns, Arsens und Antimons erreicht. Es bildet sich der Zinn-, Arsen- und Antimonabstrich. Die genannten Elemente können auch durch oxydierende Salzschnmelzen nach dem Harris-Verfahren abgeschieden werden.

¹ Ohne Oxyde für Bleisammler.

² Vor allem Bleitetraäthyl.

Zahlentafel 3. Zusammensetzung

	Ag	As	Au	Bi	Cd
Elektrolytblei	0,0010	0,0003	0,000014	0,0077	
Elektrolytblei	Spur			0,007	
Harris-Hüttenweichblei				0,045	
Pattinson-Weichblei	0,0024	0,0004	0,00006	0,0090	
Bleiberger Bergwerks-Union	Spur	Spur bis 0,0020		—	
Feinblei Harz 99,99 (Lautenthal). Marke Magdalenenhütte Mechnich	0,0007			0,0020	0,0001
(MMM) Extra	0,00120			0,00033	
Brokenhill	0,00052	—		0,0010	Spur
Cerro Peru	—	—		0,00032	—
ASTM standards, Maximalgehalte:					
Grad I („Korrodiertes Blei“ ²)	0,0015	0,0015		0,05	
Grad II („Chemisches Blei“)	0,002 (min.) bis 0,02			0,005	
Grad III (Gewöhnliches Blei)	0,002			0,15	
Grad IIIa				0,25	

¹ Differenz.² Das heißt für die Bleiweißerstellung verwendbar.

Das durch den Raffinationsprozeß gegangene Blei wird nun entsilbert. Dies geschieht im allgemeinen nach dem Zinkentsilberungsverfahren von Parkes, dessen Grundlagen mit dem Dreistoffsystem Blei-Silber-Zink behandelt werden (S. 95). Durch das Parkes-Verfahren werden auch gleichzeitig die letzten Reste von Kupfer entfernt. Das entsilberte Blei ist im wesentlichen eine eutektische Schmelze von Blei und Zink. Die Entzinkung erfolgt durch selektive Oxydation an Luft, durch Behandlung mit Wasserdampf, oder vermittels oxydierender Salzschnmelzen nach dem Harris-Verfahren. Auch ohne Harris-Anlage ist hierbei eine Vorbehandlung mit Ätznatron vorteilhaft (196).

In Halsbrücke wird teilweise nach dem Pattinson-Verfahren entsilbert, dessen Grundlage sich aus dem Zustandsschaubild Blei-Silber ergibt. Bei der Abkühlung einer silberhaltigen Schmelze scheidet sich zunächst ein Blei mit geringem Silbergehalt ab, das entfernt wird, während eine silberreichere Legierung übrig bleibt. Durch mehrmalige Wiederholung der Trennung erhält man reines Blei und eine Blei-Silber-Legierung mit höchstens eutektischer Konzentration, die auf Edelmetall weiter verarbeitet wird. Wichtig ist die Tatsache, daß diese Restschmelze auch die Hauptmenge des Wismuts enthält. Eine Entfernung der letzten Spuren von Kupfer aus dem Blei erfolgt nicht, sodaß Pattinson-Blei in der Hauptsache als eutektische Legierung von Kupfer und Blei angesehen werden kann. Auf eine Entsilberung des Bleies wird auch heute noch unter Umständen verzichtet. So wird nicht entsilbertes Blei von

einiger Weichbleisorten (Gew.-Prozente).

Cu	Fe	Ni	Sb	Sn	Tl	Zn	Pb	
0,0023	0,0018		0,0011			0,0006		
	0,0006	0,0002	0,0005	0,0002		0,0004	99,985	
0,0007	0,0010		0,0003	—		0,0005	99,95	
0,0600	0,0006		0,0007			0,0003		
0,0010 bis	0,0020 bis		0,0020 bis	—		0,0010 bis		natürlich silberfrei (270)
0,0020	0,0030		0,0040			0,0030		
0,0004	0,0004		0,0005	0,0005		0,0006	99,99 ¹	
—	0,00208		0,00335			0,00022	99,993 ¹	
0,0004	0,00073		0,00642	—		0,00024		
0,00013	0,0004	0,0002	0,0002	—	0,0005	—		Spuren von Alkalimetall
0,0015	0,002		Sb + Sn 0,0095			0,0015	99,94 ³	Ag + Cu max. 0,0025
0,04(min.) bis 0,08	0,0015					0,001	99,90 ³	As + Sb + Sn max. 0,002
0,0025	0,002					0,002	99,85 ³	As + Sb + Sn max. 0,015
							99,73 ³	IIIa sonst wie III

³ Differenz, Mindestgehalt.

Southeastern Missouri unter der Bezeichnung chemisches Blei oder Säureblei vielfach im amerikanischen Schrifttum erwähnt (Zahlentafel 3 und S. 150).

Das nach den angedeuteten oder anderen thermischen Verfahren hergestellte Blei wird Originalhüttenweichblei genannt. Es besitzt vielfach einen Reinheitsgrad von 99,98 bis 99,99%. Als doppelt raffiniertes Weichblei wird dagegen Altblei bezeichnet, welches einer besonders sorgfältigen Raffination unterzogen wurde. Bleisorten mit größeren Wismutgehalten sind für manche Zwecke nicht geeignet (S. 59). Die Entfernung von Wismut ist daher ein wichtiges und wegen seiner Schwierigkeit viel bearbeitetes Problem der Bleiverhüttung. Für die Entfernung von Wismut kommt vor allem die Bleielektrolyse in Frage. Sie ist aber kostspielig und nur wirtschaftlich, wenn der Wismutgehalt über 0,5% beträgt. Andererseits ist eine weniger vollständige Entfernung von Wismut mittels Kalzium, Barium, Magnesium, Antimon möglich und wird an verschiedenen Orten angewandt (600, 56, 365).

Für die Zusammensetzung von Originalhüttenweichblei bestehen in Deutschland, abgesehen von gewissen Preisvorschriften, keine Normen. Es seien daher die Zusammensetzungen einiger Bleisorten der letzten Jahre angeführt. Die Angaben sollen entweder ein besonderes Verfahren (z. B. Halsbrücke) oder einen besonders hohen Reinheitsgrad kennzeichnen. Die amerikanischen Normen für Hüttenweichblei sind angefügt (22), (Zahlentafel 3).

Grundsätzlich ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung einer Bleisorte Schwankungen unterworfen ist. Diese sind naturgemäß um so größer, je mannigfaltiger die Erzbasis des betreffenden Hüttenwerkes ist. Eine besonders günstige Erzbasis, wie sie sich in Deutschland nur in kleinerem Umfang in Mechnich und Bad Grund findet, besitzen z. B. die Hüttenwerke in Port Pirie, Australien. Hierauf ist die große Reinheit des dort erzeugten Brokenhill-Bleies zurückzuführen. Die Raffination erfolgt in einem kontinuierlichen Verfahren (636).

Für wissenschaftliche Zwecke sind Bleisorten von besonders hoher Reinheit hergestellt worden. Diese sind für die Untersuchung grundsätzlicher Vorgänge, wie der Korrosion oder der Aushärtung, von großem Wert. Es sind vor allem zu erwähnen Kahlbaumblei mit einem Reinheitsgrad bis zu 99,999% [vgl. jedoch (199)] und das in der Universität Melbourne hergestellte Elektrolytblei mit einem Reinheitsgrad bis zu 99,9995% (500). Der höchste Reinheitsgrad wurde bisher im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie erreicht. Das dort hergestellte Blei war besonders von den letzten Spuren von Edelmetallen gereinigt. Der Gehalt an Gold betrug noch 10^{-10} , der an Silber $10^{-8}\%$ (523). Die Spurenanalyse von Blei wird entweder auf chemischem Weg unter Verwendung großer Einwaagen oder spektroskopisch durchgeführt.

III. Physikalische Eigenschaften.

1. Atomgewicht.

Blei steht in der IV. Gruppe des periodischen Systems und hat die Atomnummer 82. Es ist in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig. Das Atomgewicht ist in der Atomgewichtstabelle von 1940 der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit 207,21 angegeben.

2. Kristallstruktur, Dichte, thermische Ausdehnung.

Die Zugehörigkeit des Bleies zum kubischen Kristallsystem folgt schon ohne Röntgenuntersuchung aus der Form von im Dampf gewachsenen Kristallen und der Ausbildung der Ätzfiguren (314). Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (A 1-Typ) (171). Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $a = 4,9396 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ (460) bzw. $4,9400 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ (300).

Der Atomradius ist $\frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,75 \text{ \AA}$, die Koordinationszahl 12 (kubische dichteste Kugelpackung). Auch in der Schmelze sind die Atome, ähnlich anderen Metallen, annähernd dicht gepackt, wie die Röntgenuntersuchung von flüssigem Blei ergab (508, vgl. 135).

Schliffe von rekristallisiertem Blei zeigen Zwillingslamellen wie andere, kubisch flächenzentrierte Metalle, etwa Kupfer oder Austenit. Es dürfte

sicher sein, daß auch bei Blei Zwillinge nach dem Oktaeder (Spinell-Gesetz) vorliegen (Abb. 268).

Eine Allotropie von Blei besteht nicht. Frühere, entgegengesetzte Annahmen beruhen auf einem interkristallinen Zerfall in Bleiazetat-Salpetersäurelösung (272, 589) oder dem Kornwachstum bei höheren Temperaturen (147, 260) und sind daher nicht stichhaltig.

Als Mittelwert aus 6 Dichtebestimmungen von gewalztem Kahlbaum- und Elektrolytblei ergab sich bei 25° 11,3307 g/cm³ (597). Für 20° berechnet sich hieraus mit Hilfe des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von 87,3 · 10⁻⁶ ein Wert von 11,336. Der Mittelwert aus 5 Bestimmungen von elektrolytisch hergestelltem, umgeschmolzenen und gehämmerten Blei bei 19,94° betrug nach Reduktion auf das Vakuum 11,337 (492). Radiumblei aus Uranerzen (At.-Gew. 206,3) besitzt eine Dichte von 11,288 und damit das gleiche Atomvolumen wie gewöhnliches Blei (492). Die aus der röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten von Blei berechnete Dichte ist völlig unabhängig von der Vorbehandlung. Mit $a = 4,9396 \text{ \AA}$ erhält man eine Dichte von 11,339 bei 20° (460). Die Dichte von flüssigem Blei beträgt bei

327° 10,686	350° 10,658	400° 10,597	450° 10,536	500° 10,477	550° 10,418
600° 10,359	650° 10,302	700° 10,245	750° 10,188	800° 10,132	850° (132) 10,078

Eine spätere Bestimmung (418) lieferte nicht sehr abweichende Werte.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient von Blei wurde von —253° C bis nahe zum Schmelzpunkt untersucht. Die Angaben verschiedener Verfasser stimmen befriedigend überein (375). Aus der Arbeit, die das weiteste Temperaturgebiet umfaßt (281), seien als mittlere lineare Ausdehnungskoeffizienten α angegeben: —250° bis 20° 25,1 · 10⁻⁶, 20° bis 100° 29,1 · 10⁻⁶, 20° bis 300° 31,3 · 10⁻⁶. Der wahre lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 20° und 295° berechnet sich zu

$$\alpha = 0,0_42877 - 0,0_92095 t + 0,0_{10}6030 t^2 \quad (167).$$

Die Volumenausdehnung beim Schmelzen wurde zu 3,44 % bestimmt (155). Der kubische Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem Blei wenig über dem Schmelzpunkt beträgt 12,9 · 10⁻⁵ (375).

3. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck.

Von den drei neueren Schmelzpunktsbestimmungen ergaben eine den Wert von 327,3, zwei von 327,4°, sodaß man den letzten als genauesten ansehen kann. Der Schmelzpunkt wird durch eine Zunahme des Druckes um 1 at um 0,00803° erhöht (375).

Als genauester direkt beobachteter Wert des Siedepunktes von Blei ist unter Verwerfung älterer Messungen 1750 ± 10° C anzusehen (380, 180).

Aus der Dampfdruckkurve der Abb. 1 folgt ein ähnlicher Wert. Der Temperaturverlauf des Dampfdruckes ist mit Rücksicht auf die Giftigkeit von Bleidampf von besonderer Wichtigkeit (S. 186).

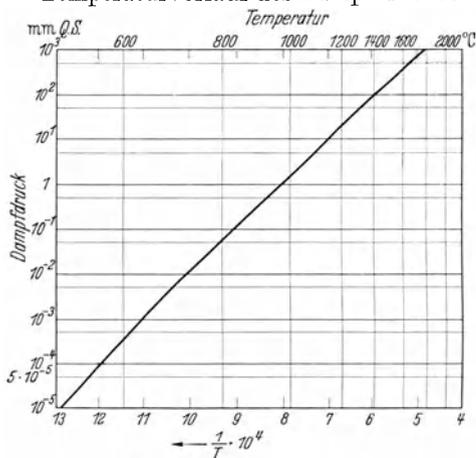


Abb. 1. Dampfdruck von Blei.
Nach Eucken (166, 375).

geführt wurde, konnten hier bislang den Vorzug vor anderen verdienen (351). Messungen in der Schmelze nach einem neuen Verfahren

4. Spezifische Wärme, Schmelz- und Verdampfungswärme.

Die spezifische Wärme von Blei wurde von 3° absoluter Temperatur an aufwärts bestimmt (375). In einer graphischen Darstellung wurden die Messungen verschiedener Verfasser miteinander verglichen (351). Für das Gebiet der Schmelze streuen die Ergebnisse stark. Messungen, bei denen die Wärme durch Elektronenbombardement im Hochvakuum zu-

ergaben am Schmelzpunkt eine Atomwärme C_p von 8,0

$\frac{\text{cal}}{\text{g-Atom} \cdot \text{Grad}}$ bei 600° von 7,6.

Dazwischen hängt die Kurve durch (182). Der Wert der spezifischen Wärme für 0° beträgt $0,03035 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$. Für praktische Zwecke sind Kurven des Wärmeinhaltes von Blei und anderen Metallen zu verwenden (643).

Für die Schmelzwärme sind aus kalorimetrischen Bestimmungen Werte zwischen 4,78 und 6,45 cal/g angegeben worden (375). Nach einer kritischen Sichtung des Schrifttums ist als wahrscheinlichster Wert der von 1224 cal je

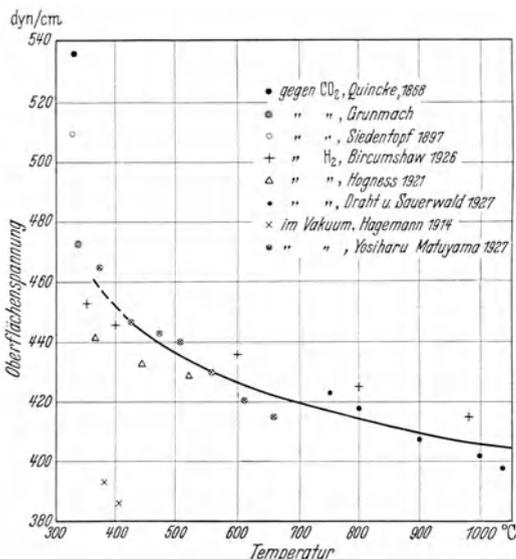


Abb. 2. Oberflächenspannung von flüssigem Blei nach verschiedenen Bearbeitern (375).

g-At. bzw. 5,91 cal je g anzusehen (344). Die Verdampfungswärme beim Siedepunkt beträgt 42700 cal je g-At. entsprechend 206 cal/g (166).

5. Oberflächenspannung und innere Reibung.

Die verschiedenen Messungen der Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei sind in Abb. 2 zusammengestellt. Dem niedrigsten und höchsten Wert von 397 bzw. 536 dyn/cm entsprechen Steighöhen in einem 1 mm weiten Rohr von 8,26 bzw. 9,98 mm. Bei Verwendung einer Salzdecke von Blei- und Kaliumchlorid ist die Grenzflächenspannung nur ungefähr halb so hoch.

Messungen der inneren Reibung von geschmolzenem Blei wurden mehrmals durchgeführt. Die neuesten Ergebnisse sind folgende (198):

Temperatur °C	Viskosität η	Fluidität $\frac{1}{\eta}$	Temperatur °C	Viskosität η	Fluidität $\frac{1}{\eta}$
350	0,02648	37,8	500	0,01850	54,1
400	0,02315	43,1	550	0,01681	59,5
450	0,02057	48,6	600	0,01540	64,9

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (in CGS-Einheiten) kann durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$\eta = \frac{1}{0,1087 (T - T_s) + 35,25}$$

Die Messungen, vor allem bei niederen Temperaturen, stimmen mit anderen Ergebnissen befriedigend überein (162).

6. Wärme- und elektrische Leitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit von Blei wurde von der Nähe des absoluten Nullpunktes bis in das Gebiet der Schmelze mehrfach gemessen. Es seien neuere Messungen an sehr reinem Metall angeführt (58), sowie Messungen, die sich bis über den Schmelzpunkt erstreckten (357).

Temperatur in °C	-250	-100	0	50	100 (58)
λ in $\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}}$	0,1254	0,0961	0,0844	0,0793	0,0753

Temperatur in °C	0	100	200	300	400	500	600	700 (357)
λ	0,083	0,081	0,077	0,074	0,038	0,037	0,036	0,036

Blei wird wenig über dem absoluten Nullpunkt supraleitend. Die Temperatur des Sprungpunktes wurde zu 7,25° (341) bzw. 7,5° (406) absoluter Temperatur bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde zum Teil am reinen Metall genau untersucht, ohne daß die tatsächlichen Werte des spezifischen Widerstandes angegeben wurden (301). Da der elektrische Widerstand durch Beimengungen stark erhöht wird, erklären sich gewisse Abweichungen der Ergebnisse verschiedener

Forscher. Es seien Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes an Blei mit geringen Spuren von Gold, Arsen, Antimon, Kupfer von Raumtemperatur bis 460° angeführt (470). Die Schmelze in Drahtform wurde durch die auf der Oberfläche gebildete Oxydhaut zusammengehalten, was mit einer Genauigkeit von 1% reproduzierbar war. Die Temperaturkoeffizienten α_{t_1, t_2} des spezifischen Widerstandes wurden jeweils zwischen zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen t_1 und t_2 bestimmt.

Zahlentafel 4. Spezifischer elektrischer Widerstand von Blei.

Temperatur ° C	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Temperatur- intervall	α_{t_1, t_2}	Temperatur ° C	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Temperatur- intervall	α_{t_1, t_2}
0	19,215 (extrapol.)	—	—	400	101,418	400—420	0,000561
				460	104,878	—	—
20	20,648	20—40	0,00336	527	105	—	—
200	36,478	200—220	0,00275	682	112	—	—
300	47,938	300—320	0,00665	731	114	—	—
320	54,761	—	—	776	117	—	—
330	96,735	330—340	0,00116	856	120	—	—

Die spezifischen Widerstände von geschmolzenem Blei sind durch Angaben eines anderen Verfassers nach höheren Temperaturen hin fortgesetzt (416). Messungen im Gebiet der Schmelze wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung nach einem neuen Verfahren durchgeführt (182).

7. Magnetische, akustische und optische Eigenschaften.

Blei ist diamagnetisch. Die spezifische Suszeptibilität je g bei 18° beträgt $\chi = -0,12 \cdot 10^{-6}$ (307).

Die Schallgeschwindigkeit in Blei ergab sich mit $1,56 \cdot 10^5$ cm/sec wesentlich niedriger als bei anderen Metallen (637).

Als optische Konstanten für eine Wellenlänge von 5890 \AA wurden angegeben: Brechungsindex 2,01, Absorptionskoeffizient 3,48, Reflexionsvermögen 62% (617). Das Strahlungsvermögen wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen (520). Von großer praktischer Bedeutung ist die starke Absorption von Röntgenstrahlen in Blei.

B. Blei und Bleilegerungen.

I. Herstellung von Bleischliffen für die Gefügeuntersuchung.

Bei der Herrichtung der Proben und Fertigstellung von Schliffen ist grundsätzlich zu beachten, daß Blei sich schon bei geringen Drucken verformt. Hieran schließt sich meist sofort die Rekristallisation an,

durch die das Gefüge des zu untersuchenden Stückes verändert wird. Somit ist grundsätzlich jede unnötige Verformung, zu große Reibung und Erwärmung zu vermeiden.

Die Entnahme von Proben geschieht meist durch Zersägen. Die Schliffoberfläche wird durch Abfeilen, Abdrehen oder Abhobeln hergerichtet. Die dadurch oberflächlich entstehende verformte Schicht muß durch das anschließende Schleifen und vor allem Ätzpolieren restlos entfernt werden. Auch kräftige Behandlung mit einer Makroätzlösung, z. B. von Ammoniummolybdat (330), tut hierbei gute Dienste. Kleine Proben werden zusammengenietet oder in größere Stücke, am besten aus der gleichen Legierung, eingebettet. Das weitere Verfahren soll vor allem nach der in der Bleiforschungsstelle ausgearbeiteten Vorschrift beschrieben werden (525, 524).

Die Schliffprobe wird von Hand auf Schmirgelpapier Nr. 100, 250, 1 F, 00, 0000 unter Verwendung eines flüssigen Wachses, z. B. Bohnofix, geschliffen. Das Wachs verhindert das Schmieren von Blei und Eindrücken von Schmirgel in die Oberfläche. An das Schleifen kann man unter Umständen ein Vorpolieren anschließen. Es erfolgt auf einer mit 120 Umdrehungen in der Minute laufenden, nassen Tuchscheibe unter Verwendung von reichlich Seife und feinem, 60 min geschlammten Schmirgel. Nun wird an laufender Polierscheibe auf Wolltuch mit dest. Wasser, 0,2%iger Salpetersäure (1,40) und Tonerde Nr. 1 als Poliermittel solange poliert, bis die großen Kratzer verschwunden sind und die Schlifffläche blank geworden ist. Die Umdrehungszahl beträgt 600 bis 800 je min.

Da nach dem Polieren noch nicht alle Kratzer verschwunden sind, wird von Hand auf Sämischleder, das mit dest. Wasser angefeuchtet ist, in einem dicken Brei der Tonerde Nr. 1 ohne starken Druck feinpoliert. Im Verlaufe des Feinpolierens wird nach Abspülen unter der Wasserleitung einige Male mit Vilella-Lösung (610) geätzt und die Ätzung immer wieder abpoliert. Das Abspülen erfolgt unter einem kräftigen Wasserstrahl, sodaß alle etwa noch anhaftende Tonerde entfernt wird. Von Zeit zu Zeit wird man nun an dem geätzten Schliff schon die Entwicklung des Gefügebildes im Mikroskop beobachten. Er wird zu diesem Zweck nach vorherigem Abspülen in absoluten Alkohol getaucht und am Föhn getrocknet. Die fertige Schlifffläche darf nicht mehr berührt werden, auch nicht mit Watte, da alles Kratzer hinterläßt. Die Mikroaufnahmen sollen möglichst bald gemacht werden, da die Schliffe an Luft allmählich anlaufen. Zweckmäßig werden sie in Exsikkatoren aufbewahrt. Gelingt es nicht, ein einwandfreies Gefügebild zu bekommen, so liegt dies meist daran, daß die Oberfläche vom Schleifen und Polieren her noch verschmiert ist. Diese Schicht verschwindet meist durch weiteres Ätzen und Feinpolieren.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Herstellung von Schliffen für stärkste Vergrößerungen und höchste mikroskopische Technik. Für

viele Zwecke ist das Verfahren zu zeitraubend und die erreichbare Auflösung auch gar nicht erforderlich. Falls man etwa nur einen Überblick über die Korngröße erstrebt, genügt eine makroskopische Kornflächenätzung, die bei gewalzten und gepreßten Bleifabrikaten kein Schleifen und Polieren erfordert. Wenn die Makroätzung über das Innere der Proben Aufschluß geben soll, wird sie auf sorgfältig abgedrehter Oberfläche erzeugt. Der Stahl muß scharf geschliffen sein, sodaß er schneidet und nicht quetscht, Vorschub und Schnittgeschwindigkeit sollen niedrig sein (21). Sehr gute Erfolge wurden auch durch Abschneiden der Oberfläche in Richtung einer Diagonale der Probe mit einem scharf geschliffenen Mikrotom für biologische Arbeiten erzielt (392, 36, 21). Dieses soll Schichten, nicht über $3\ \mu$ dick, entfernen. Diese sehr zeitsparende Methode eignet sich nicht nur für Makroaufnahmen, z. B. bei Korngrößemessungen, sondern liefert auch einwandfrei Einzelheiten des Gefügebildes bei mittleren Vergrößerungen, wie man dem Schrifttum entnehmen kann.

Bei allen beschriebenen Verfahren wird eine Verformung der Probenoberfläche nicht ganz vermieden. Das entstehende Gefügebild ist aber, wenn die angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, auch bei dem leicht rekristallisierenden reinen Blei (99,99%) reell, d. h. entspricht dem Zustand des Werkstoffes im Innern. Dies geht aus der im Abschnitt Blei-Wismut-Legierungen beschriebenen Röntgenuntersuchung hervor. Bei den genannten Legierungen dagegen bereitet auch das übliche Verfahren noch Schwierigkeiten (S. 57). Will man jede Verformung der Schliffoberfläche ausschließen, so kommt nur die Methode des elektrolytischen Polierens in Frage (321, 322).

Die wichtigsten Ätzmittel für Blei und Bleilegierungen wurden im „Ätzheft“ (524) nach vorheriger Nachprüfung zusammengestellt. Im Anschluß an diese Ätzlösungen sollen einige weitere nach Angaben des Schrifttums aufgeführt werden.

Makroskopische Kornflächen- ätzung	Vilella-Ätzlösung normal: 16 ccm Salpetersäure 1,40, 16 ccm Eisessig, 68 ccm Glycerin. Ätzzeit einige min
Entwicklung des Kleingefüges und der Korngrenzen	wie oben, Ätzzeit einige sec
Entwicklung des Kleingefüges bei besonders feinen Gefüge- erscheinungen, z. B. Ausschei- dungen	Vilella-Ätzlösung verdünnt: 8 ccm Salpeter- säure 1,40, 8 ccm Eisessig, 84 ccm Glycerin. Ätzzeit einige sec
Entwicklung des Kleingefüges bei Blei-Zinn- und Blei-Kad- mium-Legierungen	Vilella-Ätzlösung extra: 8 ccm Salpetersäure 1,40, 16 ccm Eisessig, 76 ccm Glycerin
Makroskopische Ätzung	20 ccm Salpetersäure 1,40, 80 ccm dest. Wasser. Ätzzeit etwa 10 min. In fließendem Wasser, dann in Alkohol abspülen und schnell trocken blasen

Makroskopische Ätzung	a) 15 g molybdänsaures Ammonium, 100 ccm dest. Wasser b) 58 ccm Salpetersäure 1,40, 42 ccm dest. Wasser Lösung a) und b) zu gleichen Teilen mischen. Ätzzeit 10 sec und länger bei stetiger Bewegung. Schnell in Wasser abspülen, Niederschlag vorsichtig mit Watte unter fließendem Wasser abtupfen, dann in Alkohol abspülen und trocken blasen
Für Blei - Antimon - Zinn - Legierungen (Unterscheidung von Sb und SbSn)	a) 10 g Ammoniumpersulfat, 100 ccm dest. Wasser b) 30 g Weinsäure, 100 ccm dest. Wasser. 5 ccm Lösung a) mit 2 ccm Lösung b) mischen
Für Blei - Antimon - Legierungen bis 2% Sb (21)	3 Teile Eisessig, 1 Teil H_2O_2 (9%). Ätzzeit 10 bis 30 min je nach Tiefe der verformten Schicht. Wenn nötig, Nachbehandlung in konz. Salpetersäure
Für Blei-Antimon-Legierungen (21)	3 Teile Eisessig, 1 Teil H_2O_2 (30%). Ätzzeit 6 bis 15 sec
Für Weichblei und Blei-Kalzium-Legierungen (21)	2 Teile Eisessig, 1 Teil H_2O_2 (30%). Ätzzeit 8 bis 15 sec
Für Blei-Antimon über 2% Sb (21), Blei-Zinn bis 3% Sn, Weichblei (36)	Elektrolytisches Ätzen in 60 ccm reiner Überchlorsäure und 40 ccm Wasser. Die Probe ist Kathode, eine Platinspirale Anode. Ätzzeit $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ min

Für einfache Arbeiten mit höher legiertem Hartblei, Letternmetall und bleireichem Weißmetall kann das Polieren wie bei Stahl, d. h. nur an laufender Scheibe, durchgeführt werden. Zur Entwicklung des Kleingefüges wird außer der oben angegebenen eine Mischung von 1 ccm Salpetersäure 1,40 und 100 ccm dest. Wasser verwandt. Der Schliff wird nach dem Ätzen kurze Zeit in Leitungswasser gelegt. Das Blei wird dunkel geätzt.

II. Zweistoff-Legierungen.

1. Allgemeiner Überblick.

Da die binären Legierungen dieses Abschnittes der Handlichkeit halber in alphabetischer Reihenfolge angeordnet sind, kommen etwaige Analogieen zwischen Zustandsschaubildern und Zusammenhänge mit dem periodischen System nicht zum Ausdruck. Es sei daher eine kurze Zusammenstellung der Legierungen nach Typen von Zustandsschaubildern gebracht (vgl. 259).

Zahlentafel 5. Typen von binären Systemen des Bleies.

In Kursivdruck: Atomradien für Zwölferkoordination in Å. Wert für Blei 1,74 Å.
I. Mischungslücke im flüssigen Zustand:

Pb — Al 1,43, — Co 1,25, — Cr 1,28, — Cu 1,28, — Fe 1,27, — Ga, — K 2,36
(s. unten), — Mn 1,30, — Ni 1,24, — Si 1,17 (für die Koordinationszahl 4),
— Zn 1,37.

II. Eutektikum ohne intermediäre Phasen:

Pb — Ag 1,44, — As 1,40, — Cd 1,52, — Ge 1,39, — Sb 1,61, — Sn 1,58 (s. unten).

III. Systeme mit intermediären Phasen:

a) Auf der Bleiseite Eutektikum:

Pb — Au 1,44, — Ba 2,24, — K 2,36 (s. oben), — Li 1,57, — Mg 1,60, — Na 1,92,
— Pd 1,37, — Pt 1,38.

b) Auf der Bleiseite Peritektikum:

Pb — Bi 1,82 (s. unten), — Ca 1,96, — Sr 2,15.

c) Liquiduslinie von der Bleiseite aus steil ansteigend:

Pb — La 1,87, — S, — Se, — Te.

IV. Großes Mischkristallgebiet auf der Bleiseite:

Pb — Bi 1,82 (s. oben), — Hg 1,55, — In 1,57, — Sn 1,58 (s. oben), — Tl 1,71.

Die Atomradien sind für die Koordinationszahl 12, also für eine dichteste Kugelpackung, angegeben, entsprechend der Struktur des Legierungspartners Blei. Die Zustandsschaubilder müssen — wenigstens in der Vorstellung — mit Atomprozenten zugrunde gelegt werden.

Die Gruppeneinteilung der Systeme ist so getroffen, daß ihre Reihenfolge ungefähr einer steigenden Legierungsfähigkeit mit Blei entspricht.

Die Zusammenstellung läßt gewisse Beziehungen zu dem periodischen System und den Atomradien erkennen.

I. An den Systemen mit Mischungslücken sind durchschnittlich die Metalle mit den kleinsten Atomradien, also der größten Atomradiendifferenz gegenüber Blei, beteiligt. Sie gehören größtenteils der Gruppe der Übergangsmetalle an. Von den aufgezahlten Elementen hat nur Zink nachgewiesenermaßen eine größere feste Löslichkeit in Blei, während das für Nickel noch bezweifelt werden muß.

II. In den Systemen mit Eutektikum ohne intermediäre Phasen haben Kadmium, Antimon, Zinn eine größere feste Löslichkeit in Blei als die Elemente mit kleinerem Atomradius, Silber und Arsen.

III. Die Alkali- und Erdalkalimetalle bilden, soweit dies untersucht wurde, durchweg intermediäre Phasen mit Blei. Es sind dies z. T. die sog. Zintl'schen Phasen, bei denen der heteropolare Bindungstyp hervortritt (136). Überall findet sich ein temperaturabhängiges Mischkristallgebiet auf der Bleiseite, verbunden mit Aushärtbarkeit dieser Legierungen. Die Atomradien liegen teils in der Nähe des Wertes von Blei, teils darüber. Kalium mit dem höchsten Atomradius hat nur noch beschränkte Mischbarkeit mit Blei im flüssigen Zustand. Die drei in dieser Gruppe stehenden Edelmetalle Gold, Palladium, Platin bilden mit Blei zwar intermediäre Phasen, aber keine feste Lösungen. Die Halbmetalle Schwefel, Selen, Tellur legieren sich in der angegebenen Reihenfolge mit Blei. Schwefel mit dem kleinsten Atomradius und stark nichtmetallischem Charakter bildet vermutlich eine Mischungslücke mit Blei, Tellur geht sogar bis zu einem gewissen Grad in feste Lösung. Die intermediären Phasen PbS, PbSe, PbTe sind als überwiegend heteropolare Verbindungen anzusprechen. Aus diesem Grunde wurde auch

davon abgesehen, für die betreffenden Elemente einen Atomradius einzusetzen.

IV. An den Systemen endlich mit großem Mischkristallgebiet auf der Bleiseite sind durchweg Elemente beteiligt, deren Atomradius dem von Blei naheliegt. Das System Blei-Indium wurde erst kürzlich eingehend untersucht (604).

2. Blei-Aluminium.

Das Zustandsschaubild Blei-Aluminium ist dadurch von Interesse, daß manche gehärteten Blei-Lagermetalle, vor allem das Bahnmittel, Aluminiumzusätze erhalten. Das System enthält eine Mischungslücke, die kürzlich mit Hilfe der Analyse von Schöpfproben, bis zur Höchsttemperatur von 1200°, wie folgt, festgelegt wurde (118, vgl. 345):

	Temperatur ° C		
	1200	1100	1000
Bleikonzentration auf der Bleiseite	97,3	97,9	98,3
Bleikonzentration auf der Aluminiumseite . . .	28,8	16,7	9,9

Die Mischungslücke endet beim Aluminiumschmelzpunkt praktisch auf den beiden Seiten des binären Systems. Daß aber auch bei tiefen Temperaturen noch geringe Mengen von Aluminium in geschmolzenem Blei löslich sind, kann man aus dem Gefügebild von Bahnmittel (Abb. 226) vermuten, da die Aluminiumeinschlüsse hier nicht tröpfchenförmig, sondern kantig ausgebildet sind. In der erwähnten Arbeit wurde auch die Mischungslücke im Dreistoffsystem Blei-Aluminium-Kupfer mit Hilfe der Analyse von Schöpfproben bestimmt.

3. Blei-Antimon.

Will man die Härte von Blei für praktische Anwendungszwecke erhöhen, so ist das nächstliegende Legierungselement im allgemeinen Antimon. Die Blei-Antimon-Legierungen sind seit alters schlechthin unter dem Namen Hartblei bekannt und werden als wichtigste Legierungsgruppe von Blei in ausgedehntem Maße verwandt, z. B. für Rohre und Bleche, Kabelmäntel, Tuben, Akkumulatorenplatten. Antimon ist weiterhin ein wesentlicher Bestandteil der Mehrstofflegierungen des Bleies, die als Lettern- und Lagermetall gebraucht werden. Äußerlich zeichnen sich die Legierungen vor Weichblei dadurch aus, daß sie ihr blankes Aussehen an Luft länger beibehalten.

a) **Herstellung und Aufbau der Legierungen.** Die Legierungen werden hergestellt, indem man entweder Antimon unterhalb seines Schmelzpunktes in flüssiges Blei einrührt oder umgekehrt Blei zu geschmolzenem Antimon zugibt. Für Legierungen mit niedrigem Antimongehalt geht man am besten von einer Vorlegierung eutektischer Zusammensetzung

bzw. von technischem Hüttenhartblei aus, wobei man bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann.

Die Temperatur des Eutektikums wird hier mit 254° , seine Zusammensetzung nach (259) mit 13% Sb angenommen (Abb. 3, vgl. S. 18). Eine über-

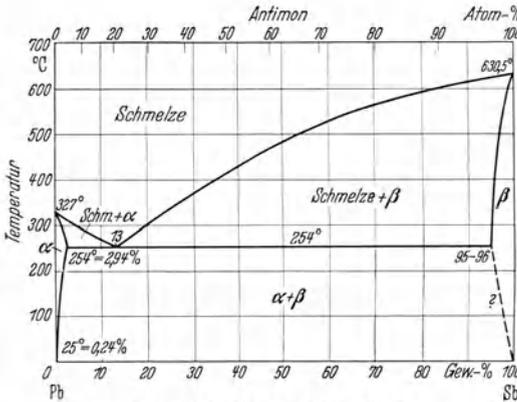


Abb. 3. Blei-Antimon. Nach Hansen. Vgl. auch (168), (526).

eutektische, eutektische und untereutektische Legierung zeigt Abb. 4, 5, 212. Da die feste Löslichkeit von Antimon in Blei maximal 2,94% beträgt, sollten Legierungen mit niedrigerem Antimongehalt kein Eutektikum enthalten. In Wirklichkeit ist aber infolge Kristallseigerung noch bei Gehalten von 2% Sb (Abb. 6) und weit darunter Eutektikum vorhanden. Selbst Legierungen mit nur 0,1% Sb zeigen diese Kristallseigerung

noch sehr ausgeprägt (Abb. 7), wobei in den dunklen Waben der Antimongehalt stark erhöht ist. Daß die in den beiden Gefügebildern dargestellten Erscheinungen nicht dem Gleichgewicht entsprechen, ergibt

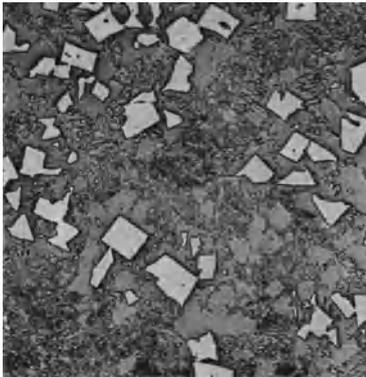


Abb. 4. 15% Sb.Guß. Primärkristalle von Antimon in eutektischer Grundmasse. 150:1.

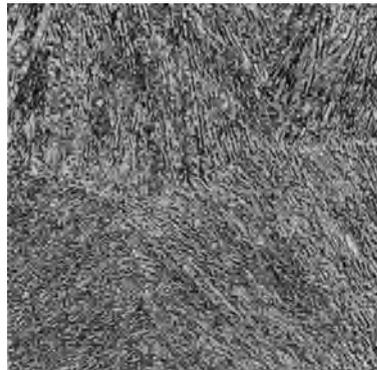


Abb. 5. 11,9% Sb.Guß. Rein eutektische Struktur. Bleikristallite an verschiedener Orientierung der Antimonlamellen zu unterscheiden. 500:1.

sich beim Tempern der Legierungen unterhalb der eutektischen Temperatur. Hierdurch entstehen homogene Legierungen.

Über die Bildung von Ausscheidungen im festen Zustand infolge der mit sinkender Temperatur abnehmenden Löslichkeit wurden in der Bleiforschungsstelle Beobachtungen angestellt (300). Antimonsegregat tritt

in homogenisierten Legierungen mit 2% Sb nach einer über Tage sich erstreckenden Abkühlung auf (Abb. 8). Legierungen, die mit $1^\circ/\text{min}$, also immer noch langsam, abgekühlt werden, zeigen nur den Beginn von Ausscheidungen auf den Korngrenzen (Abb. 9). Bei Luftabkühlung



Abb. 6. 2% Sb.Guß. Bleimischkristalle mit Ausscheidungen im festen Zustand. Eutektikum an den Korngrenzen und in den dunkler geätzten Restfeldern. 1500:1.

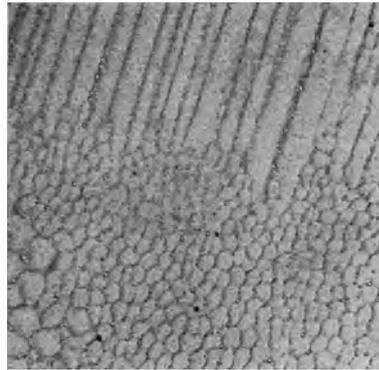


Abb. 7. 0,1% Sb.Guß. Wabenförmige Kristallseigerung. 150:1.

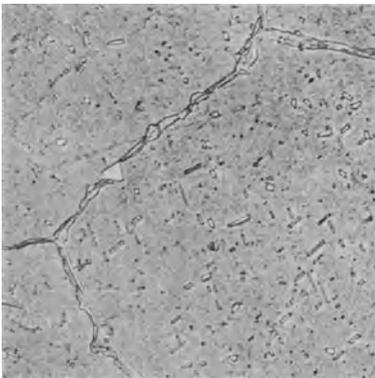


Abb. 8. 2% Sb. Bei 235° getempert und in 7 Tagen abgekühlt. Gerichtetes Segregat von Antimon in Plättchenform. 600:1.

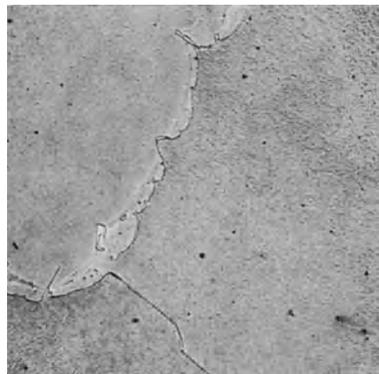


Abb. 9. 2% Sb. Nach Tempern bei 245° mit $1^\circ/\text{min}$ abgekühlt. 500:1.

sind im Gefüge überhaupt keine Ausscheidungen mehr zu beobachten. Die Röntgenuntersuchung liefert hier reproduzierbare Werte der Gitterkonstanten, die gegenüber reinem Blei beträchtlich erniedrigt sind (300, 448). Dies ist ebenfalls in dem Sinne zu deuten, daß bei Luftabkühlung homogener Legierungen alles Antimon in fester Lösung bleibt. Elektrische Widerstandsmessungen führen zu dem gleichen Ergebnis. Bei heterogenen Legierungen, also vor allem Legierungen mit hohem Antimongehalt, ist

die Unterdrückung von Ausscheidungen schwieriger. Die Ausscheidungsträgheit von Hartblei ist insofern von Wichtigkeit, als sie eine Aushärtung schon an luftgekühlten Teilen ermöglicht (S. 24, ferner S. 141).

b) Gießeigenschaften. Physikalische Eigenschaften. Die Kontraktion beim Erstarren naheutektischer Legierungen ist niedriger als die von Weichblei (134).

Zahlentafel 6. Erstarrungsschrumpfung einiger Blei-Antimon-Legierungen.

Antimon in Gew.-%	0	10	12	16	100
Erstarrungsschrumpfung in Vol.-%	3,85	2,31	2,47	2,06	1,45

Auch die Schwindung der Legierungen (S. 182) liegt unterhalb der von Weichblei (211, 642).

Zahlentafel 7. Schwindung von Blei-Antimon-Legierungen.

Antimon in Gew.-%	0	3	6,9	14,68	14,68	19,2	19,2
Gießtemperatur	—	—	—	450°	500°	650°	750°
Schwindung in %	0,97 ¹	0,65 ¹	0,64 ¹	0,56	0,56	0,54	0,54

In grundlegenden Arbeiten wurde die Abhängigkeit der Schwindung von Abmessungen und Temperatur der Form usw. bestimmt. Die gefundenen Werte lagen unterhalb der nach $\alpha \cdot (t_{sol.} - 20)$ berechneten. Für eine Legierung mit 16% Sb und 0,21% Graphit, die offenbar als Lagermetall gedacht war, ergab sich als Schwindmaß (44):

	Sandguß	Kokillenguß
Anfängliche Formtemperatur 20°	0,54	0,52
Anfängliche Formtemperatur 125° bis 148°	0,56	0,48

Die übereutektischen Legierungen neigen stark zum Seigern, wobei die oberen Teile der Gußstücke sich an Antimon anreichern (Abb. 10a). Die tieferen Schichten besitzen dann im Extremfall eutektische Zusammensetzung. Die Konzentration des Eutektikums wurde nach dieser Methode an drei übereutektischen Legierungen zu 11,4 bis 11,5% Sb gefunden, also etwas von dem Ergebnis der übrigen Bestimmungen nach Abb. 3 abweichend (480). Die obere Schicht zeigte einen Antimongehalt zwischen 17 und 34%. Die Seigerung ist durch den Dichteunterschied zwischen Antimon und Schmelze bedingt und wird durch die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Zähigkeit der Schmelze beeinflusst. Die Zähigkeit nimmt bei 292° C von 7,6% Sb bis zur eutektischen Konzentration ab und dann stark zu (471). Dieser Verlauf ist vielleicht einer der Gründe,

¹ Berechnet nach $\alpha \cdot (t_{sol.} - 20)$ (211).

warum die Seigerung bei etwas übereutektischen Legierungen am stärksten ist und bei höheren Antimongehalten verschwindet (280)¹. Die Seigerung kann durch schroffe Abkühlung fast ganz vermieden werden

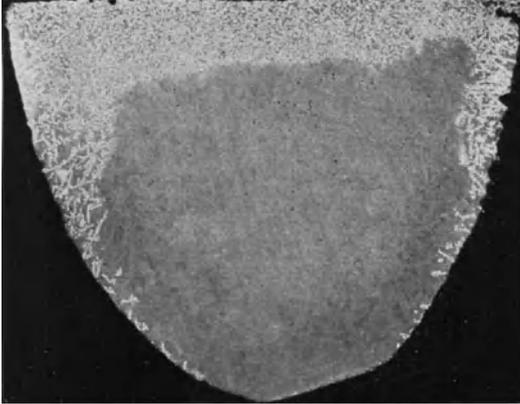


Abb. 10a. 15% Sb. Langsam gekühlt. 1,6:1.



Abb. 10b. 15% Sb.
In kalte Form gegossen. 2:1.

(Abb. 10b), eine niedrige Gießtemperatur ist von Vorteil. Bei einer Legierung mit 13% Sb, die vielleicht gerade übereutektisch war, wurde dagegen, ebenso wie bei einer solchen mit 16% Sb, auch durch schnelle Abkühlung die Seigerung nicht unterbunden (280).

Die spezifischen Gewichte der Legierungen im Gußzustand wurden mehrfach bestimmt (134, 206, 280) (Abb. 11). Man kann mit Hilfe des spezifischen Gewichtes eine Schnellbestimmung von Antimon durchführen (493).

Die elektrische (und Wärme-) Leitfähigkeit der Legierungen sinkt bei einem Antimongehalt von 10% um 23% (134).

Die thermische Ausdehnung wurde an gegossenen Legierungen mit Antimongehalten von 2,9% bis 98% zwischen -12° und 200° bestimmt (280).

¹ Der Verlauf der Zähigkeit dicht über der Liquiduslinie wäre aufschlußreicher.

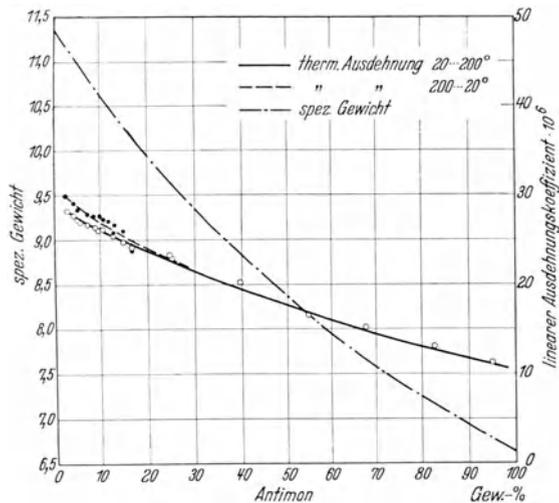


Abb. 11. Blei-Antimon. Spezifisches Gewicht und mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient. Nach Hidnert (280).

Es ergab sich in diesem Bereich, der als Bereich der heterogenen Legierungen angenommen wurde, eine lineare Beziehung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Konzentration in At.-%. Die Abb. 11 wurde demgegenüber unter Zugrundelegung von Gew.-% aufgestellt. Die Legierungen befanden sich zu Versuchsbeginn im Gußzustand, waren also nicht im Gleichgewicht. Dies erklärt, daß aus den Abkühlungskurven, die sich jeweils an die erste Erhitzungskurve

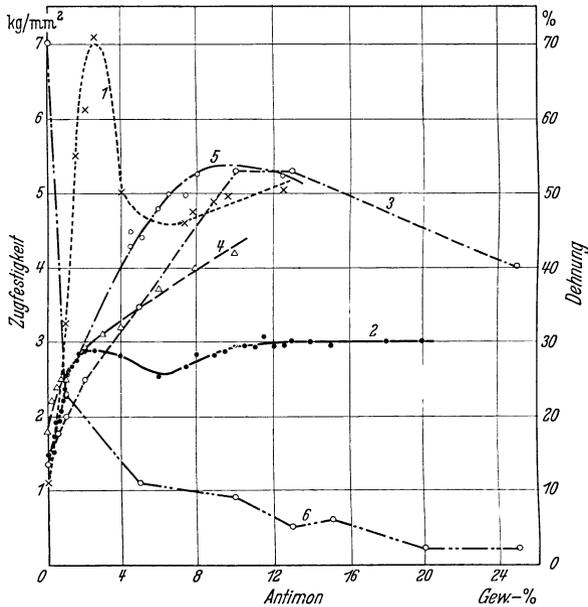


Abb. 12. Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Blei-Antimon-Legierungen. 1 Drähte, von 235° abgeschreckt, 70 Tage gelagert (134); 2 dasselbe, 7 Wochen bei 110°; 3 kurze Normalstäbe, gegossen ? (629); 4 Versuche von Wunder, gegossen ? (641); 5 Guß, U.S. Bureau of Standards (134); 6 wie 3, Bruchdehnung.

anschlüssen, etwas andere Ausdehnungskoeffizienten folgen als aus den Erhitzungskurven.

c) **Mechanische Eigenschaften.** Die Festigkeitseigenschaften der Blei-Antimon-Legierungen, namentlich im Bereich von 0,5 bis zu 3% Sb, hängen in hohem Maße von der Vorgeschichte des Werkstoffes ab (vgl. den folgenden Abschnitt und S. 140). Die Art der Vorbehandlung kann im angegebenen Bereich Unterschiede in den Festigkeitswerten von über 100% ergeben. Angaben über mechanische Werte der Legierungen müssen also die Vorgeschichte enthalten. Von großem Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften sind auch kleine Beimengungen (S. 23). In Abb. 12 sind die Festigkeiten nach verschiedenen Angaben, wobei die Vorbehandlung teilweise unbekannt ist, einander gegenübergestellt. Kurve 1 und 2 entsprechen den beiden extremen Fällen der maximalen

Aushärtung und vollständigen Erweichung. Die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufes im Falle 3 bis 5 läßt den Schluß zu, daß es sich hier übereinstimmend um Gußlegierungen handelt, wie für Kurve 5 angegeben. Die Kurven der Gußlegierungen liegen zwischen denen der ausgehärteten und der durch Anlassen bei 110° erweichten Legierung, ein Zeichen, daß auch bei gegossenen Stücken noch mit einer gewissen Aushärtung zu rechnen ist. Bemerkenswert ist in den Kurven 3 und 5 das Maximum der Zugfestigkeit bei ungefähr eutektischer Zusammensetzung. Die feinslamellare Ausbildung des Eutektikums (s. Abb. 5) macht dieses Maximum verständlich. Es handelt sich hier um eine auch bei anderen Legierungsreihen mit Eutektikum oder Eutektoid bekannte Erscheinung.

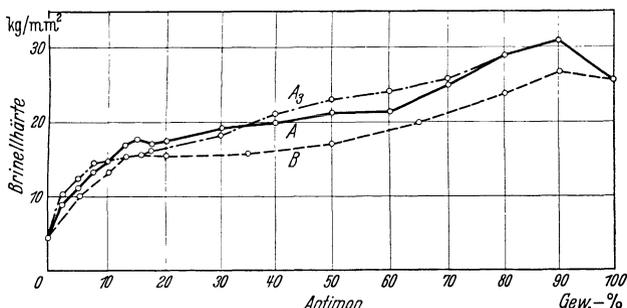


Abb. 13. Härte der Blei-Antimon-Legierungen. *A* abgeschreckt vergossen; *B* langsam gekühlt; *A*₃ gegossen, 3 Monate gelagert. Nach Goebel (206).

Mit dem Auftreten primärer Antimonkristalle bei übereutektischen Legierungen sinkt die Zugfestigkeit wieder ab, während die Härte noch langsam weiter ansteigt (Abb. 13).

Das gleiche, was bezüglich der Wirkung der Vorbehandlung auf die Festigkeit gesagt wurde, gilt auch bezüglich der Härte. Abb. 13 enthält die Härten der ganzen Legierungsreihe, in kalte Form gegossen, langsam gekühlt, endlich gegossen und 3 Monate gelagert. Der Reinheitsgrad des verwandten Bleies war 99,9%. Die Härte steigt bis zur eutektischen Zusammensetzung gleichmäßig steil an, um sich dann zunächst nur wenig zu ändern. Andere Forscher fanden das Ende des Steilanstieges bei niedrigeren Konzentrationen. Die Härte der langsam gekühlten Proben ist infolge Entmischung am niedrigsten. Die Legierungen zwischen 2,5 und 10% Sb härten nach Vergießen in kalte Kokille und dreimonatigem Lagern etwas aus. Abb. 14 stellt die Härte für niedrigere Antimongehalte dar. Die Werte für homogenisierte und abgeschreckte Legierungen liegen sehr tief und zeigen einen gleichmäßigen Anstieg mit dem Antimongehalt. Beim Lagern dieser Legierungen tritt Härtesteigerung infolge von Aushärtung ein. Auch die Warmhärte der Legierungen wurde gemessen (Abb. 15).

Die Verformbarkeit der Blei-Antimon-Legierungen nimmt mit steigendem Antimongehalt ab. Übereutektische Legierungen können nicht mehr gewalzt werden. Als roher Anhaltspunkt für die Verformbarkeit kann die Bruchdehnung genommen werden. Sie nimmt mit zunehmendem Antimongehalt ab, wie Abb. 12 an gegossenen Legierungen darstellt. Da auch die Dehnung von der Vorbehandlung der Legierung mitbestimmt wird, müßte, ähnlich wie dies für die Festigkeit geschah, für jede Vorbehandlung eine besondere Kurve aufgestellt werden. Man

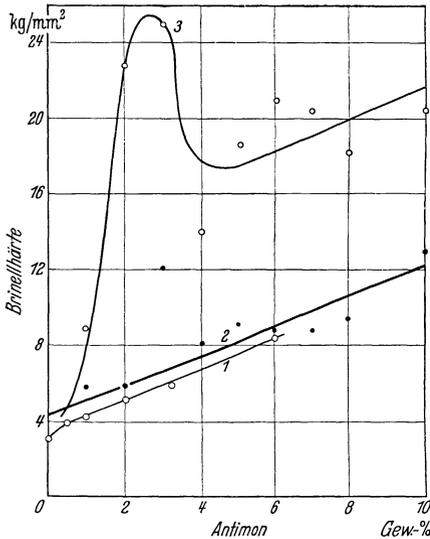


Abb. 14. Härte von Blei-Antimon-Legierungen. 1 homogenisiert und abgeschreckt (300); 2 von 235° abgeschreckt (134); 3 vorige Proben gelagert.

kann auch bei bekannter Zugfestigkeit sich eine ungefähre Vorstellung von der Dehnung machen, indem man das Nomogramm der Abb. 15 heranzieht. Daß dieses noch für die

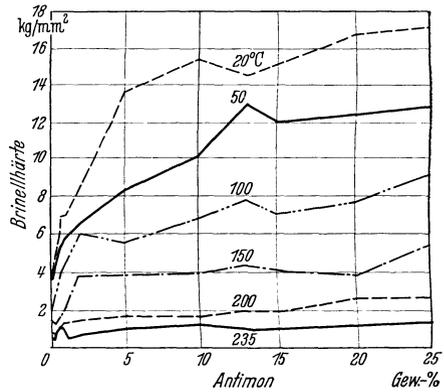


Abb. 15. Warmhärte der Blei-Antimon-Legierungen. Nach Werner (629).

übereutektischen Legierungen gilt, ist allerdings nicht anzunehmen. Auch die Beobachtung, daß die Dehnungs-Festigkeitskurve von ausgehärteten Proben bei höheren Dehnungen verläuft als die von ausgehärteten und dann bei 110° erweichteten Legierungen (134), wird durch das Nomogramm nicht erfaßt.

Weitere Angaben mechanischer Eigenschaften, namentlich der im Druckversuch ermittelten, sind im Abschnitt Blei-Antimon-Zinn enthalten. Die Kriechfestigkeit der Legierungen wird auf S. 130, die Dauerfestigkeit auf S. 138 behandelt.

d) Aushärtung. α) Abhängigkeit von Antimongehalt und Beimengungen. Einen ungefähren Überblick über die Zusammensetzung der aushärtenden Blei-Antimon-Legierungen gibt die Kurve 1 der Abb. 12. Danach fällt das Maximum der Aushärtung homogenisierter Legierungen ungefähr mit der maximalen Löslichkeit von Antimon in Blei zusammen, wie es zu erwarten ist. Die Wirkung von geringen

Beimengungen auf den Aushärtungsverlauf wurde in der Bleiforschungsstelle an Legierungen untersucht, die aus den Bleisorten *A*, *B*, *C* (Abb. 16) und Antimon Kahlbaum erschmolzen worden waren.

Wie die Abb. zeigt, wird durch die geringen Beimengungen der Bleisorte *A* sowohl die Geschwindigkeit als auch der Betrag der Aushärtung erhöht. Die maßgebende Beimengung ist hierbei Kupfer. Die Wirkung von Kupfer und die noch stärkere Wirkung von Arsen wurde in besonderen Versuchsreihen geprüft (62). Der Antimongehalt betrug 0,5, 1,0 und 2,0%.

Die Legierungen wurden homogenisiert und von 240° abgeschreckt. Bei einem Antimongehalt von 2% lag der wirksamste Arsengehalt bei nur 0,05%. Er beschleunigte die Aushärtung so, daß sie nach 3 Tagen beendet war. Die Härte der ausgehärteten Legierung betrug 22 Brinelleinheiten, anstatt 10,4 der voll ausgehärteten arsenfreien Legierung. Für einen Antimongehalt von 1% sind die Ergebnisse in Abb. 17 wiedergegeben. Auch bei den Legierungen mit 0,5% Sb erhöhte die geringe Arsenbeimengung von 0,05% deutlich die Härte. Diese betrug nach 100 Tagen ungefähr 7 gegenüber 3,6 Brinelleinheiten der kaum aushärtenden reinsten Legierung. Eine Erhöhung des Arsengehaltes über 0,05% brachte keine weitere Verbesserung.

Für eine Legierung mit 1% Sb wurde auch die Wirkung verschiedener Kupfergehalte auf die Aushärtung untersucht. Hierbei zeigte sich eine Steigerung der Aushärtung schon durch 0,005% Cu. Die Wirkung gleichzeitiger Beimengungen von Arsen und Kupfer überlagert sich bei entsprechender Abstimmung der Gehalte. So beschleunigen Kupfergehalte

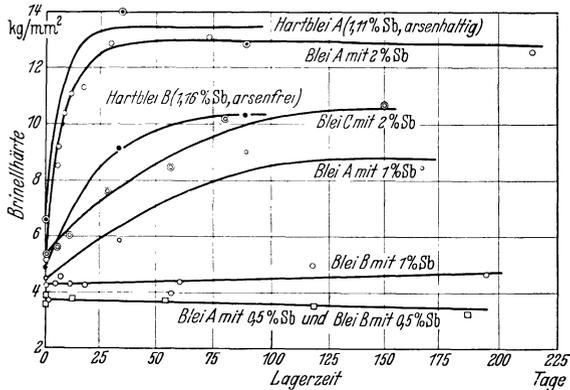


Abb. 16. Aushärtung von Blei-Antimon-Legierungen bei Raumtemperatur. Blei *A*: Bi 0,022%, Cu 0,014%, Pb 99,961%; Blei *B*: Pb 99,994%; Blei *C*: Pb 99,990%.

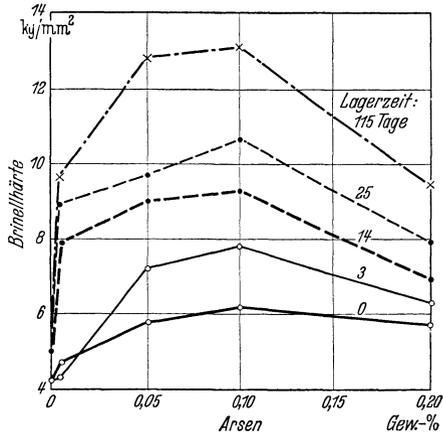


Abb. 17. Einfluß von Arsen auf die Aushärtung einer Legierung mit 1% Sb. Vgl. auch vorige Abbildung. Nach Bluth und Hanemann.

von 0,005% und 0,05% deutlich die Aushärtung von Legierungen mit 1% Sb und 0,02 bis 0,05% As im Vergleich zu den nämlichen, kupferfreien Legierungen. In die Abb. 16 sind auch zwei technische Hartbleisorten mit rund 1,1% Sb aufgenommen. Die Aushärtung, namentlich von Hartblei A, ist gegenüber den im Laboratorium hergestellten reineren Legierungen verstärkt. Die maßgebende Beimengung von Hartblei A ist in erster Linie Arsen, in zweiter Linie Kupfer. Die Ergebnisse bezüglich der Wirkung von Arsen sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten (540). Diese erstreckten

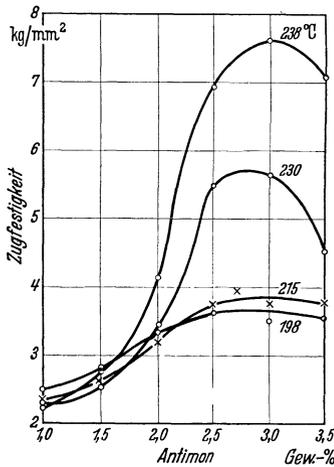


Abb. 18. Aushärtung von Blei-Antimon-Legierungen in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur. Lagerzeit 1 Tag. Nach Dean, Zickrick, Nix.

sich nicht nur auf die Aushärtung bei Raumtemperatur, sondern auch bei 50° und 100° (s. unten). Bei Raumtemperatur wurde eine beträchtliche Wirkung eines Arsengehaltes von wenigen $\frac{1}{100}$ % gefunden. Die Wirkung ist auch noch bei einer Anlaßtemperatur von 50° vorhanden, verschwindet aber bei 100°.

β) Vorbehandlung, Aushärtung bei erhöhter Temperatur (S. 142). Die Aushärtung der Blei-Antimon-Legierungen setzt das Vorhandensein eines bei Raumtemperatur übersättigten Mischkristalles voraus. Diese Voraussetzung ist bei Gußstücken und heiß verpreßten Teilen ohne weiteres gegeben, falls die Abkühlung nicht etwa zu langsam erfolgte. Es tritt hier also Aushärtung ohne jede Wärmebehandlung ein. Proben, bei denen die erwähnte Voraussetzung nicht

vorhanden ist (s. unten), härten erst nach kurzem Anlassen aus. Die Wirkung einer derartigen Wärmebehandlung soll kurz geschildert werden. Die Anlaßtemperatur muß bei höheren Antimongehalten wenig unterhalb der Eutektikalen gewählt werden, da von Temperaturen unterhalb der Löslichkeitslinie aus nur noch geringe Aushärtung erfolgt, andererseits über 254° ein Schmelzen der Reste von Eutektikum eintritt (Abb. 18). Als Anlaßzeit genügen schon 10 min (Abb. 19). Eine längere Homogenisierungsglühung gibt keine weitere Steigerung der Härte, sondern führt höchstens zu unerwünschter Kornvergrößerung. Luftabkühlung ergibt geringere Aushärtungsgeschwindigkeit bei zunächst gleichbleibender Endhärte. Bei Ofenabkühlung unterbleibt die Aushärtung fast ganz, da hierbei die Entmischung der übersättigten festen Lösung einsetzt. Ebenso unterbleibt die Aushärtung, wenn die Legierungen bei tiefer Temperatur verpreßt oder gewalzt werden. Während oder nach der Verformung tritt hier Rekristallisation ein, die mit einer Ausscheidung des

überschüssig gelösten Antimons entsprechend der geringeren Löslichkeit bei der Verformungstemperatur verbunden ist (S. 26).

Neben der Aushärtung der Blei-Antimon-Legierungen bei Raumtemperatur besteht auch die Möglichkeit der Aushärtung übersättigter

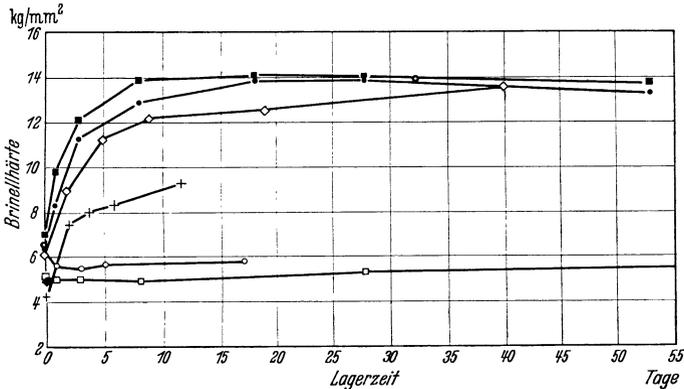


Abb. 19. Aushärtung von Hartblei A (arsenhaltig) und B (arsenfrei). ○ Hartblei A, bei Raumtemperatur verpreßt; ■ Hartblei A, dasselbe, 10min 250°, abgeschreckt; ● Hartblei A, von 250° an Luft abgekühlt; □ Hartblei A, von 250° in 1½ Std. abgekühlt; ◇ Hartblei A, bei 250° verpreßt, an Luft abgekühlt; ● Hartblei A, Guß, homogenisiert, abgeschreckt; + Hartblei B, von 250° abgeschreckt; ◆ Hartblei B, Guß, homogenisiert, abgeschreckt.

Legierungen bei etwas erhöhten Temperaturen. Die Aushärtung bei 100° erfolgt schneller als bei Raumtemperatur, die erreichte Endhärte ist aber niedriger (300). Bei sehr langem Anlassen tritt ein Abfall der Härte

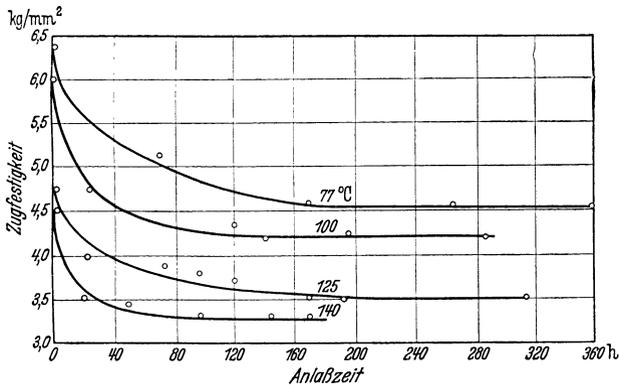


Abb. 20. Erweichung einer ausgehärteten Blei-Antimon-Legierung ($\sigma_B = 10,1 \text{ kg/mm}^2$) beim Anlassen. Nach Dean, Zickrick, Nix.

ein, wobei das Gefügebild gerichtete Ausscheidungen von Antimon ähnlich wie Abb. 8 zeigt.

Eine Erweichung findet auch statt, wenn bei Raumtemperatur ausgehärtete Proben anschließend auf hohe Temperaturen angelassen werden (134). Abb. 20 bezieht sich auf eine Legierung mit 2,5% Sb, die

zu Draht verpreßt, 15 min auf 238° angelassen, abgeschreckt und 10 Tage gelagert wurde. Die Erweichung setzt schon bei 77° ein, sodaß nach 3¹/₂stündigem Halten bei dieser Temperatur die Festigkeit auf den Wert von 6,4 kg/mm² abfällt. Bei einer Anlaßtemperatur von 140° wird die

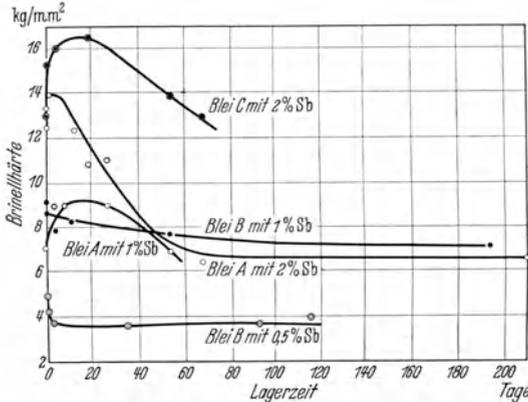


Abb. 21. Blei-Antimon. Härteänderung abgeschreckter und sogleich verformter Legierungen. Vgl. Abb. 16.

Erweichung vollständig, die Festigkeit sinkt unter den Wert für den frisch abgeschreckten Zustand. Das Verhalten sehr lange gelagerter Legierungen wird auf S. 143 geschildert.

γ) Wirkung einer Verformung auf die Aushärtung. Es ist zu unterscheiden, ob die Verformung aushärtbarer Legierungen vor der Aushärtung, also z. B. unmittelbar nach der Abkühlung auf Raumtemperatur, oder nach erreich-

ter voller Aushärtung erfolgt. Versuche der ersten Art wurden unter anderem in der Bleiforschungsstelle durchgeführt (300). Die Legierungen wurden homogenisiert, abgeschreckt und sofort mit einer Dickenab-

nahme von 50% kalt gewalzt. Die einzelnen Bleisorten verhielten sich etwas verschieden. Charakteristisch ist vor allem das Verhalten der Legierungen mit 2% Sb (Abb. 21). Sie zeigen in den ersten Tagen einen starken Anstieg der Härte, also eine Beschleunigung der Aushärtung gegenüber den nicht verformten Legierungen, wie dies allgemein zu erwarten ist. Nach Tagen oder Wochen beginnt die Erweichung, die je nach dem Reinheitsgrad der Legierung und dem Verformungsgrad früher oder später zu Ende läuft. Die mikroskopische Untersuchung der erweichten Proben

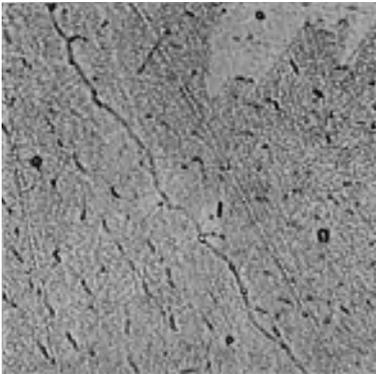


Abb. 22. 0,5% Sb. Abgeschreckt, sofort mit 50% Dickenabnahme gewalzt. Aufnahme nach 3 Tagen. Ausscheidungen. 1500:1.

zeigte vollständiges Verschwinden der gestreckten Körner, also Rekristallisation an (vgl. Abb. 149). In den durch Rekristallisation gebildeten Kristallen ist sichtbare Ausscheidung des überschüssig gelösten Antimons erfolgt. Es war möglich, diese Ausscheidungen noch an Legierungen

mit 0,5% Antimon nachzuweisen und so die niedrige Löslichkeit bei Raumtemperatur mikroskopisch zu bestätigen (Abb. 22).

Die Wirkung einer Verformung auf ausgehärtete Legierungen ist an anderer Stelle (S. 104) zusammenfassend geschildert.

4. Blei-Arsen.

Als Erläuterung zum Zustandsschaubild (Abb. 23) ist in Abb. 24 und 25 eine stark bzw. wenig untereutektische Legierung dargestellt. Die Angaben über die Konzentration des Eutektikums schwanken etwas und bewegen sich zwischen 2,5% und 3% As (269).

Im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem wurden auch die Eigenschaften der Legierungen und die Löslichkeit im festen Zustand sehr genau untersucht (45). Es soll auf diese Arbeit vor allem Bezug genommen werden. Die untereutektischen Legierungen zeigen auch bei langsamer Erstarrung keine Seigerung. Bei den übereutektischen Legierungen neigt das primär kristallisierende Arsen stark dazu, in der Schmelze nach oben zu steigen. Bei einer Legierung mit 8% As kann die Seigerung auch durch Vergießen in eine stark gekühlte Kokille nicht

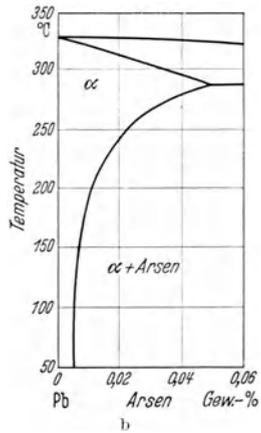
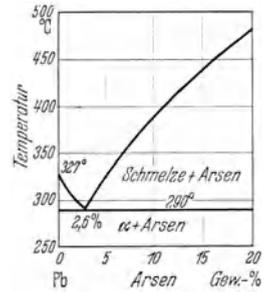


Abb. 23 a und b. Blei-Arsen. Nach Bauer und Ton.

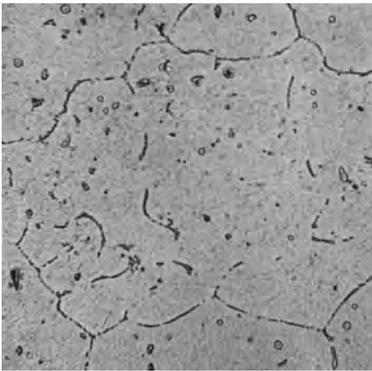


Abb. 24. 0,25% As. Guß. Eutektikum vor allem auf den Korngrenzen. 500:1.

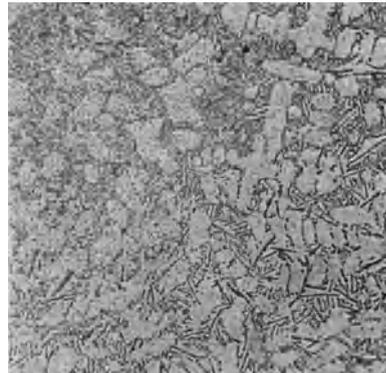


Abb. 25. 2,8% As. Guß. Tannenbaumkristalle von Blei. Viel Eutektikum. 200:1.

mehr unterdrückt werden. Die Lunkerbildung der untereutektischen und eutektischen Legierungen ist gegenüber reinem Blei erniedrigt. Beim

Ein- und Umschmelzen ist mit einem Abbrand von Arsen zu rechnen, den man sich bei der Raffination von Blei praktisch zu Nutze macht (S. 3). Eine Legierung mit 1,82% As wurde unter dreimaligem Vergießen und Umschmelzen 6 Stunden bei 550° gehalten. Der Arsengehalt sank hierbei auf 1,44%. Die Schwindung der Legierungen ist gegenüber Weichblei erniedrigt und zwar fällt sie vom Wert 1,02% bei Weichblei auf 0,82% bei Legierungen mit 0,1% bis 8% As. Das spezifische Gewicht der Legierungen sinkt mit steigendem Arsengehalt nahezu linear von 11,34 auf den Wert 10,775 bei 5% As.

Die Härte der Legierungen, vor allem der arsenarmen, ist in hohem Maße von der Vorbehandlung abhängig (Abb. 26). Die Härte der ge-

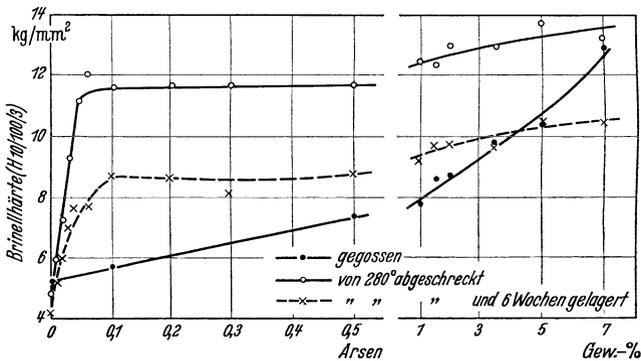


Abb. 26. Brinellhärte der Blei-Arsen-Legierungen. Nach Bauer und Tonn. Vgl. Abb. 99.

gossenen Legierungen steigt bis zu rund 0,5% As steiler, dann langsamer an. Durch Anlassen auf 280° und Abschrecken wird eine beträchtliche Härtesteigerung erzielt. Sie beruht auf der vollständigen Sättigung des Bleimischkristalles mit Arsen, nicht auf Aushärtung. Aus dem Verlauf der Kurve ergibt sich eine Löslichkeit von 0,05% As in Blei bei 280°. Die Abnahme der Löslichkeit mit sinkender Temperatur (Abb. 23) konnte durch Härtemessungen festgelegt werden, da Legierungen, die nach Abschrecken aus dem homogenen Gebiete im heterogenen Gebiet ($\alpha + \text{Arsen}$) angelassen werden, infolge von Entmischung weicher werden. Diese Erweichung tritt auch beim Lagern bei Raumtemperatur ein (Abb. 26, S. 143). Der Sprungpunkt für die Supraleitfähigkeit ist entsprechend der geringen Löslichkeit gegenüber reinem Blei unverändert (420).

Die Druckfestigkeit der Blei-Arsen-Legierungen ist nicht sehr beträchtlich und infolge der Enthärtung bei Raumtemperatur nicht dauerhaft genug, um eine Verwendung der binären Legierungen als Stachmetall, Lettermetall usw. zu rechtfertigen. Eine Reihe von Stauchversuchen wurde an Legierungen durchgeführt, bei denen infolge Lagerns die Enthärtung schon eingesetzt hatte. Die Druckkörper aus arsenarmen Legierungen besaßen eine stark knittrige Oberfläche als Zeichen von

Großkörnigkeit. Die Rauigkeit ließ bei einem Arsengehalt von 1% nach und verschwand bei den übereutektischen Legierungen.

Die binären Legierungen werden vor allem als Weichschrot verwandt (S. 185). Arsen ist ferner Bestandteil von Mehrstofflegierungen des Bleies und als solcher in Hartschrot, Lagermetallen usw. von Wichtigkeit (S. 205).

5. Blei-Barium.

Das Zustandsschaubild Blei-Barium (230) (Abb. 27) ist auf der Bleiseite eutektisch, zeigt aber im übrigen Ähnlichkeit mit dem Zustandsschaubild Blei-Kalzium. Eine untereutektische Legierung ist in Abb. 28 dargestellt. Aus übereutektischen Legierungen kristallisiert $BaPb_3$ in

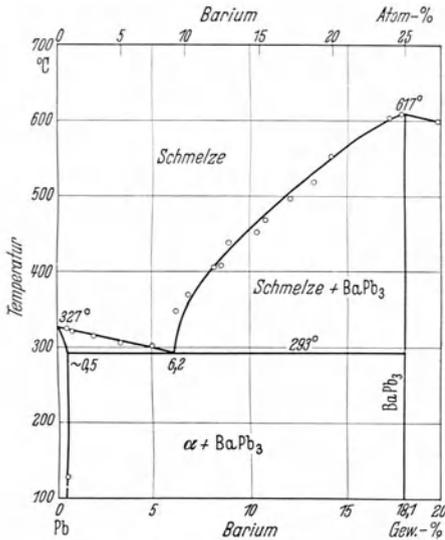


Abb. 27. Blei-Barium.
Nach Grube und Dietrich.

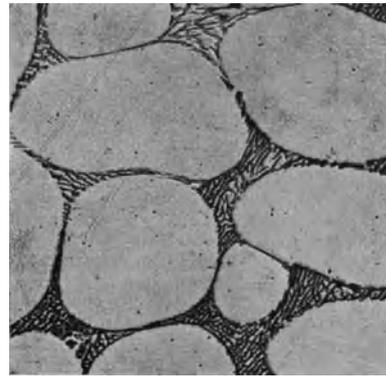


Abb. 28. 0,8% Ba, im Tiegel erstarrt.
Bleimischkristall. Netzwerk von Eutektikum.
500:1.

Form weißer „Nadeln“ aus. Es dürfte somit nicht das kubische Kristallsystem vorliegen wie bei der entsprechenden Kalziumverbindung.

Blei nimmt bei der eutektischen Temperatur etwa 0,5% Ba in feste Lösung, bei 130° 0,4% Ba. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur dürfte wesentlich niedriger liegen, da noch Legierungen mit 0,14% Ba aushärten. Die Aushärtung verschiedener Legierungen ist in Abb. 29 dargestellt.

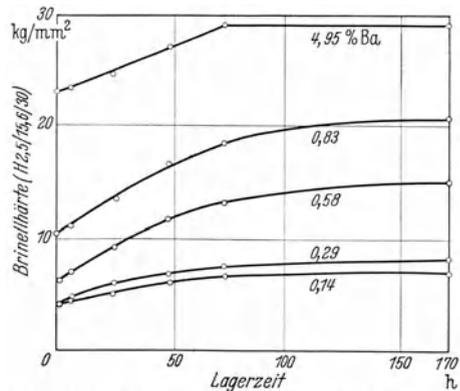


Abb. 29. Aushärtung von Blei-Barium-Legierungen.
Nach Grube und Dietrich.

Die prozentuale Zunahme der Härte ist am größten bei der Legierung mit 0,58% Ba, die der Löslichkeitsgrenze bei 293° entspricht. Die Gußhärte „normal abgekühlter“ Reguli wurde, wie folgt, bestimmt:

Zahlentafel 8. Brinellhärte gegossener Blei-Barium-Legierungen.

Gew.-% Ba	0	0,29	0,90	1,14	1,89	3,14	3,57	4,15	5,61	6,20	6,86	8,53	10,36
H _{2,5/15,6/30}	4,0	8,3	15,1	14,8	15,7	19,8	25,4	28,2	28,5	31,3	35,0	37,3	45,4

Reine Blei-Barium-Legierungen haben nur geringe Anwendung gefunden. Da Barium sehr reaktionsfähig ist, zerfallen Legierungen mit höheren Gehalten an Luft, ferner sinkt der Bariumgehalt beim Umschmelzen stärker als dies bei Blei-Kalzium-Legierungen der Fall ist. Legierungen mit niedrigerem Bariumgehalt besitzen wiederum nicht die für ein Lagermetall notwendige Härte. Dagegen kommt Barium zusammen mit anderen Erdalkalimetallen, z. B. Kalzium, als Bestandteil aushärtbarer Bleilegierungen in Betracht und bewirkt hier eine zusätzliche Härtesteigerung (S. 83).

6. Blei-Eisen.

Eisen und Blei sind bis 1600° nicht merklich ineinander löslich und bilden keine intermetallische Verbindung (317). Auch die gegenseitige feste Löslichkeit ist verschwindend gering. Sie beträgt nach magnetischen Messungen auf der Bleiseite $2 \cdot 10^{-4}\%$ bis $4 \cdot 10^{-4}\%$ (582). Das in Blei vielfach enthaltene Eisen muß demnach als mechanischer Einschluß vorliegen. Da sich Eisen mit Blei nicht legiert, kann Blei in Eisenkesseln geschmolzen werden. Bei der Schmelzverbleiung von Eisen werden andererseits, um gute Bindung zu erzielen, Bleilegierungen oder im Falle der homogenen Verbleiung Zwischenschichten angewandt.

7. Blei-Gold.

Das System ist von Interesse dadurch, daß an ihm die klassischen Diffusionsversuche von W. C. Roberts-Austen durchgeführt wurden. Durch Diffusionsversuche wurde auch die feste Löslichkeit von Gold in Blei bestimmt. Sie beträgt bei 170° und 200° 0,03 bzw. 0,08% (537).

8. Blei-Kadmium.

Binäre Blei-Kadmium-Legierungen haben geringe Anwendung gefunden. Sie wurden z. B. für Akkumulatorenplatten mit möglichst geringer Selbstentladung vorgeschlagen (613). Kleine Kadmiumzusätze bilden neben Antimon und Zinn einen Bestandteil von Kabelmantel- und Rohrlegierungen, größere Gehalte sind vor allem in den leichtflüssigen Loten (S. 210) enthalten.

Die feste Löslichkeit von Kadmium in Blei bei Raumtemperatur beträgt 0,3% (Abb. 30, vgl. auch 168). In übersättigten Legierungen tritt schon beim Lagern eine grobe Entmischung ein (S. 143). Sie ist sehr deutlich in den Abb. 31 und 32 zu erkennen. In Abb. 31 ist ferner

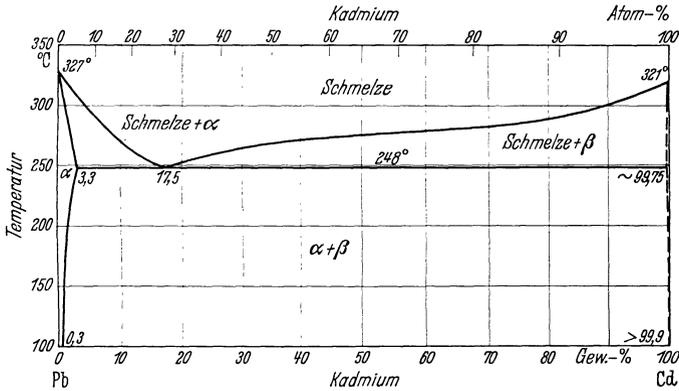


Abb. 30. Blei-Kadmium. Nach Hansen sowie Rollason und Hysel (497).

bemerkenswert, daß in den wabenförmigen Seigerungszone bei der Erstarrung nur die Mischkristallkonzentration erhöht wurde, aber noch kein Eutektikum auftrat. Besonders schöne, gerichtete Ausscheidungen

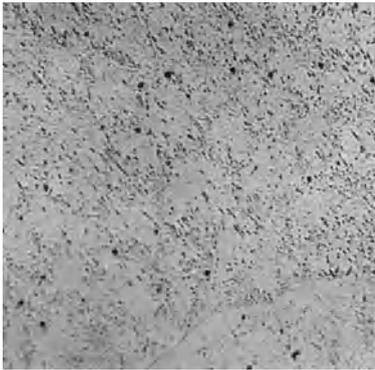


Abb. 31. 1% Cd. Guß. Bleimischkristall mit wabenförmiger Kristallseigerung. Gerichtete Ausscheidungen in den Waben beim Lagern gebildet. 500:1.

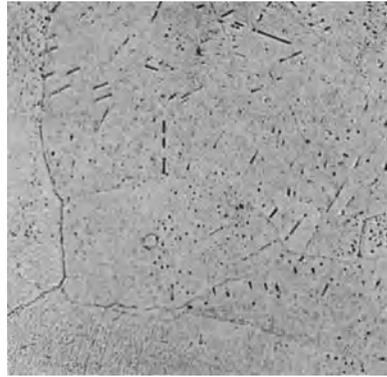


Abb. 32. 1% Cd, von 235° (4 Tage) abgeschreckt. Ausscheidungen von Kadmium. 500:1.

treten in der Legierung mit 1% Cd bei langsamer Abkühlung nach dem Tempern ein.

Schmelzen von Blei-Kadmium neigen zu starker Verkratzung (S. 180). Dichte- und Widerstandsmessungen wurden im flüssigen Zustand durchgeführt (418, 416). Die spezifischen Gewichte der Legierungen fallen, von

einigen kleinen Unregelmäßigkeiten abgesehen, ungefähr linear mit dem Kadmiumgehalt von dem Wert für Blei zu dem für Kadmium ab (206).

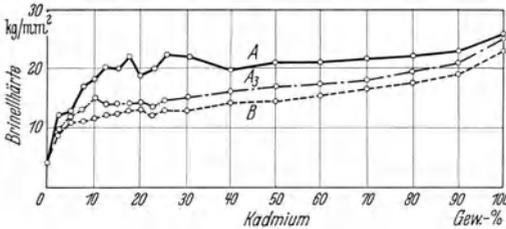


Abb. 33. Härte der Blei-Kadmium-Legierungen. A abgeschreckt vergossen; A₃ dasselbe, nach 3 Monaten; B langsam gekühlt. Nach Goebel.

Da bereits bei Raumtemperatur eine allmähliche Entmischung der übersättigten Legierungen erfolgt, müssen die mechanischen Eigenschaften in starkem Maße von der Vorbehandlung und vor allem von der Lagerdauer abhängen. In der Tat zeigen die Kurven der

Abb. 33, daß die Härten der abgeschreckt vergossenen Legierungen nach 3 Monaten Lagerzeit nahezu auf die Werte der langsam gekühlten

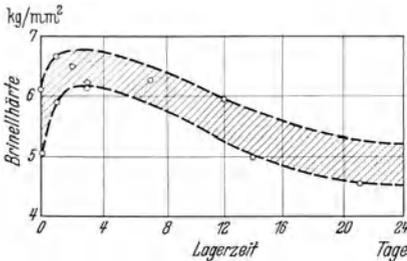


Abb. 34. Härteänderung einer abgeschreckten Legierung mit 2% Cd beim Lagern.

Proben abfallen. An der Kurve der gegossenen Legierungen ist noch das steile Ansteigen der Härte bis zur eutektischen Zusammensetzung, ähnlich wie bei den Blei-Antimon-Legierungen, bemerkenswert. In der Abb. 34 ist die zeitliche Änderung der Härte der Legierungen auf Grund einiger Versuche der Bleiforschungsstelle dargestellt. Der Abfall der Härte

durch das Lagern wurde bestätigt. Bemerkenswert ist die in einigen Legierungen, namentlich der dargestellten mit 2% Cd, vorübergehend auftretende Aushärtung.

In der Zahlentafel 9 sind weitere Festigkeitswerte verzeichnet.

Zahlentafel 9. Festigkeitswerte für Blei-Kadmium-Legierungen (123).

Gew.-% Cd		Zugfestigkeit in kg/mm ²	Proportionalitätsgrenze	Bruchdehnung in %	Brinellhärte H_B		Einfache Biegezahl (Biege- winkel 90°)
Einwaage	Analyse				bei 20°	bei 175°	
0	0	1,5	~0	31	4,8	1,1	7
1,5	1,74	3,4	1,0	15,5	8,3	2,1	5
3,0	2,89	4,8	2,0	13,5	11,4	2,4	3

Die Härtemessungen und Zugversuche wurden an gegossenen Proben durchgeführt, und zwar die Zugversuche an Rundstäben mit einem Querschnitt von 150 mm² und einer Meßlänge von 140 mm. Für Hin- und Herbiegeversuche wurden gewalzte Proben verwandt. Die Angaben der Versuchsdurchführung sind nicht vollständig, sodaß den Werten

nur relative Bedeutung zukommt. Die Zahlentafel zeigt eine starke Zunahme der Härte und Festigkeit und Abnahme der Dehnung mit steigendem Kadmiumgehalt. Ein Vergleich der Härten mit denen der Abb. 34 ergibt, daß die Versuche an frisch gegossenen Proben durchgeführt wurden. Die Erweichung der Legierungen beim Lagern wurde offenbar nicht berücksichtigt.

9. Blei-Kalium.

Das Zustandsschaubild ist nur unvollkommen bekannt (259). Auf der Bleiseite wird ein Eutektikum Blei-KPb₄ bei 1,9% Kalium und 277° angegeben. Während in einer früheren Arbeit eine Aushärtung der bleireichen Legierungen nicht gefunden wurde (583), wurde neuerdings für eine gegossene Legierung mit 0,1% K eine Härte von 15 angegeben (327). Dies deutet auf eine kräftige Aushärtbarkeit der Legierungen hin. Kalium in Mengen bis 0,06% ist ein Bestandteil des Satco-Lagermetalles (215), wo es offenbar als härtender Bestandteil wirksam ist.

10. Blei-Kalzium.

a) **Aufbau und allgemeine Eigenschaften der Legierungen.** Aus Legierungen mit über 0,07% Ca sollte entsprechend dem Zustandsschaubild der Abb. 35 bei der Erstarrung primäres CaPb₃ ausgeschieden werden.

Bei Kalziumgehalten zwischen 0,07 und 0,10% wurde in Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild beim Tempern dicht unterhalb der Peritektikalen von 328,3° eine Wiederauflösung des auskristallisierten CaPb₃ beobachtet (530). Daß die in Abb. 36 dargestellte Legierung schon im Gußzustand einphasig ist, ist wohl eher auf eine mögliche Übersättigung des Mischkristalles als auf einen vollständigen Ablauf der peritektischen

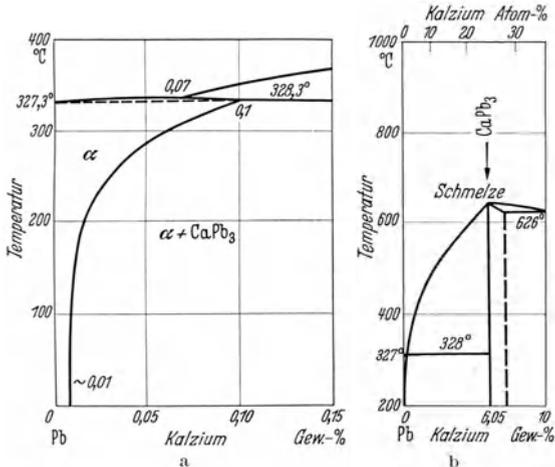


Abb. 35 a und b. Blei-Kalzium. Nach Hansen.

Umsetzung während der Erstarrung zurückzuführen. Eigentümlich für diese Legierung und allgemein für Legierungen mit niedrigem Kalziumgehalt sind die merkwürdig zackigen Korngrenzen. Sie sind manchmal so stark aus- und eingebuchtet, daß Teile der Kristalle abgeschnürt erscheinen. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus.

In Gußstücken von Blei-Kalzium-Legierungen wird vielfach eine wabenförmige Struktur beobachtet (Abb. 37). Sie dürfte von Kristallseigerung herrühren. Ob Konzentrationsunterschiede des Kalziums maßgebend sind, erscheint nicht selbstverständlich. Da der größte Teil

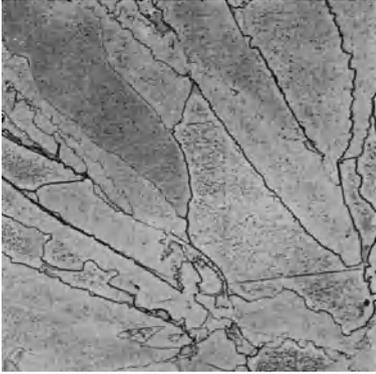


Abb. 36. 0,096% Ca. Guß. Bleimischkristall.
50:1.

der technisch hergestellten Blei-Kalzium-Legierungen unter Verwendung einer natriumhaltigen Vorlegierung der Metallgesellschaft A.G. erschmolzen wird (es wird jetzt auch eine natriumfreie Vorlegierung geliefert), kann man auch an eine Wirkung des Natriums denken. Gießversuche, bei denen die Kokillentemperatur verschieden war, zeigten das Auftreten von Waben nur bei hoher Formtemperatur. Es scheint somit geringe Abkühlungsgeschwindigkeit für das Zustandekommen notwendig zu sein (211).

Primäres CaPb_3 tritt in Form von Würfeln oder sternförmigen Dendriten auf, wie Abb. 38 an einer Gußlegierung, Abb. 39 an einer Preßlegierung zeigt. Es kristallisiert kubisch flächenzentriert entsprechend

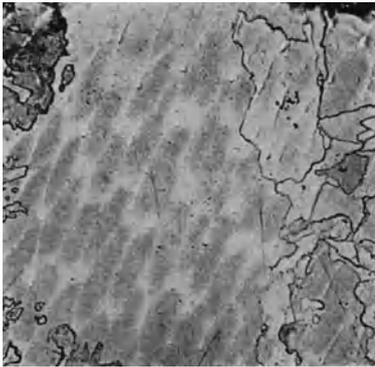


Abb. 37. 0,1% Ca. Akkumulatorenplatte mit wabenförmiger Kristallseigerung. Wabenstruktur von kleineren Körnern nicht beeinflußt.
100:1.

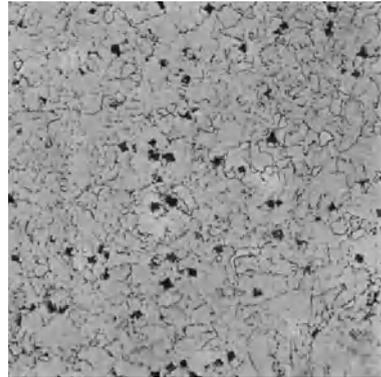


Abb. 38. 0,185% Ca. Guß. Dunkel: Primärkristalle von CaPb_3 . Grundmasse: Bleimischkristall. 150:1.

dem Strukturtyp von AuCu_3 (647). Die Dichte beträgt $9,40 \text{ g/cm}^3$. Die Kristalle sehen nach dem Polieren weiß aus und laufen nach dem Ätzen dunkel an.

Es sei noch auf den Unterschied der Korngröße zwischen höher und niedriger legiertem gegossenem Blei-Kalzium hingewiesen, den man z. B.

bei einem Vergleich der Abb. 36 und 38 unter Berücksichtigung der Vergrößerung erkennt. Das feine Korn der Legierungen mit höheren Kalziumgehalten wurde für die geringere Kriechfestigkeit dieser Legierungen im Vergleich mit solchen niedrigeren Kalziumgehaltes verantwortlich gemacht (S. 38).

Einen mikroskopischen Nachweis der Verengung des Mischkristallgebietes auf der Bleiseite mit abnehmender Temperatur stellt Abb. 40 dar.

Blei-Kalzium-Legierungen werden am besten mit Hilfe einer Vorlegierung hergestellt. Die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßnahmen sind auf S. 181 kurz geschildert. Die Gießeigenschaften der Legierungen sind im Abschnitt Akkumulatoren behandelt (S. 191). Von den sonstigen

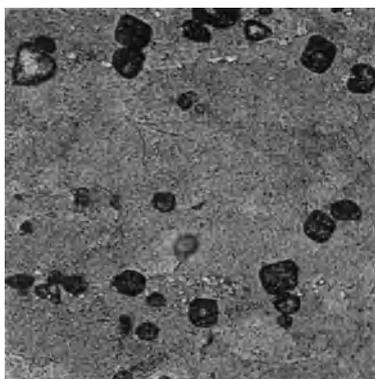


Abb. 39. 0,2% Ca. Bleirohr. Kristalle CaPb_3 in Zeilen. 500:1.

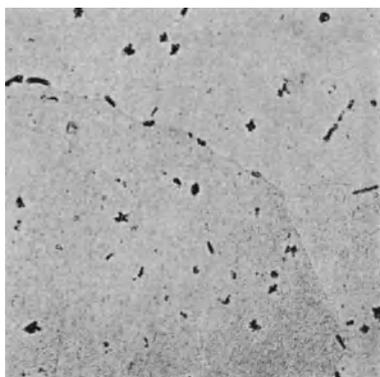


Abb. 40. 0,096% Ca. Bei 290° getempert und in 3 Tagen abgekühlt. Dunkle Stäbchen und Sterne: Ausscheidungen von CaPb_3 . 300:1.

Eigenschaften der Legierungen wurde die Dichte bestimmt. Sie wird für je 0,1% Ca um $0,029 \text{ g/cm}^3$ erniedrigt (215).

b) Mechanische Eigenschaften und Aushärtung. Die Aushärtung der Blei-Kalzium-Legierungen ist vor allem bei niedrigen Kalziumgehalten sehr ausgeprägt, sodaß eine Angabe von mechanischen Eigenschaften ohne Berücksichtigung des Aushärtungszustandes ungenügend erscheint. Wie Abb. 45 zeigt, erfolgt die Härtezunahme sehr schnell. Die Aushärtung gegossener Legierungen wurde in Abhängigkeit von Kalziumgehalt und Abkühlungsgeschwindigkeit untersucht. Die Legierungen wurden von 500° in eine eiserne Kokille mit der Temperatur 200° vergossen, nach beendeter Erstarrung sofort aus der Form genommen und entweder abgeschreckt oder an Luft abgekühlt. Die luftgekühlten Legierungen erreichten hierbei geringere Härte als die abgeschreckten (Abb. 41). Die Brinellhärte der luftgekühlten und abgeschreckten Legierungen besitzt ein Maximum bei dem Kalziumgehalt von 0,085% bzw. 0,13%. Eine Erhöhung des Kalziumgehaltes von Gußlegierungen über

rund 0,10% Ca bringt somit keine wesentliche Steigerung der Härte mit sich (S. 141). Wenn im Bahnmittel der Kalziumgehalt 0,69% beträgt,

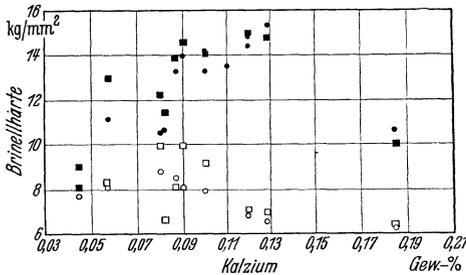


Abb. 41. Aushärtung gegossener Blei-Kalzium-Legierungen (268).

- Luftabkühlung, nach 1 Tag,
- Luftabkühlung, nach 10 Tagen,
- abgeschreckt, nach 1 Tag,
- abgeschreckt, nach 10 Tagen.

so geschieht dies vor allem, um eine Einlagerung harter „Tragkristalle“ von CaPb_3 zu erzielen (S. 207).

Durch eine Homogenisierungsglühung und anschließendes Abschrecken ließ sich keine Härtesteigerung gegenüber dem schnell gekühlten Guß erzielen. Als einziges Mittel, um die Härte weiter zu steigern, kommen Zusätze, etwa von Lithium, Barium oder Natrium in Betracht. Zusätze von Antimon oder Wismut bewirken dagegen das

Gegenteil, da sie Kalzium in Form hochschmelzender Metallide binden, die aus der Schmelze ausseigern (365). Auch die Härte bzw. die Zugfestigkeit

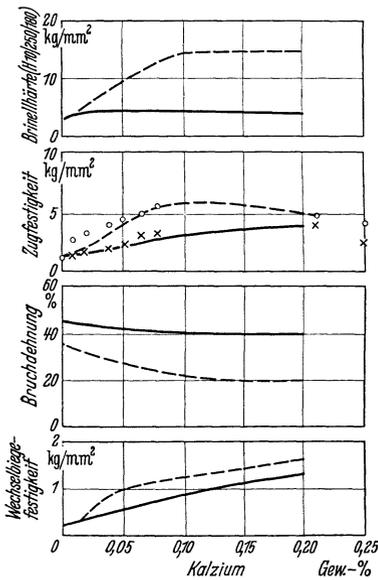


Abb. 42.

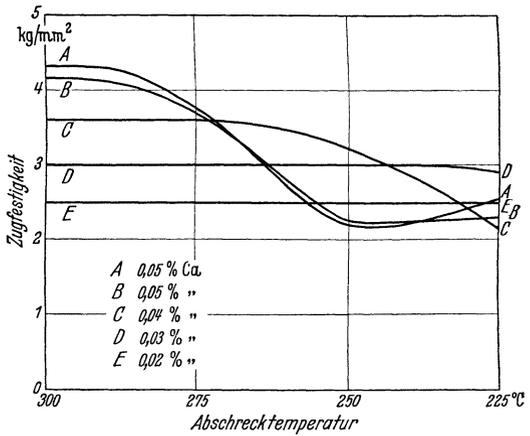


Abb. 43.

Abb. 42. Mechanische Eigenschaften gepreßter Blei-Kalzium-Legierungen. Wechselschwingfestigkeit für $2 \cdot 10^7$ Lastspiele. Gestrichelt: ausgehärtet; ausgezogen: weich. Kurven nach von Goeler. Meßpunkte nach (530).

Abb. 43. Blei-Kalzium. Zugfestigkeit der von verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Legierungen nach 10tägigem Lagern. Nach Dean und Ryjord.

wärmebehandelter Legierungen besitzt ein Maximum bei bestimmten Kalziumgehalten. Abb. 42 zeigt das Ergebnis einer derartigen Untersuchung. Der weiche Zustand wird in üblicher Weise durch langsame

Abkühlung der Proben oder Verpressen bei niedrigen Temperaturen erhalten. Der ausgehärtete Zustand trat nach Glühen der Proben, in dem betreffenden Fall offenbar dicht unter dem Schmelzpunkt, und Abschrecken ein. Die Abbildung zeigt ein Maximum der Härte und Festigkeit ausgehärteter Legierungen bei 0,10% Ca. Auch die Dehnung und Wechselfestigkeit wurden untersucht und sind in die Darstellung aufgenommen (211).

Das Maximum der Festigkeit ist von der Abschrecktemperatur abhängig, wie Abb. 43 für eine beschränkte Zahl von Legierungen mit Kalziumgehalten zwischen 0,02% und 0,06% zeigt. Nach Abschrecken von 300° etwa erreicht die Legierung mit dem höchsten Kalziumgehalt die größte Zugfestigkeit, während bei der

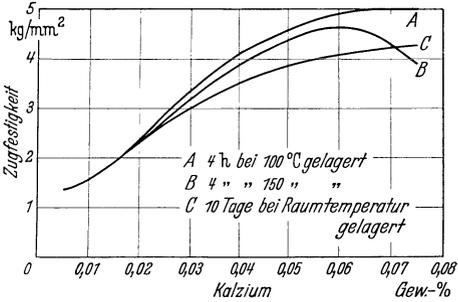


Abb. 44. Blei-Kalzium. Zugfestigkeit der von 300° abgeschreckten Legierungen nach Lagern bei verschiedenen Temperaturen. Nach Dean und Ryjord.

Abstrecktemperatur von 250° die Legierung mit 0,04% Ca am festesten wird. Die Gesetzmäßigkeit ist durch den Verlauf der Löslichkeitslinie (Abb. 35a) begründet. Damit eine Legierung nach Wärmebehandlung voll aushärtet, muß sie aus dem α -Feld des Zustandsschaubildes abgeschreckt werden (S. 141). Entsprechendes gilt für nicht wärmebehandelte Preßlegierungen. Sie müssen, um voll auszuhärten, im Zustandsfeld der festen Lösung verpreßt werden. Wenn man als Preßtemperatur z. B. 250° annimmt, soll der Kalziumgehalt nicht mehr als 0,035% betragen. Es sei nachgetragen, daß die Härte des in Abb. 39 dargestellten Rohres nur 7 Brinelleinheiten betrug. Der Grund ist nach den gemachten Ausführungen ohne weiteres verständlich.

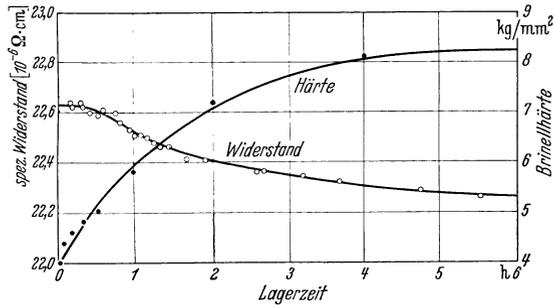


Abb. 45. 0,07% Ca. Änderung der Härte und des Widerstandes einer von 315° abgeschreckten Legierung (268).

Die Aushärtung der Blei-Kalzium-Legierungen erfolgt auch bei etwas erhöhten Temperaturen und ist dann beschleunigt. Unter Umständen kann hierbei im Gegensatz zu den Blei-Antimon-Legierungen auch noch eine leichte Steigerung der Festigkeit erzielt werden (Abb. 44).

Die Aushärtung ist mit einer Entmischung der übersättigten festen Lösung verbunden, wie der Verlauf des elektrischen Widerstandes (Abb. 45)

zeigt. Einige Beobachtungen weisen auf die Möglichkeit eines mikroskopischen Nachweises der Ausscheidungen hin. In der in Abb. 46 dargestellten Probe mit 0,096% Ca waren nach 1 $\frac{1}{2}$ jährigem Lagern, wobei die Härte sich nicht merkbar änderte, im Schlibbild Gebiete zu beobachten, die sich wesentlich dunkler ätzten als das übrige Korn. Die Gebiete mit dunklem Ätzangriff sind unregelmäßig begrenzt und es hat den Anschein, als würden sie in die hell gefärbten Gebiete vordringen und diese aufzehren. Stellenweise konnten auch stäbchenförmige Ausscheidungen beobachtet werden.



Abb. 46. 0,096% Ca. Guß nach 1 $\frac{1}{2}$ jährigem Lagern. Dunkle Stellen zeigen in höherem Abbildungsmaßstab einzelne Ausscheidungen von CaPb₃. 150:1.

Die große Widerstandsfähigkeit ausgehärteter Blei-Kalzium-Legierungen gegen Rekristallisation nach Verformung bei Raumtemperatur ist auf S. 104 dargestellt.

Die Kriechfestigkeit der Legierungen wird an einer Stelle in Zusammenhang mit weiteren Bleilegierungen (S. 131) und an anderer mit Berücksichtigung der Anforderungen in Akkumulatoren behandelt (S. 193). Es sollen daher hier nur einige besondere Fragen besprochen werden.

Innerhalb der verschiedenen Gußlegierungen der Abb. 214 sind Unterschiede vorhanden, die sich wohl vor allem auf den verschiedenen Kalziumgehalt und den verschiedenen Aushärtungszustand zurückführen lassen. Eigenartig erscheint, daß die Legierungen mit höherem Kalziumgehalt schneller kriechen als die mit niedrigerem. Der Grund ist vermutlich das feinere Gußkorn der ersten.

Zahlentafel 10. Ergebnis von Kriechversuchen bis zum Bruch an Blei-Kalzium-Legierungen (530).

Gew.-% Ca	Spannung in kg/mm ²	Tage bis zum Bruch
0,065	0,844	4,9
0,033	0,844	5000
0,065	0,936	0,3
0,028	0,936	133

Ähnliche Feststellungen wurden auf Grund roher Versuche in einem anderen Konzentrationsbereich gemacht, wobei es sich vermutlich um Preßlegierungen handelte. Die Stäbe wurden belastet und die Zeit bis zum Bruch bestimmt. Es wurden, zum Teil durch Extrapolation, nebenstehende Werte erhalten:

Auch dieses Ergebnis erklärt sich vermutlich durch Korngrößenunterschiede.

Die Dauer- (Schwingungs-) Festigkeit der Legierungen ist an anderer Stelle (S. 138) behandelt.

Blei-Kalzium-Legierungen sind an Stelle von Blei-Antimon-Legierungen für mancherlei Zwecke vorgeschlagen worden und zum Teil im Gebrauch, z. B. für Rohre, Drähte, Kabelmäntel, Akkumulatorenplatten.

In den gehärteten Bleilagermetallen bildet Kalzium neben anderen Zusätzen einen wichtigen Legierungsbestandteil.

11. Blei-Kupfer.

Zu dem Zustandsschaubild der Abb. 47 sei bemerkt, daß die Angaben des kritischen Punktes, d. h. des Punktes, in dem die Mischungslücke sich schließt, sehr schwanken. Neben den Werten des kritischen Punktes von 65% Blei und 1000° (186, 81), die mittels chemischer Analyse der Schichten gefunden wurden, steht eine Angabe der Temperatur mit über 1500° (67), die auf Leitfähigkeitsmessungen beruht. Die Widersprüche werden darauf zurückgeführt, daß oberhalb 1000° eine Schichtenbildung der fein verteilten Emulsion nicht eintritt und eine homogene Schmelze vorgetäuscht wird (115). Um für etwaige Anwendungen eine grobe Entmischung der Schmelze im Gebiet der Mischungslücke zu vermeiden, ist es somit nicht nötig, mit der Temperatur auf über 1500° zu gehen, es genügt vielmehr, bei Temperaturen

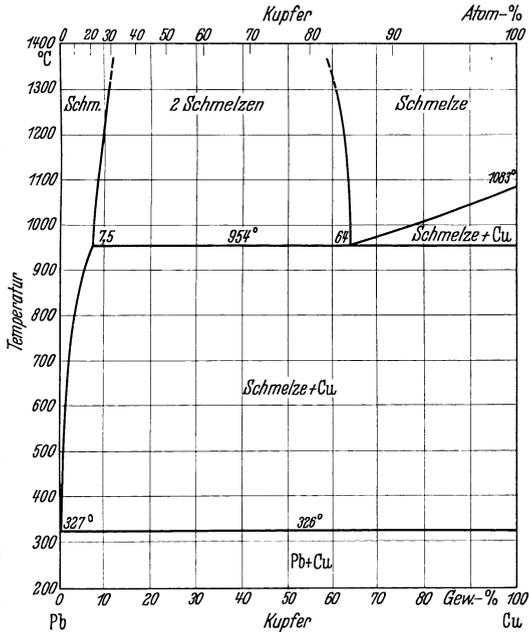


Abb. 47. Blei-Kupfer. Nach Hansen.

über 1000° zu arbeiten. Man muß dann allerdings für rasche Erstarrung Sorge tragen, da die Entmischung während der Abkühlung sehr schnell erfolgt. Die kupferreichen Legierungen, die als Bleibronzen von großer Bedeutung sind, erreichen in der Regel Bleigehalte bis höchstens zum Beginn der Mischungslücke. Die Veränderung der Mischungslücke durch weitere Zusätze wurde unter diesem Gesichtspunkt vor allem im Institut von W. Guertler untersucht (232, 233, 457).

Auf der Bleiseite ist ein Eutektikum bei 0,055% Cu (222, 277) und einer Temperatur von $326,2^{\circ}$ vorhanden. Kupfer kann nur bis zu diesem Gehalt durch Ausseigern aus dem Blei entfernt werden. Das in Abb. 48 dargestellte Pattinson-Blei entspricht ungefähr der eutektischen Legierung. Die feste Löslichkeit von Kupfer in Blei ist sicher außerordentlich gering, da z. B. mikroskopisch noch ein Kupfergehalt

von 0,007% nachgewiesen werden konnte (222). Mit der Möglichkeit übersättigter Mischkristalle soll zu rechnen sein (408). Die zeilenförmige Kristallseigerung in einem Pattinson-Bleiblech (Abb. 49) ist vermutlich nicht auf den Kupfer-, sondern auf den sehr geringen Wismutgehalt zurückzuführen.

Eine praktische Bedeutung besitzen, wenn man von Mehrstofflegierungen absieht, nur Beimengungen von Kupfer unter 0,1%. Diese geringen Kupfergehalte von Blei bedingen eine erhebliche Kornverfeinerung und vor allem Gefügebeständigkeit bei hohen Temperaturen (S. 107). Die Festigkeit und Härte von kupferhaltigem Blei ist gegenüber

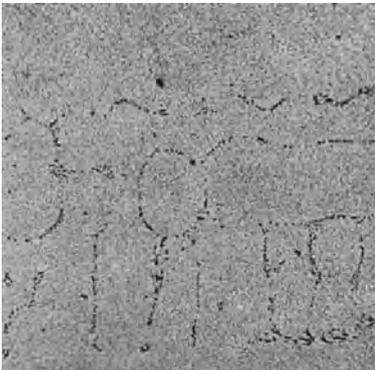


Abb. 48. Pattinson-Blei mit 0,044% Cu. Guß. An den Grenzen der Tannenbaumkristalle von Blei fein kristallisiertes Kupfer. 500:1.

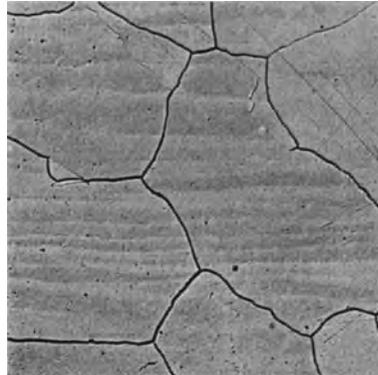


Abb. 49. Pattinson-Blei. 5 mm dickes Blech im Längsschliff. 150:1.

Weichblei ein wenig erhöht (Zahlentafel 25). Über die Kriechfestigkeit der Legierungen kann man sich noch kein vollständiges Bild machen, da die günstigen Ergebnisse australischer Arbeiten (222), die sich vor allem auf die dynamische Kriechfestigkeit beziehen, anderwärts nicht bestätigt wurden (S. 133). Dagegen kann eine Verbesserung der Dauer- (Wechsel-) Festigkeit gegenüber Weichblei um rd. 65% angenommen werden (S. 138). Die chemische Industrie bevorzugt kupferhaltiges Blei vielfach wegen seiner mechanischen Eigenschaften und Gefügebeständigkeit. Es besitzt außerdem eine gute Schwefelsäurebeständigkeit bei hohen Temperaturen (S. 4 und 150). Auch für legierte Kabelmäntel kommen Zusätze von Kupfer in der gleichen Höhe in Frage (S. 220). Pattinson-Blei besitzt von vornherein den günstigsten Kupfergehalt. Will man das Kupfer durch Legieren einführen, so geht man zweckmäßig von einer Vorlegierung aus. Diese kann durch Auflösen von Kupfer in Blei bei Hellrotglut hergestellt werden. Für gleichmäßige Verteilung des Kupfers im Blei ist Sorge zu tragen, da sonst die hohe Korrosionsbeständigkeit verloren geht. Bei untereutektischen Legierungen bereitet die gleich-

mäßige Verteilung keine Schwierigkeiten. Bei höheren Kupfergehalten dagegen besteht die Gefahr von Seigerungen.

12. Blei-Lithium.

Beim Legieren von Blei mit Lithium tritt eine starke Wärmetönung auf (130), ein Anzeichen heteropolarer Bindungskräfte (S. 14). Das

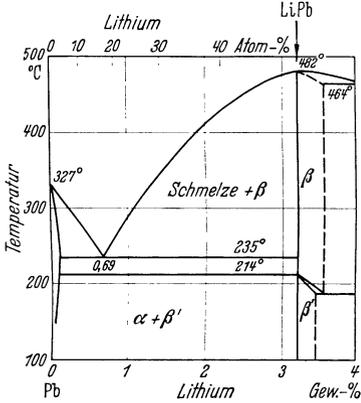


Abb. 50. Blei-Lithium.
Nach Grube und Klaiber (231).

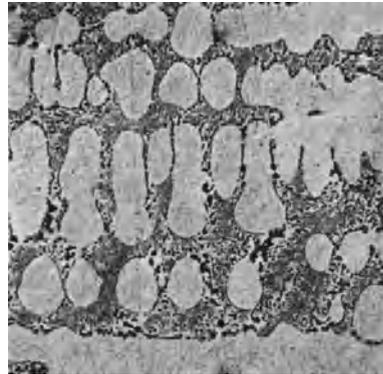


Abb. 51. 0,58% Li. Im Tiegel erstarrt. Hell: Bleimischkristall. Eutektikum Blei-LiPb. 150:1.

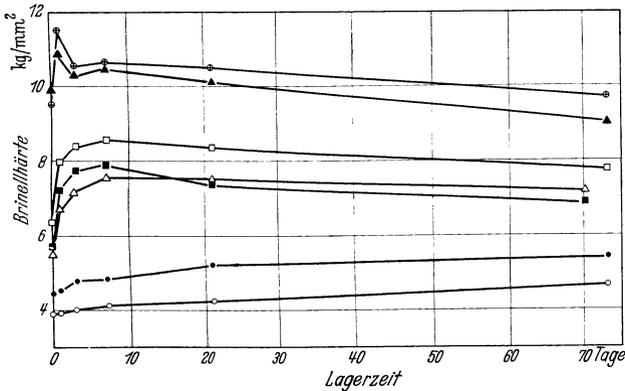


Abb. 52. Aushärtung von Blei-Lithium-Legierungen.
Nach von Hanifstengel und Hanemann (254).

- 0,01% Li, gegossen
- 0,02% Li, gegossen
- 0,04% Li, gegossen
- 0,04% Li, gegossen, homogenisiert, abgeschreckt
- △ 0,04% Li, verpreßt, von 235° abgeschreckt
- ▲ 0,07% Li, gegossen
- 0,10% Li, gegossen

Zustandsschaubild (Abb. 50) ist durch das Gefüge einer untereutektischen Legierung erläutert (Abb. 51). Die feste Löslichkeit auf der Bleiseite

sinkt von 0,13% Li bei 235° C auf 0,04% bei 120°. Die Aushärtbarkeit der bleireichen Legierungen ist somit verständlich.

Aushärtungskurven sind in Abb. 52 dargestellt. Die Aushärtung geht nach abgeschrecktem Vergießen sowie nach Verpressen bei hohen Temperaturen und anschließendem Abschrecken kräftig vonstatten. Ob die Aushärtung demgegenüber durch Wärmebehandlung weiter gesteigert werden kann, erscheint nach den Kurven der Abbildung fraglich. Da auch homogenisierte Legierungen mit 0,02% Li noch aushärteten, dürfte die Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur unter dieser Konzentration liegen. Die Festigkeit und Dehnung von gepreßten Blei-Lithium-Drähten wurde nach einmonatigem und längerem Lagern bestimmt (87). Der Aushärtungsverlauf wurde dabei nicht verfolgt. Die Festigkeit stieg schon bei Zusätzen von 0,01% Li auf über 2 kg/mm². Ausgehärtete Legierungen wurden verformt (296), wobei keine ähnlich starke Verzögerung der Rekristallisation festgestellt wurde wie etwa bei Blei-Kalzium-Legierungen (S. 105).

Die Legierungen sind bis zu einem Lithiumgehalt von 2,15% auch bei längerem Lagern an Luft beständig. Dagegen zeigten Proben mit höheren Konzentrationen geringe Haltbarkeit (130).

Binäre Blei-Lithium-Legierungen haben keine Bedeutung erlangt. Die Legierungen bis 0,10% Li, gegebenenfalls mit Zusätzen bis 0,18% Cd oder 0,5% Sb wurden für Kabelmäntel empfohlen, wobei nach dem Pressen eine Wärmebehandlung zwecks Vergütung erfolgen sollte (424). Das feine Gefüge des Werkstoffes soll hohe Schwingungsfestigkeit ergeben. Ähnliche Vorschläge beziehen sich auf Blei-Lithium-Wismut-Legierungen (458).

Dagegen ist Lithium als Bestandteil des Bahnmetalles von Bedeutung geworden, wo es, in einer Menge von 0,04% zugesetzt, die Härte erhöht, ohne daß der Abbrand und die Korrosion gefördert werden, wie es etwa bei größeren Zusätzen von Natrium der Fall wäre (219, 211).

13. Blei-Magnesium (Abb. 53).

Eine Legierung mit 0,2% Mg enthält (Abb. 54) infolge Kristallseigerung schon etwas Eutektikum. Daß auch die weitgehend eutektische Struktur der Legierung mit 0,5% Mg (Abb. 55) nur auf Kristallseigerung beruht, ergibt sich beim Tempern dieser Legierung, da nunmehr das Eutektikum verschwindet (Abb. 56).

In den beiden letzten Gefügebildern zeigt sich die Neigung übersättigter Legierungen, beim Lagern feinste Ausscheidungen von Mg₂Pb zu bilden. Die Löslichkeitslinie auf der Bleiseite wurde mittels Härtemessungen festgelegt (373 vgl. 168). Der Temperaturverlauf der festen Löslichkeit steht in Einklang mit der Aushärtbarkeit der Legierungen. Die folgende Zahlentafel 11 enthält einige diesbezügliche Messungen der Bleiforschungsstelle.

Zahlentafel II. Aushärtung von Blei-Magnesium-Legierungen.

Magnesium nach Einwaage	Gußzustand , von 220° (6 Tage) abgeschreckt							
	0,2%	0,5%	2,5%	3,5%	0,2%	0,5%	2,5%	3,5%
Brinellhärte sofort . . .	5,8	9,75	10,7	14,1	5,0	8,8	12,4	16,6
„ nach 1 Tag	5,9	9,5	15,3	19,5				
„ nach 6 Mon.					5,8	9,8	12,3	16,1

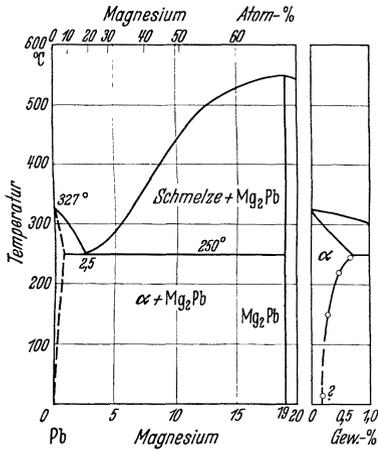


Abb. 53. Blei-Magnesium. Nach Hansen.

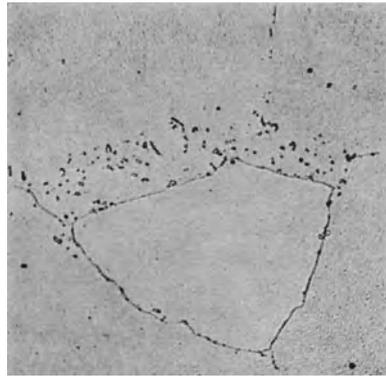


Abb. 54. Einwaage 0,2% Mg. Guß. An den Korngrenzen wenig Eutektikum Blei-Mg₂Pb. 500:1.

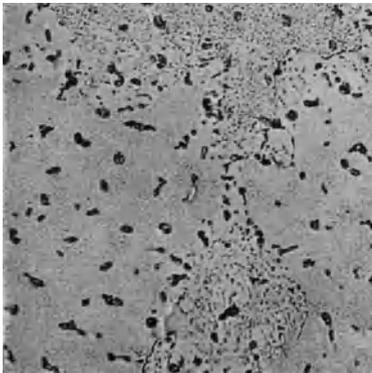


Abb. 55. Einwaage 0,5% Mg. Guß. Bleimischkristall von Eutektikum durchsetzt. Gebiete mit punktförmigen Ausscheidungen von Mg₂Pb. 500:1.

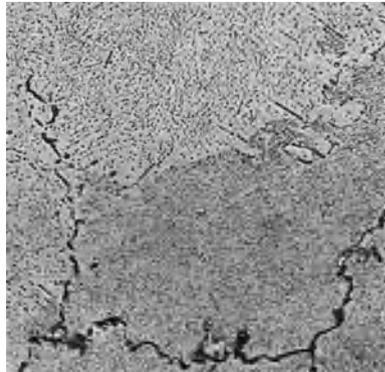


Abb. 56. Vorige Legierung bei 220° homogenisiert, in Öl abgeschreckt und 20 Tage gelagert. Gebiete mit gerichteten Ausscheidungen. Zwischenkristalline Korrosion. 500:1.

Als günstigste Zusätze werden 0,5 bis 0,7% Mg angegeben (373). Die Werte liegen unter Berücksichtigung der Korrosionsbeständigkeit schon reichlich hoch. Diese ist namentlich bei den übereutektischen Legierungen

sehr gering (206), was auf den Eigenschaften des Gefügebestandteiles Mg_2Pb beruht. Die Verbindung besitzt Flußspatstruktur (504), also keine typisch metallische Struktur. Ihr elektrochemisches Potential ist kaum edler als das von Magnesium (360, 326). Die reine Verbindung wird in der Kälte von Wasser stürmisch zersetzt. Mg_2Pb bildet auch schon in Legierungen niedrigster Konzentration mit Vorliebe Ausscheidungen an den Korngrenzen und führt dadurch zu interkristalliner Korrosion (Abb. 56).

Die Legierungen wurden wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften als Ersatz für Blei-Zinn-Legierungen in Fernsprechkabelmänteln empfohlen (560), haben sich aber wegen ungenügender Korrosionsbeständigkeit nicht bewährt. Ähnliches gilt für die Verwendung als Lagermetall, die durch viele Patente geschützt wurde (521). Die Legierungen waren zeitweise im Handel und haben sich nur zum Teil bewährt. Die Anwendung setzt sorgfältige Behandlung und Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte voraus (364): Es darf nicht mit Altblei legiert werden, da unter Umständen die Beimengungen mit Magnesium Verbindungen bilden, die an die Schmelzoberfläche steigen und sich an feuchter Luft unter Bildung von giftigem Metall- (z. B. Arsen-) Wasserstoff zersetzen. Die Legierungen sind nicht lagerfähig, die Ausgüsse müssen daher sofort verwandt werden. Die Drehspäne zersetzen sich schnell und haben keinen Schrottwert, sondern nur Erzwert. Sie sind außerdem feuergefährlich.

Auf eine eigenartige Anwendung der Blei-Magnesium-Legierungen sei endlich hingewiesen (335). Da Wildenten fehlgegangenen und im Schlamm sitzenden Bleischrot aus diesem als Nahrung aufnehmen und sich damit unter Umständen vergiften sollen, wurde Schrot aus Blei-Magnesium

für die Wildentenjagd vorgeschlagen. Die Schrotkörner zerfallen in der Feuchtigkeit nach wenigen Stunden.

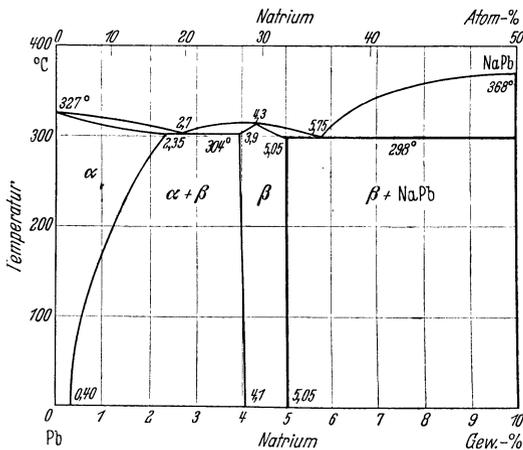


Abb. 57. Blei-Natrium. Nach Kläiber (349). Vgl. (372).

14. Blei-Natrium.

Natrium bildet mit Blei einen größeren, stark temperaturabhängigen Mischkristallbereich (Abb. 57). Da die Auflösung von Natrium in Blei mit einer Gitterkontraktion verbunden ist (646), sind die spezifischen Gewichte be-

deutend größer als aus der Berechnung folgt. Die Messungen ergaben eine Abnahme um 0,079 auf je 0,1% Na (215).

Die Legierungen härten stark aus. Die mit der Aushärtung verbundene Entmischung ist offensichtlich im Mikroskop zu beobachten (Abb. 58). Da die Aushärtung abgeschreckt gegossener Legierungen bei 0,8% Na ein Maximum besitzt (Abb. 59), wurde die Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei dieser Konzentration angenommen (206). Die Schlußfolgerung ist nicht ganz einwandfrei, da die Legierungen nicht homogenisiert wurden. Die Aushärtungskurven getemperter Legierungen zeigen eine Zunahme der Aushärtung bis zu viel höheren Natriumgehalten in Übereinstimmung mit der aus Widerstandsmessungen bestimmten Löslichkeitslinie (Abb. 60).

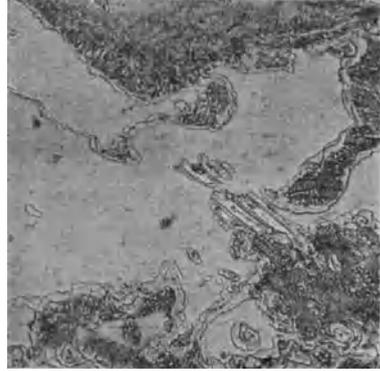


Abb. 58. Einwaage 0,8% Na. Guß. Dunkle Stellen zeigen in höherem Abbildungsmaßstab streifenförmige Ausscheidungen von β . Poliert mit Seifenzusatz zu Tonerde, in Alkohol abgespült. 300:1.

Die hohen Ausgangshärten der höherprozentigen Legierungen sind vermutlich auf die sehr große Aushärtungsgeschwindigkeit zurückzuführen, sodaß sofort nach dem Abschrecken eine beträchtliche Härtezunahme erfolgt. Die leichte Abnahme der Härte nach Erreichen des Höchstwertes wird mit der einsetzenden Korrosion in Zusammenhang gebracht. Doch kann auch eine Vergrößerung der bei der Aushärtung sich bildenden Ausscheidungen die Ursache sein, da ein Wiederabnehmen der Härte auch bei vielen nichtkorrodierenden Bleilegierungen beobachtet wird (S. 143). Die Aushärtung von gegossenen, langsam gekühlten Legierungen ist etwas geringer als die der abgeschreckt vergossenen (206). Die Endhärte ist aber nicht viel niedriger, da der Ausgangswert nach der langsamen Abkühlung höher liegt als nach abgeschrecktem Vergießen, was vielleicht durch eine Aushärtung während

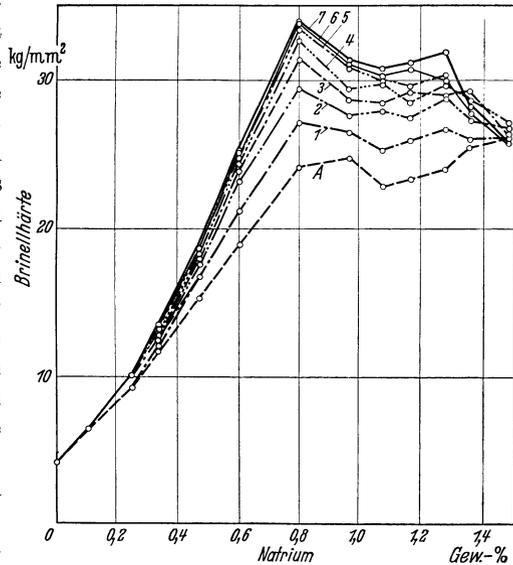


Abb. 59. Aushärtung der Blei-Natrium-Legierungen. A nach dem Erstarren; 1—7 nach 1—7tägigem Lagern. Nach Goebel (206).

vergossenen (206). Die Endhärte ist aber nicht viel niedriger, da der Ausgangswert nach der langsamen Abkühlung höher liegt als nach abgeschrecktem Vergießen, was vielleicht durch eine Aushärtung während

der Abkühlung zu erklären ist. Durch eine Wärmebehandlung gegossener Blei-Natrium-Legierungen mit 0,55% Na ließ sich keine Steigerung der Aushärtung erzielen (206). Ergebnisse von Zerreiβversuchen finden sich für Legierungen bis 0,3% Na (87).

Die Blei-Natrium-Legierungen mit höheren Natriumgehalten korrodieren stark und besitzen zunehmende Sprödigkeit. Als Höchstgrenze für die Anwendbarkeit binärer Legierungen wurden 0,75% bis 0,85% Na angegeben (206). Derartige Legierungen zersetzen sich aber schon an Luft und kommen daher nur für besondere Zwecke in Betracht. Ein Natriumgehalt von 1,30% war bei dem im Jahre 1905 vorgeschlagenen Lagermetall „Noheet“ vorhanden, wobei als Verunreinigungen gleichzeitig 0,11% Sb und 0,08% Sn zugegen waren. Der Reibungskoeffizient war geringer als bei jedem anderen damaligen Lagermetall. Die Elastizitätsgrenze bzw. Zug- und Druckfestigkeit wurden mit 7,73 bzw. 9,13 bis 10,55, 15,44 kg/mm² angegeben. Die Beständigkeit war so gering,

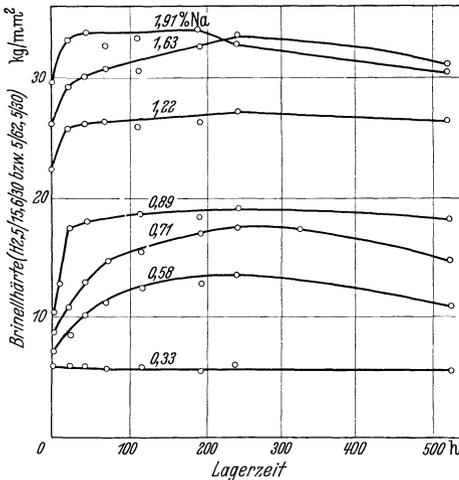


Abb. 60. Blei-Natrium. Aushärtung der Legierungen nach 12stündigem Tempern bei 270° und Abschrecken. Nach Kläiber (349).

daß das Lagermetall beim Liegen mit Öl abgeschlossen werden mußte (219). Daher wurde später der Natriumgehalt unter Zugabe von Kalzium und Lithium verringert und das Bahmetall entwickelt. Blei-Natrium-Legierungen wurden im Weltkrieg auch als Ersatz für Hartblei verwandt. Ein Rohr der Firma W. Stockmeyer, Minden, aus der damaligen Zeit mit einem Natriumgehalt von 0,2% ist heute nach 25jährigem Lagern im trockenen Raum völlig unversehrt. Über die anodische Korrosion der Legierungen liegt eine russische Arbeit vor (510).

15. Blei-Nickel.

Die Mischungslücke des Systems Blei-Nickel erstreckt sich nahe bis zur Bleiseite (Abb. 61). Die Löslichkeit von Nickel in flüssigem Blei beträgt z. B. bei 1000° nur rund 5%. Man muß daher, wenn man eine hochprozentige Legierung herstellen will, bei hohen Temperaturen arbeiten. Die Schmelze muß abgeschreckt vergossen werden, um eine Entmischung bei der Abkühlung zu vermeiden. Abb. 62 stellt eine derartige Legierung dar. Der Erstarrungsverlauf in der Nähe der Bleiseite wurde nicht

untersucht. Es ist daher nicht bekannt, ob ein Eutektikum wie bei Blei-Kupfer oder ein Peritektikum vorliegt. Dagegen wurde die feste Löslichkeit von Nickel in Blei nach einer magnetischen Methode bestimmt (582). Es ergaben sich verhältnismäßig hohe Löslichkeiten, z. B. 0,195% Ni bei 327°, 0,023% Ni bei 180°. Eine Nachprüfung mit anderen Methoden erscheint nicht überflüssig, da z. B. die starke Kornverfeinerung in technischen Blei-Nickel-Legierungen (S. 108) gegen ein größeres Mischkristallgebiet spricht. Praktische Bedeutung wegen ihrer guten Korrosionsbeständigkeit in Schwefelsäure haben Legierungen mit Beimengungen von wenigen $\frac{1}{100}$ % erlangt, z. B. das von der Firma Kessler in Bernburg hergestellte Edelblei. Abb. 63 stellt diese Legierung dar. Auf den Nickelzusatz in manchen Weißmetallen sei hingewiesen (S. 204).

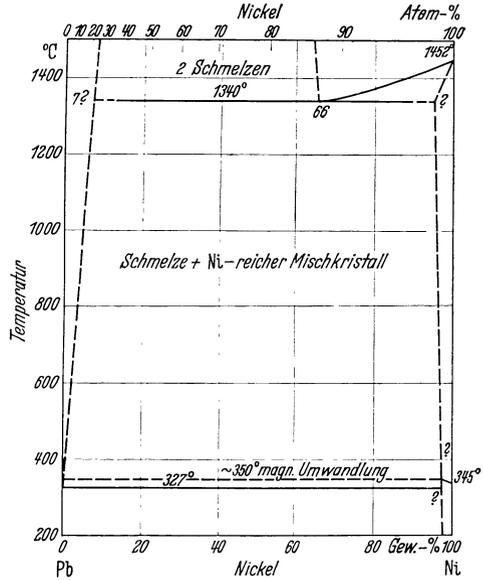


Abb. 61. Blei-Nickel. Nach Hausen.



Abb. 62. 5% Ni. Guß. Weiße Primärkristalle von Nickel aus weicher Grundmasse von Blei hervorstechend. 300:1.



Abb. 63. „Edelblei“. Einzelne Nickeleinschlüsse in Blei. 500:1.

16. Blei-Quecksilber.

Wie das in Abb. 64 dargestellte Zustandsschaubild zeigt, beträgt die feste Löslichkeit von Quecksilber in Blei bei Raumtemperatur 33 bis 34%. Die Härte im Gußzustand steigt in folgender Weise mit dem Quecksilbergehalt (205):

Gew.-% Hg	0	1	2	3	4	5	6	7
Brinellhärte in kg/mm ²	4,1	4,8	5,6	6,7	7,0	7,5	8,3	9,2

Eine Aushärtung oder Erweichung kann bei diesen Legierungen nicht eintreten. Eine Legierung mit 23% Hg wurde auf etwaige Neigung zu Blockseigerung geprüft und eine solche nicht gefunden (41). Quecksilber wurde des öfteren als härtender Bestandteil für Blei angewandt,

z. B. enthielt das in Amerika entwickelte Frary-Lagermetall (S. 207) neben höchstens 2% Ba und 1% Ca noch 0,25% Hg (219). Leichtflüssige Lote können auf der Grundlage Blei-Quecksilber aufgebaut werden. Gegen ihre Verwendung bestehen aber hygienische Bedenken.

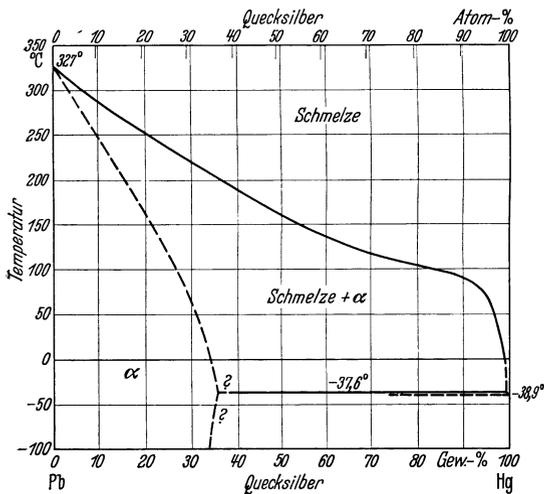


Abb. 64. Blei-Quecksilber. Nach Hansen.

(S. 159). In einer älteren, sorgfältig durchgeführten Arbeit wurde eine Löslichkeit von 0,002 bis 0,003% Sauerstoff in flüssigem Blei angenommen, entsprechend dem Wert nach 10maligem Umschmelzen (400, 80). Längeres Durchleiten von Luft durch die Schmelze ergab keine wesentlich höheren Werte. Dagegen ist neuerdings die Ansicht vertreten worden, die Löslichkeit wäre um fast eine Größenordnung höher (629). Der in reinen Bleisorten gegenwärtig übliche Gehalt von 0,003 bis 0,005% Sauerstoff wird hierbei auf die verbesserten technischen Verfahren zurückgeführt.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wird in Weiterentwicklung deutscher Arbeiten eine neue Analysenmethode zur Bestimmung des Sauerstoffs in Blei mitgeteilt (27). Wasserstoff wirkt hierbei unter vermindertem Druck auf das geschmolzene Blei bei 900° ein. Der gebildete Wasserdampf friert zunächst in einem Kühlgefäß ein und wird nach Beendigung der Reduktion verdampft. Aus dem Druck des unter-sättigten Dampfes ergibt sich der Sauerstoffgehalt mit großer Genauigkeit. Nach der älteren Methode wurde das gebildete Wasser aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsgefäßes bestimmt (400). Diese betrug nur

17. Blei-Sauerstoff.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in geschmolzenem und festem Blei ist oftmals erörtert worden, vor allem im Hinblick auf die Frage der Korrosionsbeständigkeit

einige 0,1 mg, lag somit nahe an der Fehlergrenze. Durch die neuesten Messungen wurde festgestellt, daß der Sauerstoffgehalt in Blei bei den üblichen Schmelztemperaturen verschwindend gering, nämlich von der Größenordnung 0,0001% oder darunter ist. In manchen Proben konnte überhaupt kein Sauerstoff nachgewiesen werden. Wurde dagegen die Bleischmelze 15 min bei 650° bzw. 900° gehalten, abgeschreckt vergossen und zu Draht verpreßt, so betrug der Sauerstoffgehalt 0,0025 bzw. 0,052%. Inwieweit hierbei Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, um mechanisch mitgeführte Oxyde auszuschalten, geht aus der Arbeit nicht hervor. Die höheren Sauerstoffwerte der früheren Bestimmung könnten ebenso zum Teil auf Oxydeinschlüssen in der Schmelze beruhen (400). In kupferhaltigem Blei, das stärker verkrätzt als Reinblei, war nämlich eingesprengte Bleigliätte zu sehen, weshalb die Sauerstoffbestimmung hier verworfen wurde. Mechanisch mitgeführte Oxyde können vielleicht nicht nur grobverteilt als Krätze, sondern als Fäden bzw. Schlieren in der Schmelze vorhanden sein. Eine solche Annahme würde z. B. die Beobachtung erklären, daß manche Blei-Legierungen nach häufigem Umschmelzen sich schlechter vergießen.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Blei ist demnach als verschwindend gering anzusehen. Andererseits wird aus Kriechversuchen der australischen Schule der Schluß gezogen, daß Sauerstoff bei Raumtemperatur in festes Blei diffundiert (501). Falls dies zutrifft, ist hierbei in erster Linie an Korngrenzendiffusion zu denken. Die Verkrätzung der Bleilegierungen wird an anderer Stelle behandelt (S. 180). Eine weitere Arbeit über das betrachtete System (638) war nicht zugänglich.

18. Blei-Schwefel.

Die Liquiduskurve steigt von der Bleiseite aus steil an, verläuft zwischen 5 und 10% S mit geringer Neigung bei über 1000° und erreicht den Schmelzpunkt von PbS (13,4% S) bei 1135° (355). Eine Mischungslücke im flüssigen Zustand besteht in diesem Teil des Zustandsschaubildes nicht (381). Die feste Löslichkeit von Schwefel in Blei ist praktisch gleich Null (226). Ein Zusatz von etwa 1% S verhindert die Schichtenbildung von Blei-Kupfer (233). Das System hat vor allem metallurgisches Interesse.

19. Blei-Selen (Abb. 65).

Selenzusätze sollen die Schwefelsäurebeständigkeit von Blei erhöhen, was aber in Versuchen der Bleiforschungsstelle nicht bestätigt werden konnte (267). Das Selen bildet in diesen Legierungen Einschlüsse von Bleiselenid (Abb. 66), das mit Bleisulfid isomorph ist. Die feste Löslichkeit von Selen in Blei wurde mit 0,002% bei 300° angegeben. Auf der Bleiseite soll ein Eutektikum bei 0,005% Se und 327,2° liegen (226). Legierungen mit über 45% Se zeigen Schichtenbildung (259).

20. Blei-Silber.

Das Zustandsschaubild (Abb. 67) ist durch Gefügebilder einer untereutektischen Legierung erläutert (Abb. 68, 69). Das Eutektikum der abgeschreckt vergossenen Probe ist so fein, daß es auch bei stärkster Vergrößerung nicht aufgelöst werden kann. Die Säume der

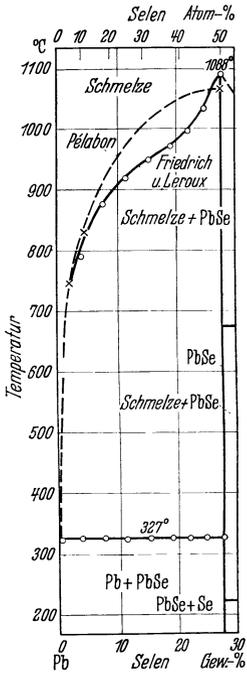


Abb. 65. Blei-Selen. Nach Hansen.

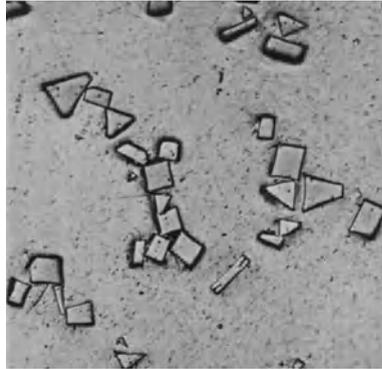


Abb. 66. Einwaage 1% Se. Im Tiegel erstarrt. Schliff ungeätzt. Würfel von PbSe in verschiedenen Schnittrichtungen. 300:1.

weißen Bleikörner zeigen Kristallseigerung und damit das Bestehen eines Gebietes der festen Löslichkeit. Die Temperaturabhängigkeit der

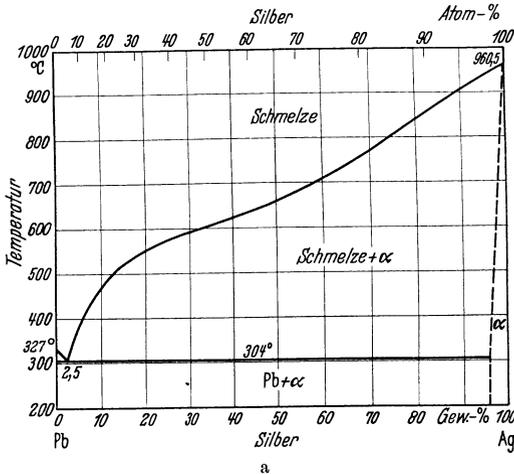
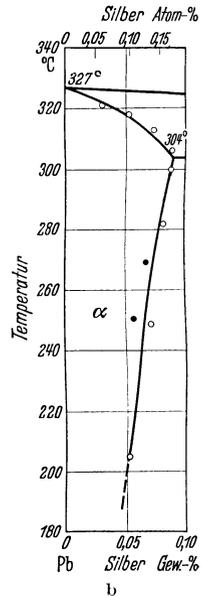


Abb. 67 a und b. Blei-Silber. Nach Hansen sowie Seith und Keil (537).



Löslichkeit auf der Bleiseite führt, soweit bekannt, nicht zu einer Aushärtung.

Die große Rekristallisationsbeständigkeit der Legierungen ist besonders bemerkenswert. Sie stehen in dieser Hinsicht neben Blei-Kalzium an erster Stelle unter den untersuchten Legierungen (S. 105) (296, 500).

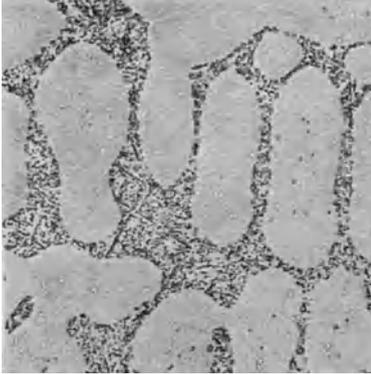


Abb. 68. Ausschnitt aus einer gegossenen Blei-Silber-Anode. Bleimischkristall. Eutektikum Blei-Silber. 500:1.



Abb. 69. 1% Ag. Abgeschreckt vergossen. Hell: Bleimischkristall mit Kristalleigerung. Dunkel: Eutektikum Blei-Silber. 1500:1.

Wenn sehr langsam gekühlte Proben zu Folien gewalzt wurden, ergab die Röntgenuntersuchung sofortige Rekristallisation. Dies zeigt, daß deren Eintritt und Verlauf praktisch nur von dem gelösten Anteil des Silbers beeinflusst wird. Gewalzte Legierungen ab etwa 0,1% Ag zeichnen sich nach dem Glühen bei 160° bis 180° durch ähnliche Feinkörnigkeit aus, wie die Blei-Tellur-Legierungen (366, 224) (S. 108). Da auch Blei-Tellur bei Raumtemperatur langsam rekristallisiert, besteht somit zwischen beiden Legierungsgattungen mancherlei Ähnlichkeit. Die Festigkeit und Dehnung gepreßter Blei-Silber-Drähte wurde bestimmt und weiterhin verfolgt (87). Beimengungen von Silber in Blei sollen dessen Kriechfestigkeit erhöhen. Schon bei Gehalten unter 0,005% in reinstem Elektrolytblei (99,9995%) wurde eine starke Wirkung beobachtet (501). Abb. 70 zeigt die Kriechgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Silbergehalt für zwei Belastungen, zwischen 50 und 100 Tagen nach Versuchsbeginn (224, 221). Es ergibt sich ein Optimum der Wirkung zwischen 0,01 und 0,05% Ag. Das Ausgangsblei hatte 0,0085% Verunreinigungen. Die Proben waren

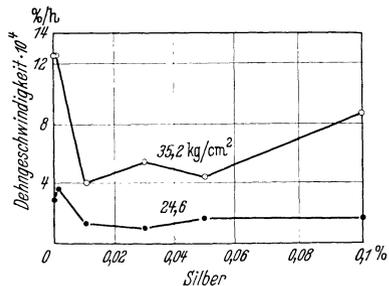


Abb. 70. Kriechgeschwindigkeiten von silberhaltigem Blei. Nach Greenwood und Worner.

nach dem Walzen 15 min bei 100° C angelassen worden, was auf einen möglichen Einfluß der Korngröße hinweist.

Von den physikalischen Eigenschaften der Legierungsreihe wurden die magnetische Suszeptibilität (557), das spezifische Gewicht (415) und die Diffusion (536) bestimmt. Silberhaltiges Blei zeigt im großen und ganzen gute Schwefelsäurebeständigkeit. Praktisch werden untereutektische Legierungen als Anoden der Zinkelektrolyse angewandt (S. 164). Die Legierungen wurden auch als Lötmetall vorgeschlagen (96).

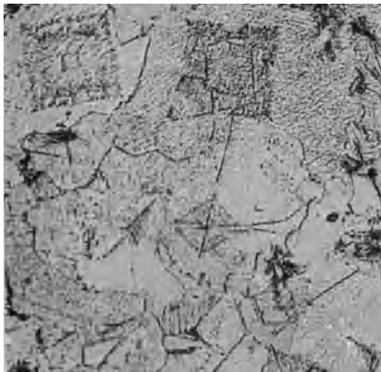


Abb. 71. Einwaage 0,6% Sr. Im Tiegel erstarrt. Vermutlich würfelförmige, peritektisch umgewandelte Primärkristalle von Pb_3Sr . Grundmasse Bleimischkristall. 500:1.

21. Blei-Strontium.

Die Struktur der auf der Bleiseite primär ausgeschiedenen Kristallart Pb_3Sr wurde ähnlich der von Pb_3Na bzw. Pb_3Ca (647) gefunden. Es ergab sich ferner röntgenographisch das Vorhandensein einer festen Löslichkeit von Strontium in Blei. Hieraus kann man auf eine Analogie der Bleiseite des Zustandsschaubildes mit der des Systems Blei-Kalzium schließen. In der Tat ließe sich das Gefüge einer Legierung mit rund 0,6% Sr ganz in diesem Sinne deuten (Abb. 71).

Der Bleimischkristall enthält feinstes, stäbchenförmiges Segregat von Pb_3Sr . Die Legierungen zeigen sicher Aushärtbarkeit. Nähere Angaben über ihre Eigenschaften liegen nicht vor. Strontium wurde als Zusatz in manchen aushärtbaren Bleilagermetallen angewandt (S. 207).

22. Blei-Tellur (Abb. 72).

Die Bleiseite des Zustandsschaubildes ist nur ungenügend bekannt. Fest steht, daß hier ein gewisser, temperaturabhängiger Bereich der festen Löslichkeit vorhanden ist. Gegen die Annahme eines Eutektikums bei 0,025% Te (326,7°) und einer Mischkristallgrenze bei kaum mehr als 0,004% Te (226) spricht vor allem die Aushärtbarkeit der Legierungen. Aus der Art der Abhängigkeit der Eigenschaften der Legierungen vom Tellurgehalt wurde auf eine Löslichkeit von etwa 0,05% Te geschlossen (551). Die feste Löslichkeit von Tellur in Blei kann schon im Mikroskop an der Kristallseigerung in gegossenen (Abb. 73) und gepreßten Legierungen erkannt werden. Die Legierungen wurden in England entwickelt. Die Darstellung der Eigenschaften schließt sich daher vor allem an die dort durchgeführten Untersuchungen an (551).

Die Zugfestigkeit kaltgewalzter Bleche von Blei-Tellur ist gegenüber Weichblei beträchtlich erhöht. Sie ist aber auch wesentlich höher als

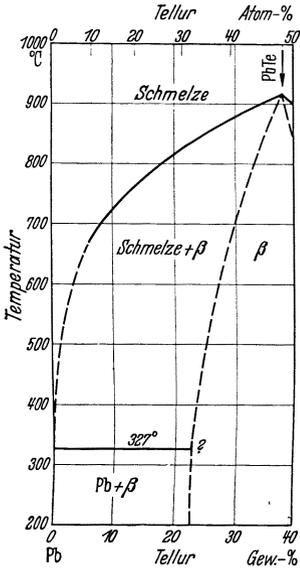


Abb. 72. Blei-Tellur. Nach Hansen.

die Zugfestigkeit des heiß verpreßten Werkstoffes, woraus auf eine Verfestigungsfähigkeit der Legierungen geschlossen wurde. Zu den Werten der Abb. 74 sei bemerkt, daß die



Abb. 73. 0,10% Te. Guß. Würfelförmige Primärkristalle von PbTe. Bleimischkristall mit verästelter Kristallseigerung. 500:1.

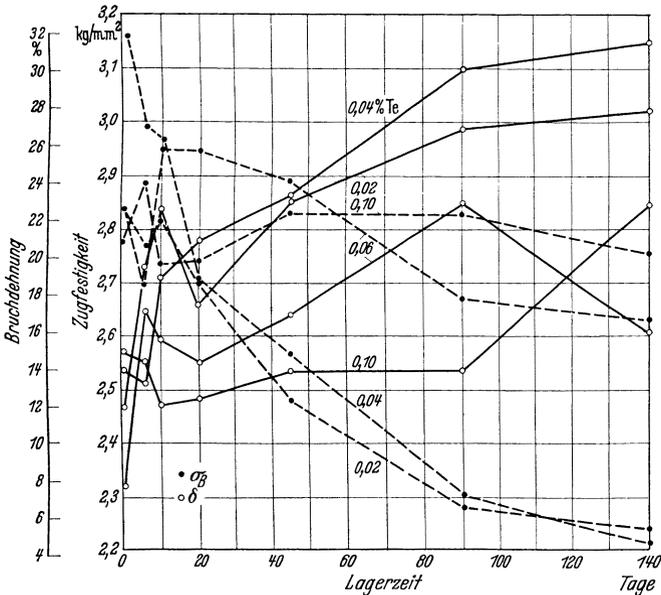


Abb. 74. Änderung von Festigkeit und Dehnung gewalzter Blei-Tellur-Legierungen beim Lagern (551).

Dickenabnahme beim Walzen 93,75% betrug und daß die Walztemperatur von 100° auf Raumtemperatur sank. Die hohe Festigkeit ist bei

niedrigerem Tellurgehalt nicht von Dauer. Es tritt bei längerem Lagern Entfestigung ein, die mit einer Zunahme der Dehnung und nach dem Ergebnis der Gefügeuntersuchung mit Rekristallisation verbunden ist. Nur bei den Legierungen mit 0,10% Te ist im Zeitraum von 140 Tagen

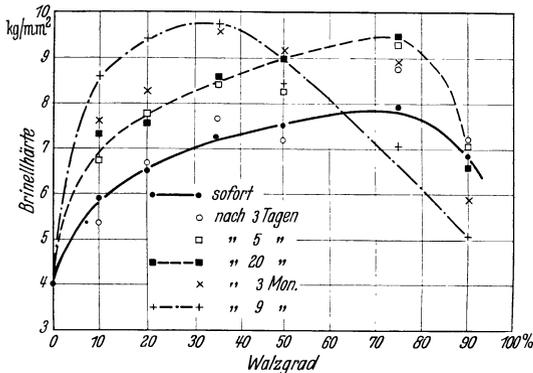


Abb. 75. Aushärtung und Erweichung einer kalt gewalzten Legierung mit 0,10% Te (299).

sank nämlich in 12 Tagen von 3,22 kg/mm² auf 2,66 kg/mm² (s. unten). Von den Verfassern wird weiter die Tatsache hervorgehoben, daß im Gegensatz zu anderen Metallen die Erhöhung der Festigkeit von Blei-Tellur

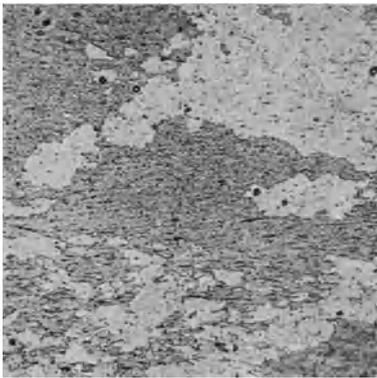


Abb. 76. 0,10% Te. Gußprobe, mit 75% Höhenabnahme kalt gewalzt und 4 Wochen gelagert. Dunkel: Reckgefüge. Hell: Rekristallisierte Gebiete. 150:1.

durch Kaltverformung nicht mit einer Abnahme der Verformbarkeit verbunden ist. Der gewalzte Werkstoff kann weiter verformt werden, ohne daß Bruch eintritt. Diese Erscheinung kommt in Versuchen des Verfassers klar zum Ausdruck. Sie zeigen außerdem, daß die Rekristallisationsbeständigkeit und Verfestigungsfähigkeit der Legierungen nicht in dem Ausmaß, wie erwartet (551), vorhanden ist. Gegossene, mittels einer Vorlegierung (337) hergestellte Legierungen mit 0,10% Te wurden mit verschiedener Dickenabnahme gewalzt. Wie man aus Abb. 75 ersieht, nimmt die Verfestigung bei höheren Reckgraden nur noch langsam zu, bei den höchsten sogar infolge Kristallerholung oder Rekristallisation wieder ab. Die Rekristallisation der am stärksten verformten Proben schreitet im Laufe der Zeit weiter fort und ist, wie man an dem Härteabfall nach 9 Monaten erkennt, nunmehr fast vollständig. Auch die weniger stark gewalzten Proben werden nach langem Lagern zunehmend weicher.

nach Abb. 74 noch keine merkliche Entfestigung eingetreten. Daß diese entgegen der in (551) vertretenen Auffassung dennoch im Laufe der Zeit einsetzt, ist aus den Angaben einer anderen Versuchsreihe der gleichen Arbeit zu schließen und wurde auch in der Aussprache zu der erwähnten Arbeit vermutet. Die Festigkeit von Blechen mit 0,085% Te, die mit einer Dickenabnahme von 92% kalt gewalzt worden waren,

sank nämlich in 12 Tagen von 3,22 kg/mm² auf 2,66 kg/mm² (s. unten). Von den Verfassern wird weiter die Tatsache hervorgehoben, daß im Gegensatz zu anderen Metallen die Erhöhung der Festigkeit von Blei-Tellur durch Kaltverformung nicht mit einer Abnahme der Verformbarkeit verbunden ist. Der gewalzte Werkstoff kann weiter verformt werden, ohne daß Bruch eintritt.

Diese Erscheinung kommt in Versuchen des Verfassers klar zum Ausdruck. Sie zeigen außerdem, daß die Rekristallisationsbeständigkeit und Verfestigungsfähigkeit der Legierungen nicht in dem Ausmaß, wie erwartet (551), vorhanden ist. Gegossene, mittels einer Vorlegierung (337) hergestellte Legierungen mit 0,10% Te wurden mit verschiedener Dickenabnahme gewalzt. Wie man aus Abb. 75 ersieht, nimmt die Verfestigung

Neuartig ist die bei niedrigeren Walzgraden, vor allem von 10% und 20%, beobachtete Aushärtung. Sie wird erst durch die Verformung der Proben ausgelöst, wie der Vergleich mit dem nur gegossenen Werkstoff ergibt. Man kann die Auffassung vertreten, daß schon die allererste Verfestigung beim Walzen weniger Verfestigung als vielmehr durch die Verformung spontan ausgelöste Aushärtung ist. Dann müßte durch das Walzen der elektrische Widerstand der Proben erniedrigt werden, anstatt wie im Falle der reinen Verfestigung anzusteigen. Es bleibt die Frage offen, ob die Aushärtung der Blei-Tellur-Legierungen nicht etwa nach sehr langen Zeiträumen durch Rekristallisation abgelöst wird, wie es z. B. bei vor der Aushärtung verformten Blei-Antimon-Legierungen der Fall ist (S. 26).

In weiteren Versuchen ergab sich, daß die Aushärtung geringer ist, wenn die Legierungen vor dem Walzen homogenisiert werden. Die so behandelten Proben rekristallisieren auch schneller als die im Gußzustand gewalzten. Es zeigt sich somit der auf S. 104 geschilderte Zusammenhang zwischen Aushärtung und Rekristallisationsbeständigkeit. Die langsame Entfestigung gewalzter Blei-Tellur-Legierungen beim Lagern wird durch Anlassen beschleunigt. Die Rekristallisation war z. B. nach Herunterwalzen um 87% bei 100° in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden vollständig (48).

Im Gegensatz zu dem kaltgewalzten Blei-Tellur befindet sich der heiß verpreßte Werkstoff im Zustand größter Weichheit. Es seien die Festigkeitswerte aus einer großen Zahl von Messungen für zwei verschiedene Zerreißgeschwindigkeiten angeführt (551) (Zahlentafel 12).

Zahlentafel 12. Festigkeit und Dehnung von verpreßten Blei-Tellur-Legierungen.

Zusammensetzung	Zerreißgeschwindigkeit mm/min	Zugfestigkeit σ_B kg/mm ²	Dehnung für Meßlänge 203 mm in %
0,05% Te . .	51	1,86—2,04	55—67
Weichblei . .	51	1,40—1,69	30—65
0,05—0,06% Te	2,38	1,62—1,72	85—100
Weichblei . .	2,38	1,15—1,37	20—65

Bemerkenswert ist die hohe Dehnung der heiß verpreßten Legierungen. Sie ist vor allem

Gleichmaßdehnung und beruht auf der Verfestigungsfähigkeit des Werkstoffes (S. 112 und Abb. 156). Diese macht sich in vollem Umfang von einem Tellurgehalt von 0,05 bis 0,06% an bemerkbar. Der praktischen Ausnutzung der Verfestigungsfähigkeit in „frostsicheren“ Wasserleitungsrohren steht als Einwand die Unbeständigkeit der Verfestigung und niedere Dauerstandfestigkeit des Werkstoffes (223) gegenüber. Diese hängt vermutlich mit der Feinkörnigkeit der Legierungen zusammen, wurde aber übrigens anderwärts nicht bestätigt (239). Die Legierungen besitzen hohe Wechselfestigkeit und werden daher als Kabelmantellegerung angewandt (220). Ihre gute Schwefelsäurebeständigkeit wird auch manchen Orten im chemischen Apparatebau ausgenutzt (283).

23. Blei-Thallium.

Bemerkenswert an dem Zustandsschaubild Blei-Thallium (Abb. 77) ist das große Mischkristallgebiet auf der Bleiseite. Eine Legierung mit 9% Tl zeigte in Übereinstimmung hiermit nur homogene Mischkristalle mit Kristalleigerung. Die in Abb. 77 mit Bleimischkristall und γ bezeichneten Phasen sind nicht grundsätzlich verschieden, sondern gehören dem gleichen Strukturtyp an. Sie gehen vielleicht stetig ohne ein dazwischen liegendes Zweiphasengebiet ineinander über, wie es in der Abb. gezeichnet ist. In der γ -„Phase“ ist geordnete, im Bleimischkristall ungeordnete Atomverteilung vorhanden.

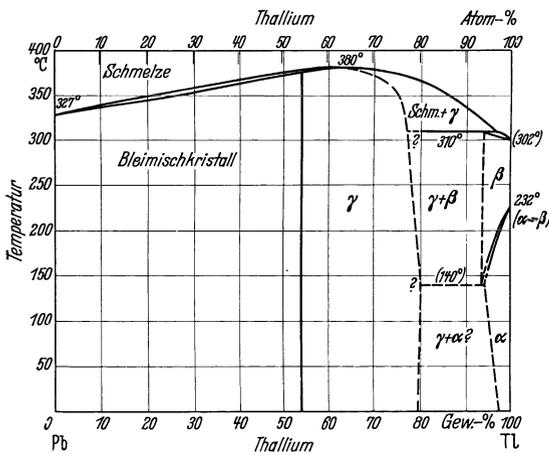


Abb. 77. Blei-Thallium. Nach Hansen. Vgl. Text.

Das Vorhandensein der beiden verschiedenen Zustände wurde aus physikalischen und röntgenographischen Daten abgeleitet, es drückt sich aber schon augenfällig dadurch aus, daß Legierungen bis 54% Tl mehrere Wochen an Luft blank bleiben, während die thalliumreicheren in mehreren Stunden schwarz anlaufen (451).

Von den Legierungen wurden verschiedene mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften untersucht, wie die Härte, der Fließdruck, das spezifische Gewicht, das Potential, die Thermokraft, die Wasserstoffüberspannung, die magnetische Suszeptibilität fester und flüssiger Legierungen, die elektrische und Wärmeleitfähigkeit, die Supraleitfähigkeit, die Gitterkonstante. Bezüglich des Schrifttums sei auf die Zusammenstellung bei M. HANSEN (259) hingewiesen.

Die Legierungen wurden als Anodenwerkstoff für die Zinkelektrolyse in Erwägung gezogen (vgl. S. 164). Der Aufbau der Legierungen ist aber auch abgesehen hiervon von Interesse, da Thallium sich in Spuren in manchen Bleisorten findet.

24. Blei-Wismut.

Verschiedene Eigenschaften der Blei-Wismut-Legierungen im geschmolzenen Zustand wurden untersucht: die Mischungswärme (343), die Dichte (418), der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration (416). Im letzten Fall zeigt der Kurvenverlauf eine Unregelmäßigkeit. Sie dürfte mit dem Vorhandensein einer inter-

mediären Phase in Zusammenhang stehen, da vielfach der besondere Bindungstyp im festen Zustand sich auch noch in der Schmelze bemerkbar macht. Da Blei bei der Erstarrung sich zusammenzieht, Wismut sich ausdehnt, muß es eine Legierung geben, deren Erstarrung ohne Volumenänderung verläuft. Sie liegt auf der Wismutseite des Systems (633, 574). Auch verschiedene physikalische Eigenschaften der Blei-Wismut-Legierungen im festen Zustand sind bestimmt worden: der elektrische Widerstand (289, 528), das spezifische Gewicht (206), die Wärmeleitfähigkeit (528).

Während nach früherer Ansicht das System Blei-Wismut ein einfaches

eutektisches System war, haben verschiedene neue Arbeiten eine intermediäre, inkongruent schmelzende Phase (β) ergeben. Sie besitzt die Struktur der hexagonalen dichtesten Kugelpackung und hat, was in diesem Fall häufig ist, ein größeres Homogenitätsgebiet (554). Eine mikroskopische Unterscheidung vom Bleimischkristall war noch nicht möglich.

Obwohl das Bleimischkristallgebiet sich einwandfrei aus röntgenographischen Rückstrahlaufnahmen und elektrischen Widerstandsmessungen ergab, zeigten die Gefügebilder von Legierungen, die weit innerhalb dieses Gebietes lagen, Strukturen, die man zunächst als Ausscheidungen auffassen konnte (Abb. 79). Die richtige Deutung ergab sich dadurch, daß von einem Schliff mit „Ausscheidungen“ eine Rückstrahlaufnahme angefertigt wurde. Nun wurde nach elektrolytischer Tiefätzung die Aufnahme derselben Stelle des Schliffes wiederholt. Während die erste Aufnahme Interferenzringe lieferte, die mit vielen Punkten besetzt waren, gab die

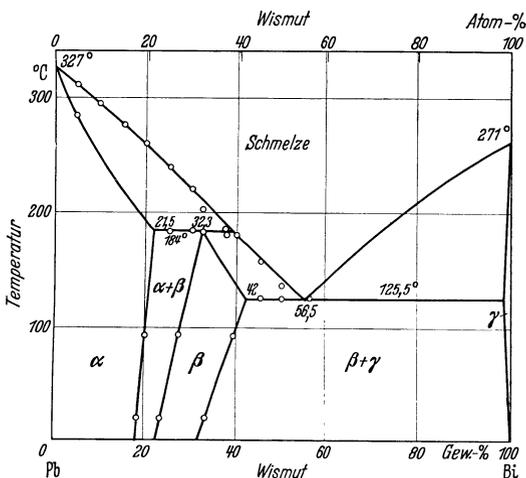


Abb. 78. Blei-Wismut. Nach von Hofe und Hanemann.

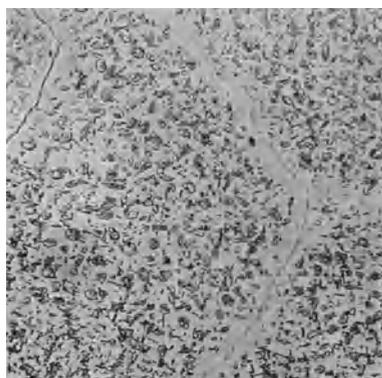


Abb. 79. 1% Bi. Guß. Dunkle Stellen im Korninneren durch Rekristallisation verformter Oberflächenschichten entstanden. 150:1.

zweite Aufnahme nur wenige Interferenzflecke. Hieraus folgt Feinkörnigkeit der polierten, Grobkörnigkeit der tiefgeätzten Schlichtoberfläche. Somit hat beim Polieren teilweise Rekristallisation innerhalb der äußersten Schicht der Schlichtoberfläche stattgefunden. Die Rekristallisation führt nicht zu einer vollständigen Kornneubildung in der Oberfläche, sondern betrifft nur einzelne Gebiete. Die Korngrenzen bleiben erhalten und es ergibt sich eine Struktur, ähnlich wie im Falle von Ausscheidungen einer zweiten Phase. Bemerkenswert in Abb. 79 erscheint

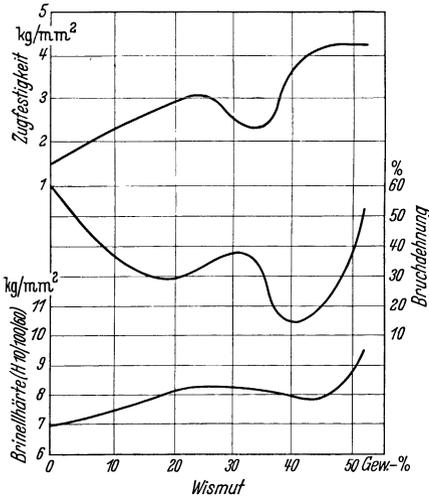


Abb. 80. Mechanische Eigenschaften von gegossenen Blei-Wismut-Legierungen. Nach Thompson.

aber die Tatsache, daß die Veränderung der Oberfläche vor allem im Inneren des Kornes eintritt. An den Korngrenzen bleibt ein Saum davon frei, da die Verformung hier behindert wird. Bei einem Ausscheidungsvorgang ist gerade das Gegenteil zu erwarten.

Beim Polieren von Schliffen aus Weichblei wurde die beschriebene Erscheinung niemals beobachtet. Sie tritt vielmehr von ungefähr 0,1% Bi an auf und wird mit steigendem Wismutgehalt ausgeprägter. Es ergibt sich somit die besondere Eigentümlichkeit von wismuthaltigem Blei, daß die Rekristallisation gegenüber Reiblei beschleunigt ist. Die erhöhte

Gitterbeweglichkeit als Folge des erniedrigten Schmelzpunktes der Legierungen, die in Diffusionsmessungen nachgewiesen wurde (539), genügt kaum als Erklärung der Erscheinung.

Die Härte von Blei wird durch Zusätze von Wismut wenig erhöht. Härtemessungen von Blei-Wismut-Legierungen wurden in größerer Zahl durchgeführt (z. B. 99). Nach dem in Abb. 80 dargestellten Ergebnis (593) nimmt die Härte bis 20% Bi etwas zu, bleibt zwischen 20 und 45% ungefähr gleich und steigt dann wieder an. Aushärtung der gegossenen Proben wurde im Bereich bis zu 35% auch nach 7 Monaten nicht beobachtet. Dagegen stieg die Härte von Legierungen mit über 35% Bi im Gußzustand und nach Abschrecken von 120° beim Lagern — im letzten Fall innerhalb eines Tages — etwas an, was auf der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitsgrenze der β -Phase gegenüber Wismut beruhen dürfte. Die Erscheinung ist theoretisch von Bedeutung und bedarf daher einer Nachprüfung, da Aushärtung in Mischkristallen des hexagonalen Kristallsystems sehr selten ist. Zerreißversuche wurden an gegossenen Stäben mit einer Meßlänge von 48 mm und der einheitlichen

Zerreißgeschwindigkeit von 12 mm/min durchgeführt. Die Kurven der Zugfestigkeit und Dehnung zeigen im Bereich von 25 bis 35 % Wismut Unregelmäßigkeiten, die auf das Auftreten der damals nicht bekannten β -Phase zurückgeführt werden dürfen. Die Legierungen können auch bei Wismutgehalten über 12 % leicht gewalzt werden.

Die Kriechgeschwindigkeit von wismuthaltigem Blei mit bis 0,1 % Bi nach dem Walzen sowie nach darauffolgendem Anlassen wurde für Spannungen von 35 und 24 kg/cm² gemessen (223). Es ergaben sich, vor allem nach dem Anlassen, nur unwesentliche Unterschiede gegenüber Weichblei (99,9915 %).

Versuche der Bleiforschungsstelle zeitigten ein ähnliches Ergebnis. Auch für die Wechselfestigkeit von wismuthaltigem Blei wurden keine bemerkenswerten Abweichungen von dem Verhalten von Weichblei gefunden. Dies ersieht man aus Abb. 81, wo die Werte von Weichblei und Blei-Wismut sich praktisch in eine einzige Whler-Kurve einordnen lassen. Die Biegezahl gegossener Legierungen wurde etwas niedriger gefunden als die von Weichblei (40).

Während die Korngröße von Blei im gegossenen und rekristallisierten Zustand durch viele zugesetzte Metalle verringert wird, gilt dies für Beimengungen von Wismut nicht, da sie in feste Lösung gehen (S. 108). Bei einem Wismutgehalt von 0,005 % wurde nach Anlassen auf 100° sogar starkes Kornwachstum beobachtet — das auch „zufälliger“ Natur sein kann — während bei höheren Gehalten keine Abweichung von dem Verhalten von reinem Blei auftrat (223).

Wismut wurde vielfach als großer Schädling für Blei bezeichnet. In der Tat besitzen Blei-Wismut-Legierungen manche Besonderheiten. So erscheint ihre starke Neigung zu Rekristallisation bemerkenswert. Da diese aber kaum zu einem stärkeren Kornwachstum als bei Weichblei führt, kann darin kein besonderer Nachteil erblickt werden. Die mechanischen Eigenschaften von wismuthaltigem Blei zeigen kaum eine Verschlechterung gegenüber Weichblei. Die Dauerfestigkeit ist eher verbessert, weshalb sich wismuthaltiges Blei in der Kabelindustrie einer gewissen Beliebtheit erfreut¹. Auf die Korrosionsbeständigkeit von Blei gegenüber der Atmosphäre, Wasser, dem Erdboden, vermutlich auch kalter Schwefelsäure scheint Wismut ohne nennenswerten Einfluß zu sein (S. 146 und 150).

¹ Vielleicht ist auch mit einer geringeren Anfälligkeit gegen Verkrätzung zu rechnen.

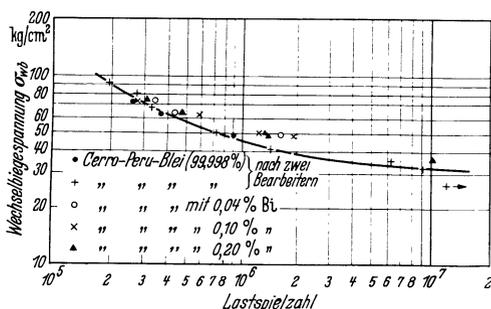


Abb. 81. Whler-Kurve von Blei und Blei-Wismut-Legierungen.

Die Wirkung in Akkumulatorenplatten wird zur Zeit von der Bleiforschungsstelle nachgeprüft. Nach amerikanischen Erfahrungen ist Wismut auf die Beständigkeit und Selbstentladung der Hartbleigitter ohne Einfluß (S. 196). Dagegen dürfte Wismut in Groboberflächenplatten nachteilig sein. Nachteilig ist auch ein Wismutgehalt für die Schwefelsäurebeständigkeit von Blei bei höheren Temperaturen. Doch dürfte die kompensierende Wirkung anderer Beimengungen, vor allem von Kupfer, hier außer Zweifel stehen. Unangenehm ist wismuthaltiges Blei bei der Herstellung von Blei-Erdalkali-Legierungen, da z. B. Kalzium durch Wismut aus dem Blei entfernt wird (S. 5). Wismuthaltiges Blei ist endlich zur Herstellung von Bleiweiß wenig geeignet (197, 93).

Blei-Wismut-Legierungen werden verwendet oder vorgeschlagen als Lot für Verbindungen von Glas und Metall, ferner für Zwecke der Druck- oder Vervielfältigungstechnik (91), da Feinheiten sehr scharf wiedergegeben werden sollen (124). Die geschmolzenen Legierungen werden als Flüssigkeitsbad für Wärmebehandlungen empfohlen (552). Vor allem ist Wismut ein wichtiger Bestandteil von Mehrstofflegierungen des Bleies, in erster Linie der leichtflüssigen Lote. Geringe Zusätze von Wismut werden aber auch für Letternmetall und Lagermetalle auf Blei-Antimon-Zinn-Basis angewandt, da die Gießeigenschaften dadurch verbessert werden sollen (593).

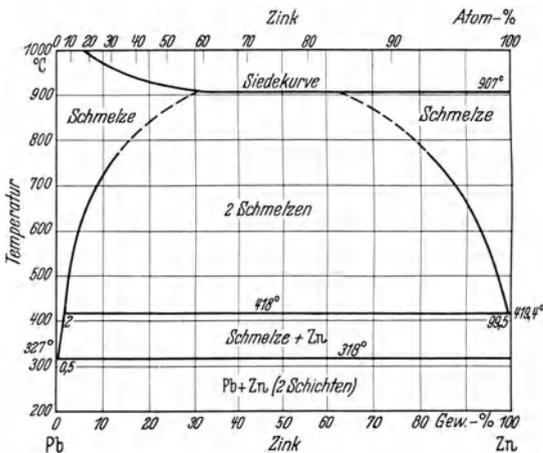


Abb. 82. Blei-Zink. Nach Hansen. Kritischer Punkt nach (616) jedoch bei etwa 42,5% Zn und 790°.

25. Blei-Zink (Abb. 82).

Das Hauptinteresse des Zustandsschaubildes liegt darin, daß es eine der Grundlagen der Zinkentsilberung von Blei bildet (S. 95). Abb. 83 und 84 stellen das Gefüge einer untereutektischen bzw. eutektischen Legierung dar. Das Eutektikum ist als orientierte Verwachsung sehr dünner Platten von Zink mit Blei

aufzufassen. Vermutlich ist die Verwachsungsebene die Basis des hexagonalen Zinks bzw. eine Oktaederebene von Blei. Eine Legierung aus dem Gebiet der Mischungslücke zeigt Abb. 85. Der Regulus ist trotz schneller Abkühlung oben an Zinktröpfchen angereichert. Abb. 86 entspricht dem oberen Teil des Regulus in stärkerer Vergrößerung. Die beim Durchlaufen des übereutektischen Teiles der Liquiduskurve ausgeschiedenen Primärkristalle von Zink erscheinen hier selten nadelig,

da sie an die bei 418° erstarrten Zinktröpfchen ankrystallisierten. Hierdurch haben diese stellenweise gerade Begrenzungslinien bekommen.



Abb. 83. Einwaage 0,2% Zn. Im Tiegel erstarrt. Bleimischkristall, Eutektikum Blei-Zink, 500:1.

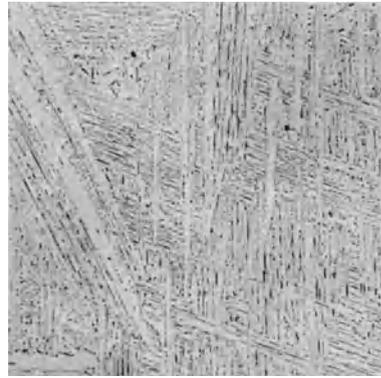


Abb. 84. Einwaage 0,6% Zn. Im Tiegel erstarrt. Rein eutektische Struktur. 150:1.

Auf Grund von Haltepunktaufnahmen wurde auf eine feste Löslichkeit von 0,05 bis 0,06% Zink in Blei bei 318° geschlossen (287). Spätere Gefügeuntersuchungen bestätigten im großen und ganzen dieses Ergebnis (76).

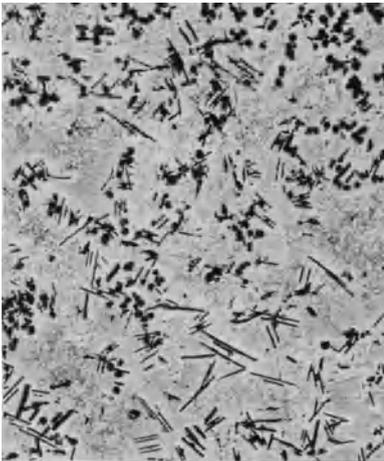


Abb. 85. Einwaage 3% Zn. Regulus oben an Zinktröpfchen angereichert. Unten wenige Tröpfchen neben stäbchenförmigen Primärkristallen von Zink und Eutektikum Blei-Zink. 50:1.

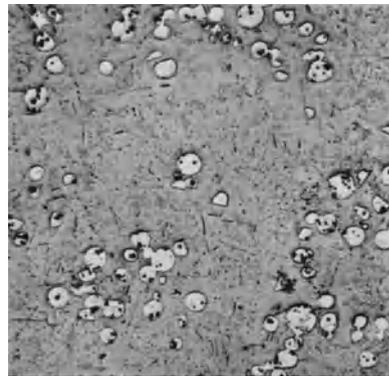


Abb. 86. Vorige Legierung. Obere Schicht, Zinktröpfchen z. T. mit geraden Begrenzungslinien. Eutektische Grundmasse. 150:1.

Von den mechanischen Eigenschaften zinkhaltigen Bleies wurde in erster Linie die Kriechfestigkeit bestimmt (225). Sie scheint gegenüber Reinblei verbessert zu sein. Die Kriechgeschwindigkeit zwischen 200

und 300 Tagen betrug bei einer Spannung von $24,6 \text{ kg/cm}^2$ für Zinkgehalte von 0,01%, 0,05%, 0,1% 1,38 bzw. 0,955 bzw. $0,76 \cdot 10^{-4}\%$ /h. Kriechversuche mit einer Spannung von 35 kg/cm^2 , wo bei Weichblei im Verlauf des Kriechens Rekristallisation erfolgte, zeigten eine solche von einem Zinkgehalt von 0,01% an nicht mehr. Die Schwefelsäurebeständigkeit von Blei mit Beimengungen von Zink wird unten behandelt werden. Bezüglich einer praktischen Anwendung von Zink in Bleilegerungen sei auf S. 257 verwiesen.

26. Blei-Zinn (Abb. 87).

a) **Aufbau der Legierungen.** Das Gefüge einer Legierung mit 16% Sn ist in Abb. 88 dargestellt. Die Legierung liegt noch innerhalb des Misch-

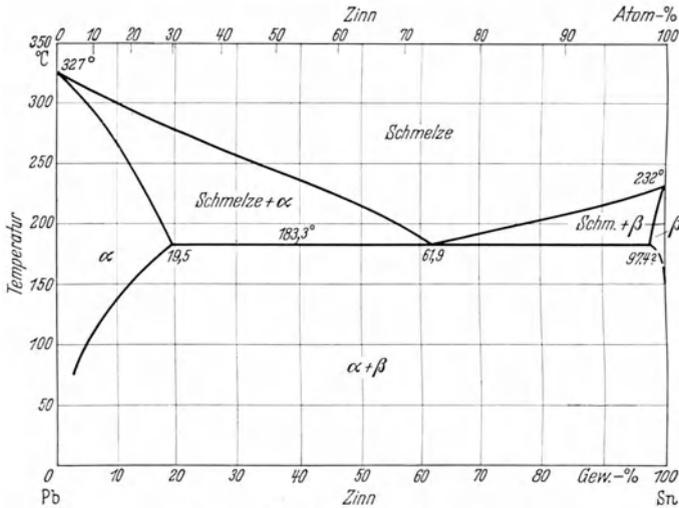


Abb. 87. Blei-Zinn. Nach Hausen.

kristallgebietes für höhere Temperaturen, sodaß das Auftreten von Eutektikum, wie in solchen Fällen üblich, durch Kristallseigerung zu erklären ist. Bemerkenswert mit Rücksicht auf die unten behandelte Erweichung der Legierungen ist der grobe Charakter der bei der Abkühlung oder beim Lagern eingetretenen Entmischung (S. 143). Besonders gut ist dies an dem Gefügebild des technischen Blei-Zinn-Rohres der Abb. 89 zu erkennen, das 3 Monate nach dem Pressen aufgenommen wurde. Der Zerfall stark übersättigter Mischkristalle kann auch durch Abschrecken der Legierungen nicht unterdrückt werden.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß man vielfach für das Zustandsschaubild noch eine horizontale Umwandlungslinie bei 150° angenommen hat. Die Annahme beruht auf der Tatsache, daß in bleireichen Legierungen während der Abkühlung bei 150° starke Wärme-

entwicklung eintritt. Besonders ausgeprägt ist dies bei Legierungen in der Nähe der Löslichkeitsgrenze bei höheren Temperaturen (563). Man erklärt diese Erscheinung durch die bei einer gewissen Unterkühlung plötzlich einsetzende Ausscheidung von Zinn (259).

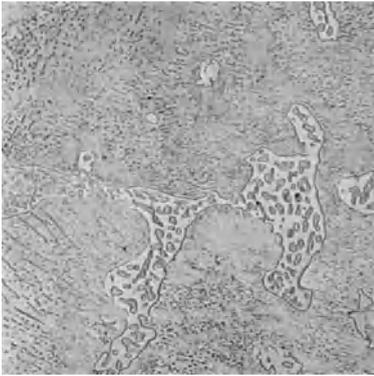


Abb. 88. 16% Sn. Guß. Bleimischkristall mit streifigem Zinnsegregat. Eutektikum Blei (dunkel)-Zinn (weiß). 500:1.

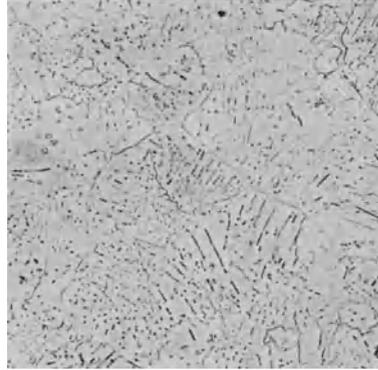


Abb. 89. 3% Sn. Verpreßte Legierung. Bleimischkristall mit streifigen und körnigen Ausscheidungen von Zinn. 150:1.

Die Umwandlung des weißen Zinns in graues Zinn unterhalb 18° wurde auch an Legierungen mit 50% Pb, also untereutektischen Legierungen, in Orgelpfeifen festgestellt (120). Abb. 90 stellt eine Platte zum



Abb. 90. Notendruckplatte mit Zinnpest. Zinngehalt nach planimetrischer Auswertung 75%.

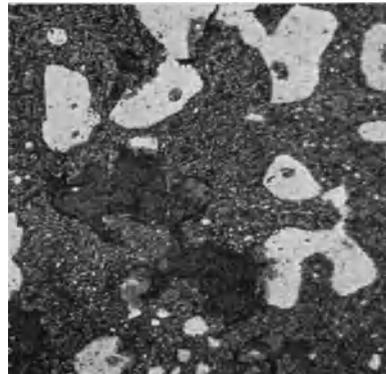


Abb. 91. Schliff der vorigen Probe. Primärkristalle von Zinn teilweise in graues Zinn (schwarze Stellen) umgewandelt. Eutektikum Blei-Zinn. 500:1.

Notendruckdar, die von der Zinnpest befallen ist. Wie man im Gefügebild (Abb. 91) erkennt, handelt es sich um eine übereutektische Legierung, in der die primären Zinnkristalle zum Teil von der Umwandlung ergriffen wurden. Es ist nicht festgestellt, bis zu welchem Mindestgehalt von Zinn die Zinnpest eintreten kann.

b) Eigenschaften. Für den flüssigen Zustand der Legierungen wurde die Mischungswärme (343), die Oberflächenspannung (60, 117) und der elektrische Widerstand (416) gemessen. Die Schwindung einiger Legierungen wurde, wie folgt, angegeben (642):

Gießtemperatur	Zinngehalt	Schwindmaß
650°	18,27%	0,56%
550°	70,01%	0,44%
550°	80,90%	0,55%

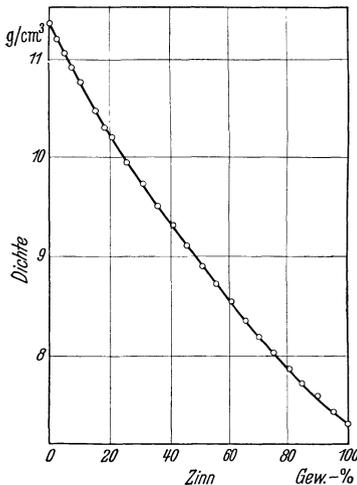


Abb. 92. Dichte der Blei-Zinn-Legierungen. Nach Goebel.

Bei der eutektischen Legierung ergab sich die geringste Schwindung. Die spezifischen Gewichte der Blei-Zinn-Legierungen wurden mehrmals gemessen (489). Die Werte bis zu 30% Sn sind stark von der Vorbehandlung abhängig. Diese kann Änderungen bis zu 2% hervorrufen (206). Abb. 92 enthält nur die Werte für abgeschreckt vergossene Legierungen. Die in der Abbildung nicht eingezeichneten niedrigen Werte für langsam gekühlte Proben dürften durch die sofortige Entmischung bedingt sein.

In noch stärkerem Maße sind die mechanischen Werte der Legierungen von der Vorbehandlung und Lagerzeit abhängig. Die Härte der Legierungen im abgeschreckt vergossenen Zustand steigt bis zu rund 15% Sn, also etwa der Löslichkeitsgrenze im festen Zustand, steil und dann nur langsam an. Die gelagerten und langsam gekühlten Legierungen haben niedrigere Härte, da der oben beschriebene Zerfall der Mischkristalle eingetreten ist (Abb. 93). Bei Angaben der Festigkeitseigenschaften von Blei-Zinn-Legierungen ist also nicht nur die Vorbehandlung, sondern auch die Lagerzeit des Werkstoffes zu berücksichtigen. Die Wirkung dieser Einflüsse und die Unterschiede der Prüfmethode erklären die starke Streuung der Kurven in Abb. 93. Nur bei Zinngehalten, die innerhalb der Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur liegen, sollte der Einfluß der Vorbehandlung praktisch verschwinden. Die Erweichung übersättigter Blei-Zinn-Legierungen beim Lagern wurde an homogenisierten und abgeschreckten reinsten Legierungen während einer Dauer von 2 Jahren genauer untersucht (Abb. 94) (466). Hierbei zeigte die Legierung mit 6% Sn vorübergehende Aushärtung. Die Erweichung erfolgte um so schneller, je höher der Zinngehalt ist. Sie war bei 10% Sn nach 5 Wochen größtenteils beendet, dagegen bei 6% Sn auch nach 2 Jahren nur angedeutet und bei 3% Sn nicht nachzuweisen. Durch Verformung und anschließende Rekristallisation, vermutlich auch durch manche Beimengungen, wird der Vorgang beschleunigt. Die Festigkeit und Dehnung gegossener Blei-Zinn-Legierungen ist im Abschnitt Lötmetall (Abb. 275) dargestellt.

Schlagstauchversuche bei -20° , 20° und 100° an zylindrischen Proben von Blei-Zinn-Legierungen sowie Druckversuche zeigten auch bei Dickenabnahmen bis 50% oder mehr in keinem Fall Auftreten von Mantelrissen

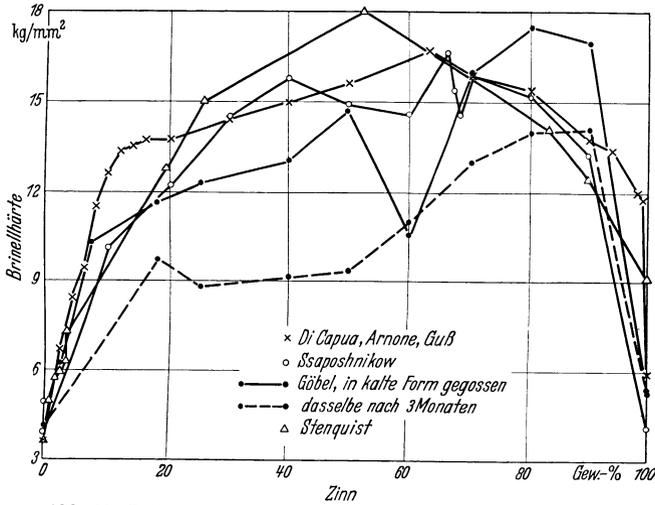


Abb. 93. Brinellhärte der Blei-Zinn-Legierungen. Zitate bei (259).

oder Bruchbildung (279). Dies macht verständlich, daß sämtliche Legierungen sich walzen lassen (558). Die aus den Druckversuchen ermittelten Formänderungsarbeiten und Druckspannungen, die zur Erzielung einer

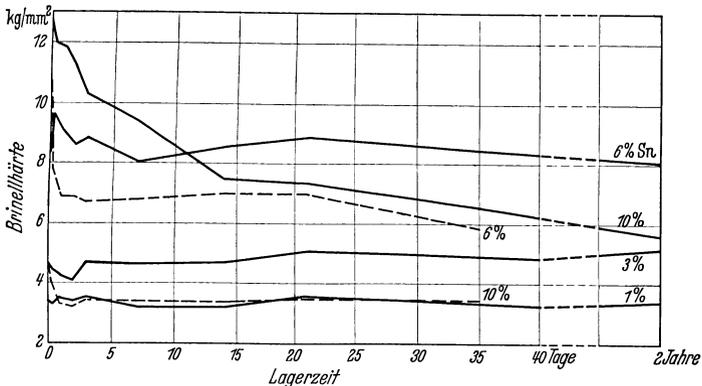


Abb. 94. Härteänderung von Blei-Zinn-Legierungen beim Lagern. Ausgezogen: homogenisiert und abgeschreckt; gestrichelt: nach dem Abschrecken mit 75% Dickenabnahme gewalzt.

bestimmten Höhenverminderung notwendig sind, ergaben einen ähnlichen Gang mit dem Zinngehalt wie die Härte.

Die Blei-Zinn-Legierungen nehmen beim Lagern nicht das graue Aussehen von Weichblei an. Der Unterschied ist schon bei einem Zinngehalt

von wenigen Prozenten deutlich zu erkennen. Die Legierungen sind neben Hartblei die wichtigste Legierungsgattung von Blei. Die niederen Zinngehalte kommen für Kabelmäntel in Betracht, höhere Zinngehalte für Spritzguß und vor allem Lötmetalle. Orgelpfeifen wurden vor dem Weltkrieg mit Zinngehalten von 45 % bzw. 75% hergestellt, je nachdem ob eine flöten- oder streicherartige Klangfarbe gewünscht wurde. Neben anderen Legierungselementen, in erster Linie Antimon, ist Zinn endlich ein wesentlicher Bestandteil der Lager- und Letternmetalle.

III. Dreistoff-Legierungen.

1. Blei-Antimon-Arsen.

Nach der bisherigen Untersuchung (1) treten im Dreistoffsystem Blei-Antimon-Arsen nur zwei Kristallarten auf, Bleimischkristall und Mischkristalle von Antimon und Arsen, die sich gegenseitig in allen

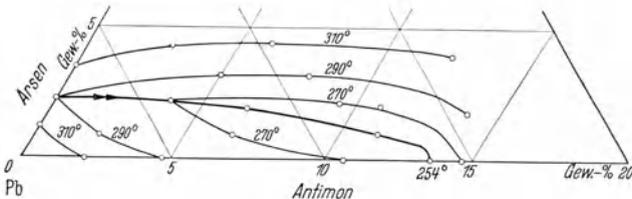


Abb. 95. Blei-Antimon-Arsen (1). Bleiecke auf Grund der thermischen Analyse, in Gewichtsprozent umgezeichnet. o Umrechnungspunkte. Die Rinne hat vielleicht ein Minimum.

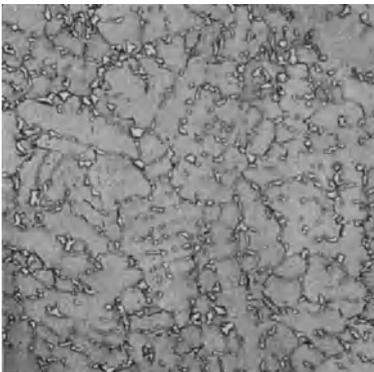


Abb. 96. 2,5% As, 4% Sb. Guß. Grundmasse: Bleimischkristall. Weiß: Antimon-Arsen-Mischkristall als Bestandteil des Eutektikums. 300:1.

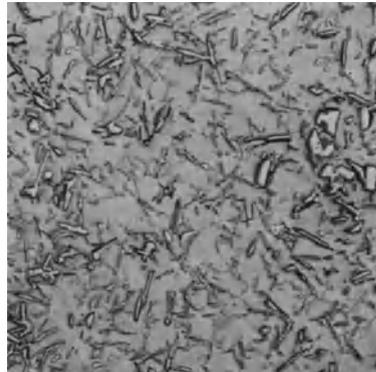


Abb. 97. 4,3% As, 4,0% Sb. Guß. Größere weiße Primärkristalle Antimon-Arsen mit starkem Relief. Eutektische Grundmasse. 300:1.

Verhältnissen lösen. Von dem Randsystem Blei-Arsen aus läuft eine binär eutektische Rinne mit sinkender Temperatur zum Randsystem Blei-Antimon, wie aus Abb. 95 zu ersehen ist. In Abb. 96 ist das Gefüge einer fast eutektischen, in Abb. 97 das einer übereutektischen Legierung

dargestellt. Der primäre Antimon-Arsen-Mischkristall hat hier die Neigung zu „nadelförmigem“ Wachstum, während primäres Antimon in binären Legierungen meist würfelig ausgebildet ist. In Abb. 98 wird eine andere übereutektische Legierung gezeigt. Es sind hier deutlich zwei Arten von voreutektischen Ausscheidungen zu beobachten. Man kann bezweifeln, ob die verschieden ausgebildeten Kristalle einer ununterbrochenen Mischkristallreihe angehören. Auch Beobachtungen von anderer Seite, z. B. an einer Legierung mit 15% Sb und 4% As, wo offenbar zwei voreutektische Kristallarten, nämlich graue Nadeln und unregelmäßige weiße Kristalle, auftraten, sind mit dem in Abb. 95 angegebenen Schaubild kaum zu vereinigen (605).

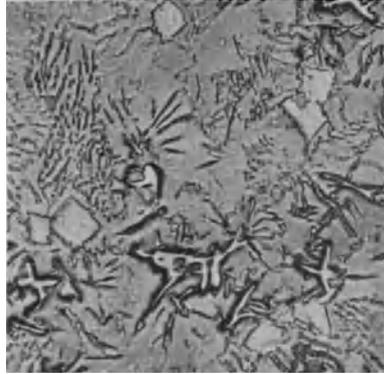


Abb. 98. 2,4% As, 8,0% Sb. Guß. Graue, würfelige Kristalle mit schwachem und weiße, verzweigte mit starkem Relief. Eutektische Grundmasse. 500:1.

Der Raum der festen Löslichkeit von Antimon und Arsen in Blei ist nicht untersucht. Er muß dem Blei-Antimon-Randsystem schmal anliegen, da die Löslichkeit von Arsen in Blei niedrig ist. Während geringe Beimengungen von Arsen in Blei-Antimon-Legierungen mit einigen Prozenten Antimon deren Aushärtung befördern (S. 23), ist für höhere Arsengehalte keine nennenswerte Aushärtung zu erwarten, da man sich dann einerseits weit außerhalb des Raumes der festen Lösung befindet und andererseits binäre Blei-Arsen-Legierungen beim Lagern eher weicher als härter werden (S. 28).

An den Dreistofflegierungen wurden Messungen der Dichte, der Härte und Druckfestigkeit durchgeführt (605). Die Brinellhärte steigt in Legierungsreihen mit gleichbleibendem Antimongehalt, der bis zu 18% Sb gestaffelt wurde, mit steigendem Arsengehalt in roher Näherung bis zur eutektischen Rinne steil an, um dann mit geringer Neigung gleichmäßig weiter zuzunehmen. Bei den rein übereutektischen Legierungsreihen scheinen die Kurven der

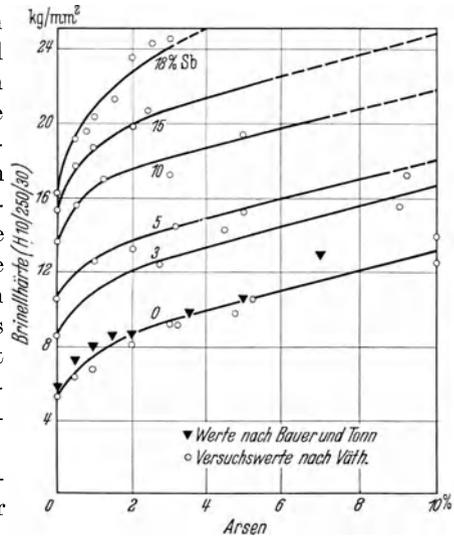


Abb. 99. Härte gegossener Blei-Arsen- und Blei-Antimon-Arsen-Legierungen. Nach Váth.

Brinellhärte fächerartig auseinanderzulaufen (Abb. 99). Während die Druckfestigkeit übereutektischer Legierungen, die nur Arsen oder Arsen und nicht viel Antimon enthalten, niedrig ist, steigt die Druckfestigkeit (bzw. Quetschgrenze) übereutektischer Blei-Antimon-Legierungen durch Zusätze von wenigen Prozenten Arsen stark an, wobei allerdings eine gewisse Versprödung in Kauf zu nehmen ist. Die Neigung zur Seigerung, die bei übereutektischen Blei-Antimon- (wie auch Blei-Arsen-) Legierungen ausgeprägt ist, wird durch den Arsensatz vermindert. Dies wird auf die Kornverfeinerung und die „nadhige“ Ausbildung der Primärkristalle zurückgeführt (4, 213). Die Laufeigenschaften der Legierungen wurden bis zu Antimon- und Arsengehalten von 5% untersucht (533). Ihre Verwendung als Lagermetall „Palid“ (5—7% As, 5—13% Sb, z. T. mit weiteren Zusätzen) erscheint aussichtsreich (534). Die Legierungen dienen auch zur Herstellung von Hartschrot (S. 185).

2. Blei-Antimon-Kadmium.

Das Zweistoffsystem Antimon-Kadmium wird durch die kongruent schmelzende Verbindung CdSb in zwei eutektische Systeme unterteilt. Von der Verbindung CdSb aus geht ein quasibinäer Schnitt zur Bleiecke des Dreistoffsystems (Abb. 100) (2). Durch diesen Schnitt, der ein

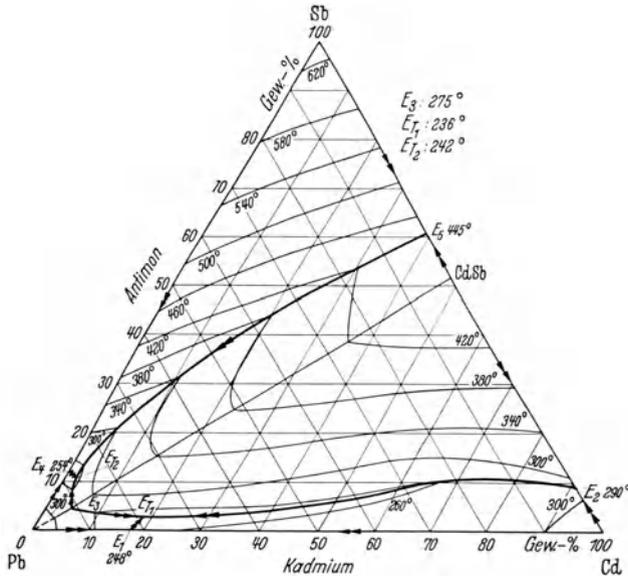


Abb. 100. Blei-Antimon-Kadmium, in Gew.-% umgezeichnet.

Eutektikum (E_3) Blei-CdSb bei 4,2% Cd, 4,5% Sb und 275° enthält, zerfällt das Dreistoffschaubild in zwei Teilsysteme, deren jedes ein ternäres Eutektikum enthält. Das Eutektikum Blei-CdSb-Cd liegt bei 17,7% Cd,

2,6% Sb und 236°, das Eutektikum Blei-CdSb-Sb bei 1,3% Cd, 11,3% Sb und 242°. Abb. 101 und 102 stellen zwei Legierungen aus dem kadmiumreichen Teilsystem dar. Die erste der beiden Legierungen enthält primäres CdSb, die zweite ist fast genau ternär eutektisch. Abb. 103

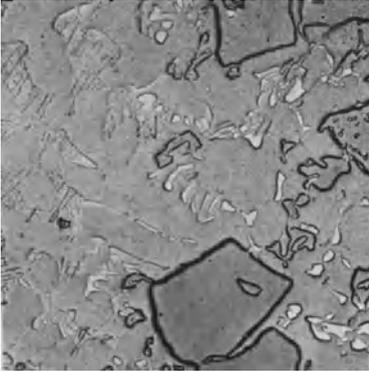


Abb. 101. 15% Cd, 5% Sb. Ungeätzt. Dunkelgrau: CdSb. Weiß: Kadmium. Hellgrau: Bleimischkristall. Primärkristalle CdSb, binäres (Blei + CdSb) und ternäres Eutektikum. 150:1.

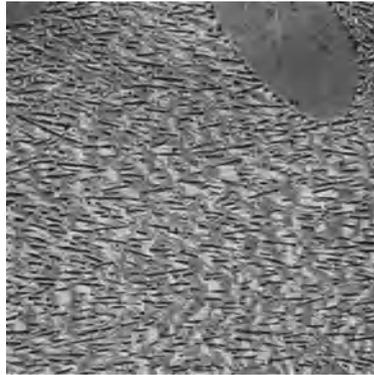


Abb. 102. 17,5% Cd, 2,6% Sb. Überwiegend ternäres Eutektikum von Blei (grau) mit CdSb („Nadeln“) und Kadmium (weiß). 500:1.

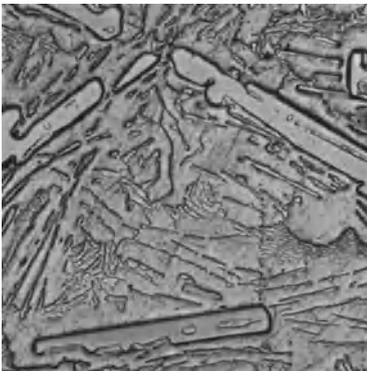


Abb. 103. 5% Cd, 10% Sb. Balkenförmige Primärkristalle von CdSb. Grundmasse vorwiegend ternäres Eutektikum Blei + Antimon + CdSb. 150:1.

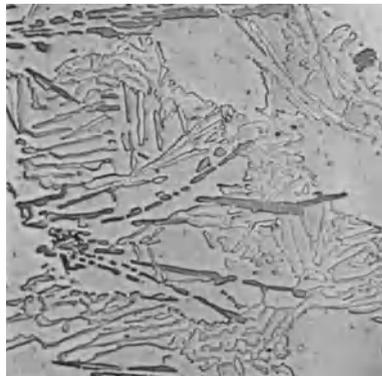


Abb. 104. 1,3% Cd, 11,3% Sb. Ternäres Eutektikum von Blei, Antimon (weiß) und CdSb (dunkelgrau). 500:1.

und 104 entstammen dem antimonreichen Teilsystem. Das primäre CdSb hat hier (Abb. 103) ein anderes Aussehen als das im vorigen Teilsystem (Abb. 101) aufgetretene. Die Legierung der Abb. 104 ist nahezu ternär eutektisch. Alle Legierungen erstarrten im Tiegel an Luft.

Das Eutektikum auf dem quasibinären Schnitt wurde in einer weiteren Arbeit (192) etwas anders gefunden als oben angegeben, nämlich bei etwa 10% CdSb, d. h. 5% Cd, 5% Sb und 260°. Für die Löslichkeit von

CdSb in Blei wurde eine Abnahme von 5,5% CdSb bei 260° auf etwa 0,4% bei Raumtemperatur angenommen. Legierungen mit über 0,4% CdSb härteten aus, vor allem nach Abschrecken von 200°, wobei wie üblich der elektrische Widerstand abnahm. Das Härtemaximum mit über 15 Brinelleinheiten lag bei etwa 2,5% CdSb nach einer Woche Lagerzeit. Die Aushärtung dieser Legierung wurde durch Beimengungen von Zink und Zinn gehemmt. Es sei noch erwähnt, daß Legierungen mit 1,2% Cd und 0,6% Sb, sowie 1,8% Cd und 0,6% Sb, auch nach langsamer Abkühlung (gemeint ist wohl Abkühlung an Luft) und folgendem Lagern eine gewisse Aushärtung zeigten. Von den Legierungen des quasibinären Schnittes wurden auch die Gewichtsverluste in Schwefelsäure bestimmt. In englischen Arbeiten wurde ebenfalls eine starke Aushärtung der Legierungen festgestellt (621).

Die bleireichen Legierungen werden wegen ihrer höheren Härte und vor allem Dauer- (Wechsel-) Festigkeit an Stelle von Weichblei für Wasserleitungsrohre und Kabelmäntel angewandt, z. B. in England die Legierung mit 0,5% Sb und 0,25% Cd (S. 139). Die Legierungen mit größeren Antimon- und Kadmiumgehalten und die mit weiteren Zusätzen von Zinn sich ergebenden Vierstofflegierungen wurden in Hinblick auf ihre Eignung als Lagerwerkstoff geprüft (5).

3. Blei-Antimon-Kupfer.

Da die bisherigen Arbeiten über das Schaubild ungenügend erschienen, führte die Bleiforschungsstelle kürzlich eine eingehende Bestimmung des Dreistoffsystems mit Hilfe der Gefügeuntersuchung, der thermischen und Röntgenanalyse durch (526). Danach treten neben Antimon, dem Blei- und Kupfermischkristall drei intermediäre Antimon-Kupfer-Phasen als Primärkristalle auf (Abb. 105a, b). Die Kristallisationsfläche für Cu_2Sb und β läuft bis nahe zur Bleiecke. Die Würfel und Oktaeder von β , das eine Überstruktur des kubisch raumzentrierten (A2-)Strukturtyps darstellt und als Hume-Rothery-Phase aufgefaßt werden kann (295), zerfallen nicht nur in den binären, sondern auch in den ternären Legierungen bei etwa 432° in ε und Cu_2Sb . ε hat die Struktur der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Eine damit bis auf das Vorhandensein einer Überstruktur identische Phase ε' (295) kristallisiert in einem schmalen Feld nahe der Bleiecke in Form von Nadeln primär aus der Schmelze aus. Von den Vierphasengleichgewichten sei vor allem das ternäre Eutektikum E_T von Blei mit Antimon und Cu_2Sb bei 0,06% Cu, 13% Sb, Rest Blei und 248,6° hervorgehoben. S_3 bis S_6 entsprechen peritektischen Vierphasenebenen, S_2 einer monotektischen Vierphasenreaktion.

Die Mischungslücke erstreckt sich bis weit in das Kristallisationsfeld von β . Die Grenzkurve der Mischungslücke läuft eigenartigerweise über

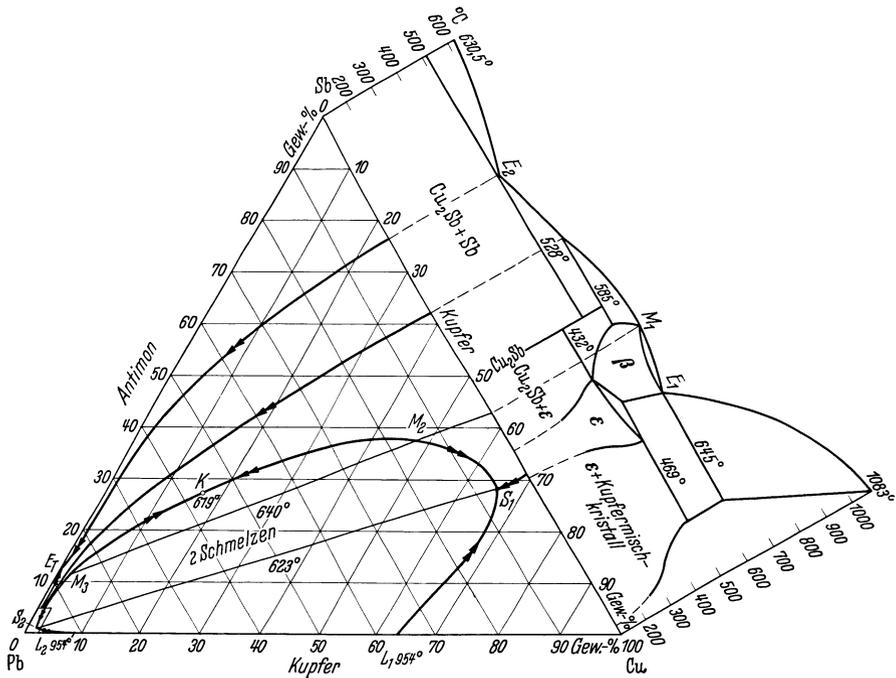


Abb. 105a. Blei-Antimon-Kupfer. Nach Schrader und Hanemann.

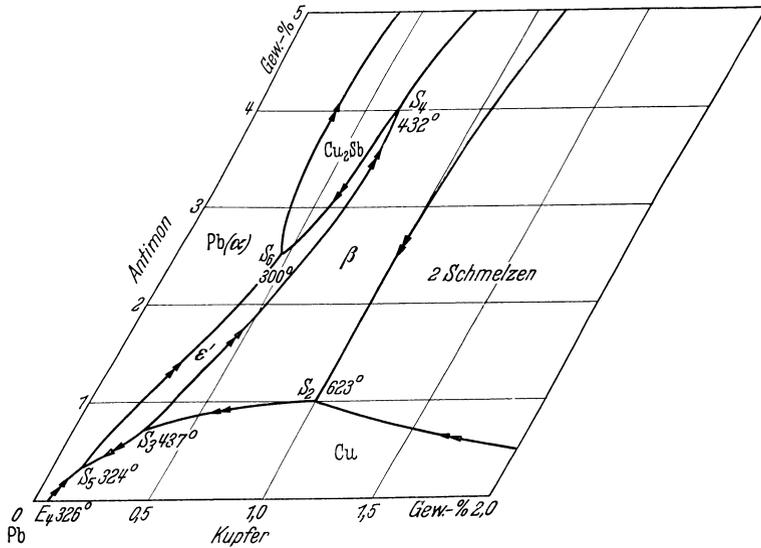


Abb. 105b. Blei-Antimon-Kupfer. Bleiecke nach Schrader und Hanemann.

ein Minimum bei $S_1—S_2$ und ein Maximum bei $M_2—M_3$ zum kritischen Punkt K . Die Verlängerung der Konode M_3M_2 hat die Richtung des Sattels M_2M_1 der Liquidusfläche.

Die als Lagermetall genormte Legierung Lg Pb-Sb (S. 204) mit 16 bis 20% Sb und bis 1,5% Cu (neben Nickel- und Arsenzusätzen) liegt außerhalb der Mischungslücke, wohl auch die Legierung Lg Pb-Sn 4 mit 14 bis 20% Sb und bis 4% Cu (bei Berücksichtigung der Zusätze von Zinn, Nickel, Kadmium, Arsen, Wolfram). Die Blei-Antimon-Kabelmäntel haben

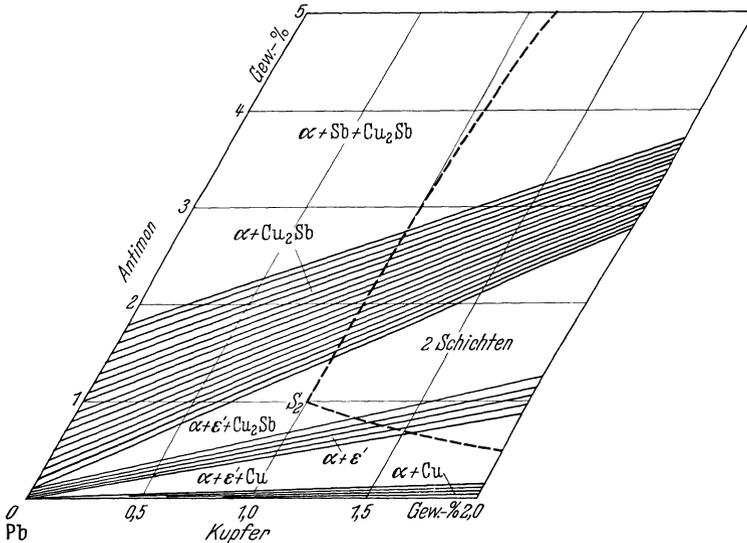


Abb. 106. Die Bleiecke des Dreistoffsystems Blei-Antimon-Kupfer bei 235°. Gebiet des Bleimischkristalles und Zweiphasengebiet Blei + Antimon fallen in die linke Begrenzungsgerade.
Nach Schrader und Hanemann.

neben einem Antimongehalt bis zu 1% vielfach einige Hundertstel % Cu. Diese Beimengung soll sich unter anderem günstig auf den Preßdruck auswirken (S. 222). Auf Grund der in Abb. 106 dargestellten Zustandsfelder in der Bleiecke bei 235° kann zur Deutung der Erscheinung eine Arbeitshypothese aufgestellt werden. Das praktisch in die Randlinie Blei-Antimon fallende Einphasengebiet des Bleimischkristalles reicht bei 235° bis etwa 2,3% Sb (Abb. 3). Durch kleinste Kupfergehalte wird die maximale Konzentration des Antimons im Bleimischkristall auf 1,8% erniedrigt (Abb. 106). In der erstarrten Aufnehmerfüllung sind infolge von Kristallseigerung des Bleimischkristalles örtliche Antimongehalte oberhalb dieses Wertes anzunehmen (Abb. 237). Bei einer Preßtemperatur von 235° erfolgt in diesen Gebieten Ausscheidung von Antimon bis zu der Grenzkonzentration von 1,8%. Da die Grenzkonzentration in kupferfreien Legierungen höher liegt und der Preßdruck stark von dem gelösten

Antimonanteil beeinflußt wird, ist die Wirkung des Kupfergehaltes somit verständlich.

Das Kupfer selbst liegt in der Kabelmantellegerung als Cu_2Sb vor. Man muß annehmen, daß durch diese Einlagerung als solche der Preßdruck nur wenig beeinflußt wird.

4. Blei-Antimon-Magnesium (3, vgl. 38).

Falls keine ternären Phasen vorliegen, treten in dem noch nicht vollständig untersuchten Dreistoffsystem die Kristallarten Blei, Antimon, Magnesium, Mg_2Pb , Mg_3Sb_2 auf. Der Schnitt $\text{Pb}-\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ wurde quasi-binär gefunden, wobei das Eutektikum Blei- Mg_3Sb_2 bei 3,17% Mg, 10,6% Sb und 248° liegt. Das außerdem bearbeitete Teildreieck $\text{Pb}-\text{Sb}-\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ enthält drei von den Randsystemen ausgehende binär eutektische Rinnen. Sie vereinigen sich im ternär eutektischen Punkt bei 2,7% Mg, 8,9% Sb und 248° (Abb. 107). Im Primärausscheidungs-feld von Mg_3Sb_2 steigt die obere Schmelztemperatur sehr steil an. Löslichkeitsbestimmungen in der Bleiecke und Aushärtungsversuche wurden nicht durchgeführt. Sie sind vielleicht von Interesse, da in Legierungen zwischen dem Randsystem Blei-Antimon und dem Schnitt $\text{Pb}-\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ als Ausscheidungen im festen Zustand nur Antimon und Mg_3Sb_2 auftreten können, nicht das leicht zersetzliche Mg_2Pb . Die Legierungen werden praktisch nicht angewandt.

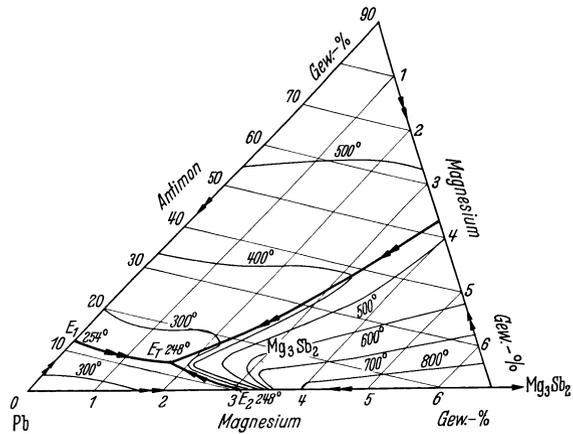


Abb. 107. Blei-Antimon- Mg_3Sb_2 (3). Umzeichnung in Gew.-%.

5. Blei-Antimon-Wismut.

Da Wismut eine häufige Beimengung in Blei ist, hat das betrachtete Dreistoffsystem Interesse, auch ohne daß die ternären Legierungen eine besondere Anwendung gefunden haben. Im Randsystem Antimon-Wismut ist eine lückenlose Mischkristallreihe vorhanden. In einer ersten Arbeit über das Dreistoffsystem (437) wurde eine binär eutektische Rinne angegeben, die vom Randsystem Blei-Antimon zum Randsystem Blei-Wismut verläuft. Nachdem in diesem System eine weitere, inkongruent schmelzende Kristallart (β) gefunden worden war, wurde das Dreistoff-

system nochmals, vor allem thermisch und röntgenographisch, untersucht (Abb. 108). Die vom Randsystem Blei-Wismut ausgehende peritektische Rinne mündet hiernach in die oben erwähnte eutektische Rinne beim Punkte S ein. Dadurch ergibt sich eine peritektische Vierphasenebene bei $173,4^\circ$, der die Reaktion: Schmelze $S +$ Bleimischkristall $\rightleftharpoons \beta +$ Mischkristall Bi-Sb, entspricht. Es ist noch nicht gelungen, die β - und α -Phase mikroskopisch zu unterscheiden und die peritektische Reaktion im Gefügebild sichtbar zu machen.

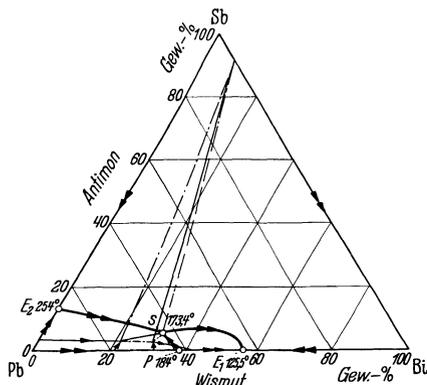


Abb. 108. Blei-Antimon-Wismut.
Nach von Hofe und Hanemann.

Über die feste Löslichkeit in der Bleiecke wurden auf Grund der elektrischen Widerstandsmessung und der Aushärtung einige Angaben gemacht (437). Danach verändert 1% Bi kaum die isotherme Löslichkeit von Antimon in Blei und die Aushärtung der Legierungen. Dagegen setzen größere Wismutgehalte die Aushärtbarkeit herab, da der Schmelzpunkt und damit die maximale feste Löslichkeit von Antimon in Blei erniedrigt wird.

6. Blei-Antimon-Zink.

Die Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde für die ungefähre Temperatur von 650° bestimmt (640a) (Abb. 109). Das ternäre Diagramm ist in großen Zügen durch Haltepunktsaufnahmen und Gefügebilder festgelegt worden, wobei die Ausdehnung der Mischungslücke für 650° übernommen wurde (576). Dem Randsystem Antimon-Zink wurden nur zwei intermediäre Phasen, Sb_2Zn_3 und $SbZn$, an Stelle der nun bekannten drei zugeschrieben. Während Sb_2Zn_3 ein Schmelzpunktmaximum besitzt, bilden sich Sb_3Zn_4 und $SbZn$ peritektisch. Die beiden anderen Randsysteme enthalten je ein Eutektikum, Blei-Zink außerdem ein Monotektikum. Die Bildung von $SbZn$ im binären und ternären System setzt erst nach beträchtlicher Unterkühlung unter plötzlicher Wärmeentzug ein, weshalb es nicht möglich war, die vom Randsystem $Sb-Zn$ ausgehende peritektische Rinne, Schmelze $+ Sb_3Zn_4 \rightleftharpoons SbZn$, in das Innere hinein zu verfolgen. Auch der Verlauf der zweiten vom System Antimon-Zink ausgehenden peritektischen Rinne wurde nicht bestimmt. Der Schnitt Blei- Sb_2Zn_3 wurde quasibinär gefunden, mit einem Eutektikum E_5 , Blei- Sb_2Zn_3 , bei 98% Pb, 2% Sb_2Zn_3 und 312° . Der quasibinäre Schnitt teilt das Dreistoffsystem in zwei Teilsysteme. Das Teilsystem Blei-Antimon- Sb_2Zn_3 enthält ein ternäres Eutektikum E_{T_1} von

Blei, Antimon und $SbZn$ (?), das durch Vereinigung der von den zwei Randsystemen und dem quasibinären Schnitt ausgehenden eutektischen Rinnen zustande kommt. Der größte Teil des zweiten Teilsystems wird von der Mischungslücke ausgefüllt. Die Grenzkurve der Mischungslücke gegen die Liquidusfläche trifft sich mit der von der Zinkseite des Randsystems Antimon-Zinn ausgehenden eutektischen Rinne im Punkte m bei einer Temperatur von 411° , die praktisch mit der des binären Eutektikums $Zn-Sb_2Zn_3$ zusammenfällt. Ein zweiter, der gleichen Temperatur

zugehöriger nonvarianter Punkt n liegt nahe der Bleiecke. Der Vierphasenebene mit den Ecken n , Zinn, Sb_2Zn_3 entspricht die Reaktion $m \rightleftharpoons$ Schmelze $n +$ Zinn $+ Sb_2Zn_3$. Von n

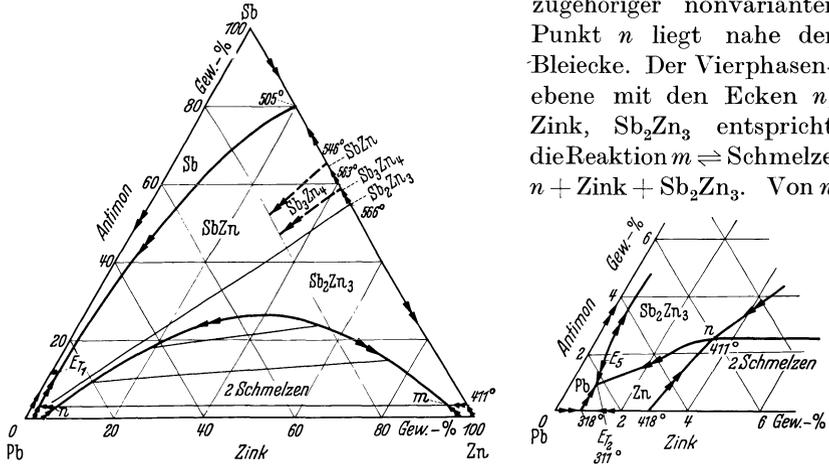


Abb. 109. Blei-Antimon-Zinn. Nach Tammann und Dahl.

verläuft eine eutektische Rinne in Richtung zur Bleiecke. Sie vereinigt sich mit den von den beiden anderen Randsystemen, nämlich Blei-Zinn und dem quasibinären Schnitt, ausgehenden eutektischen Rinnen zu einem ternären Eutektikum E_{T_2} , das praktisch mit dem quasibinären Eutektikum E_3 zusammenfällt. Das angegebene Dreistoffsystem bedarf einer Überarbeitung, da die Nichtberücksichtigung der Kristallart Sb_3Zn_4 und der Umwandlungen der Antimon-Zinn-Phasen im festen Zustand sich unter Umständen bis in die Bleiecke des Dreistoffsystems auswirkt. Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen wurden in Hinblick auf eine etwaige Anwendung als Lagermetall bestimmt (S. 648).

7. Blei-Antimon-Zinn.

a) **Aufbau der Legierungen.** Das zu behandelnde System ist das technisch wichtigste Dreistoffsystem des Bleies. Die Legierungen bilden das Letternmetall und sind wichtige Lagermetalle. Zusammensetzungen nahe dem Randsystem Blei-Zinn liegen in Lötmetallen vor. Legierungen mit kleinen Konzentrationen von Zinn und Antimon werden für Kabelmäntel verwandt.

Das früher angenommene Zustandsschaubild (385) wurde vor einigen Jahren abgeändert (320) und genauer bestimmt (622). Es bestehen Primärkristallisationsfelder für den Bleimischkristall, Antimon, Zinn und die intermediären Phasen β und β' (325). Diese haben vermutlich sehr ähnlichen Kristallaufbau und entsprechen roh der Formel SbSn mit Antimon- bzw. Zinnüberschuß. Die Bleiecke wird durch eine in

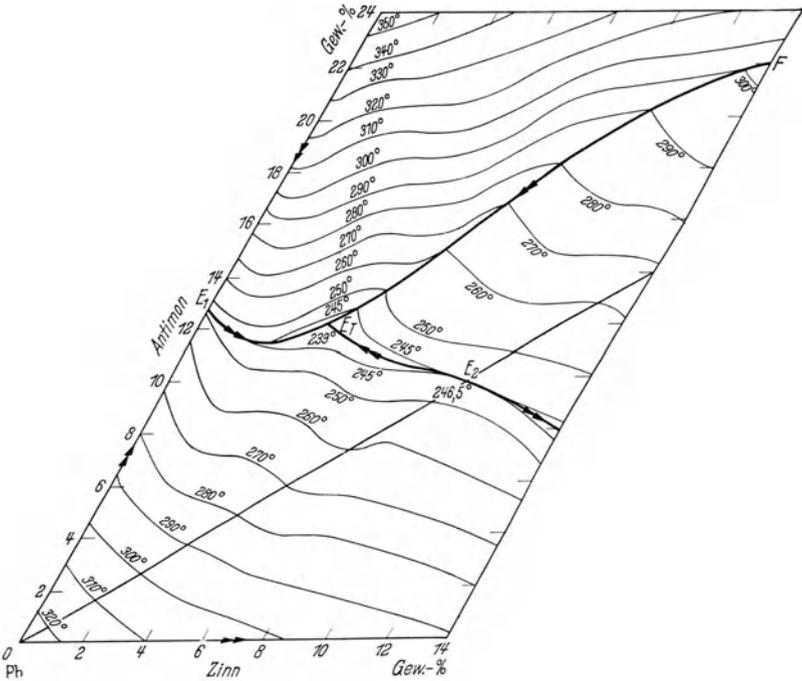


Abb. 110. Blei-Antimon-Zinn. Bleiecke nach Weaver.

der Abb. 110 als Gerade gezeichnete kammartige Erhöhung der Liquidusfläche in zwei Teilsysteme zerlegt, die Rinne E_1E_2 steigt bis E_2 und fällt dann wieder ab. E_2 mit der Zusammensetzung 10% Sb, 10% Sn und der Temperatur $246,5^\circ$ entspricht einem quasibinären Eutektikum von Blei mit SbSn . Das ternäre Eutektikum E_T von Blei, Antimon, β' liegt bei der Zusammensetzung 12% Sb und 4% Sn und der Temperatur 239° . Die Schnittkurve der Kristallisationsflächen für Antimon und β' ist nach ihrem Verlauf entgegen den Angaben der Verfasserin bei höheren Temperaturen peritektisch, entsprechend der Umsetzung Antimon + Schmelze $\rightarrow \beta' + \text{Schmelze}$, in der Nähe von E_T (etwa von der Zusammensetzung 20% Sb, 10% Sn ab) eutektisch. Die feste Löslichkeit in der Bleiecke auf Grund von Widerstandsmessungen ist in Abb. 111

ingezeichnet. Danach sollen geringe Mengen Zinn die Löslichkeit von Antimon in Blei, vor allem bei niederen Temperaturen, erhöhen.

Gefügebilder von Gußlegierungen sind in den Abb. 112 bis 117 dargestellt. Die Legierungen wurden in eine 180° warme Invarokille vergossen, um nicht zu feines Gefüge zu erhalten. Seigerungen traten hierbei kaum auf. Die Schlitze wurden mit der auf S. 13 angegebenen Ammonpersulfat-Weinsäure-Lösung geätzt. Falls der Schliff bei der Ätzung anläuft, kann die dünne Schicht von Bleisulfat durch kurzes Eintauchen in ammoniakalische Weinsäurelösung entfernt werden. Die Ätzung gestattet, Antimon und SbSn zu unterscheiden. Sind die beiden Gefügebestandteile grob ausgebildet, bleibt Antimon bei der Ätzung weiß, SbSn wird gelblich und zeigt unter Umständen Ätzgrübchen. Bei feineutektischer Ausbildung bekommen die Lamellen von SbSn durch das Ätzen einen stark ausgeprägten dunklen

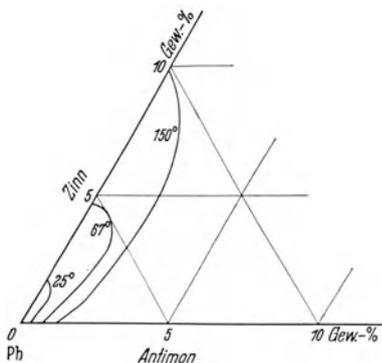


Abb. 111. Feste Löslichkeit von Antimon und Zinn in Blei. Nach Morgen u. Mitarb. (437). Von einer Verbesserung der Zeichnung entsprechend der Lehre von den Dreistoffsystemen wurde abgesehen.

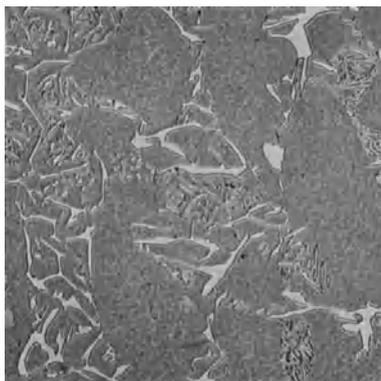


Abb. 112. 8% Sb, 2% Sn. Grundmasse: Bleimischkristall. Weiß: Antimon. Feine dunkle Lamellen: SbSn. Binäres Eutektikum von Blei mit Antimon grob, ternäres Eutektikum sehr fein ausgebildet. 500:1.

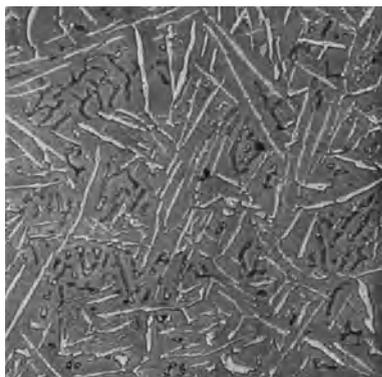


Abb. 113. 12% Sb, 4% Sn. Ternäres Eutektikum Blei-Antimon (helle Lamellen)-SbSn (dunkle Lamellen). 500:1.

Rand, die Lamellen von Antimon bleiben unverändert. Auch ohne Ätzung ist SbSn manchmal an dem leicht grauen Ton von dem rein weißen Sb zu unterscheiden (Abb. 224). Eine Unterscheidung ist auch im polarisierten Licht möglich. SbSn ist pseudokubisch und zeigt

zwischen gekreuzten Nicols einen viel schwächeren Umschlag als das ein Schichtengitter bildende Antimon.

Abb. 112 stellt eine Legierung aus dem Primärausscheidungsfield von Blei dar. Die Aufeinanderfolge von primärer, binär und ternär eutektischer

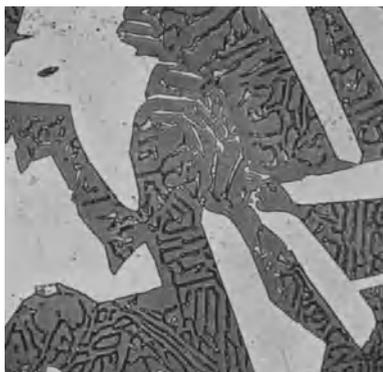


Abb. 114. 28,5% Sb, 5,5% Sn. Neben primärem Antimon vorwiegend ternäres Eutektikum, dessen Antimonbestandteil meist an das primäre Antimon ankrystallisiert ist. $\times 500:1$.

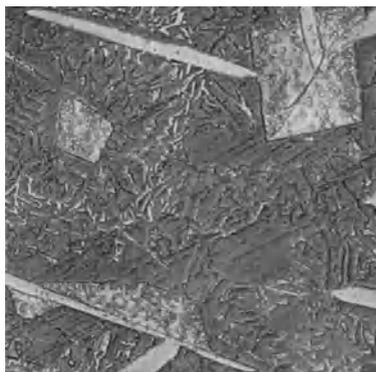


Abb. 115. 28,5% Sb, 8,8% Sn. Weiß: Antimon. Grau mit Ätzgruben: SbSn. Grundmasse: ternäres Eutektikum. $\times 500:1$.

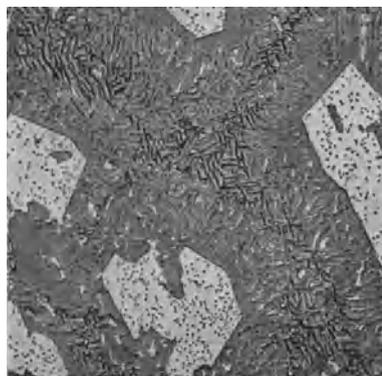


Abb. 116. 20% Sb, 9,5% Sn. Große Primärkristalle von SbSn. Grundmasse: ternäres Eutektikum, als Netz von Blei + SbSn um Gebiete von Blei + Antimon ausgebildet. $\times 500:1$.

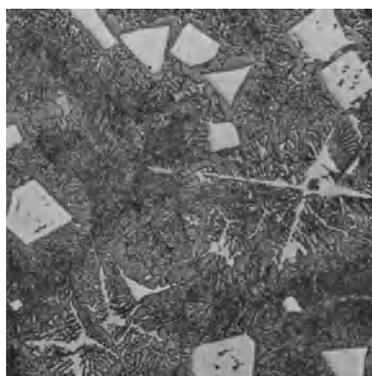


Abb. 117. 12% Sb, 12% Sn. Primärkristalle SbSn, zum Teil in Skelettform. Grundmasse: quasibinäres Eutektikum Blei-SbSn. $\times 150:1$.

Kristallisation ist sehr klar zu erkennen. Die rein ternär eutektische Legierung wird in Abb. 113 gezeigt. Die Abb. 114 und 115 entsprechen Legierungen mit primärem Antimon. SbSn des binären Eutektikums Antimon-SbSn ist in Abb. 114 nur an einer einzigen Stelle, links unter einem Antimonkristall, in Abb. 115 in größerer Menge vorhanden. Beide Legierungen haben ihre Erstarrung mit dem ternären Eutektikum

beendet. Legierungen mit primärem SbSn, dessen Würfelform kennzeichnend ist, sind in Abb. 116 und 117 wiedergegeben. Die Grundmasse ist im ersten Fall ternäres Eutektikum, im zweiten das quasibinäre Eutektikum Blei-SbSn.

b) Härte und Festigkeit. Die mechanischen Eigenschaften der Dreistofflegierungen, namentlich soweit sie für die Verwendung als Lagermetalle wichtig sind, wurden in einer grundlegenden Arbeit untersucht (279).

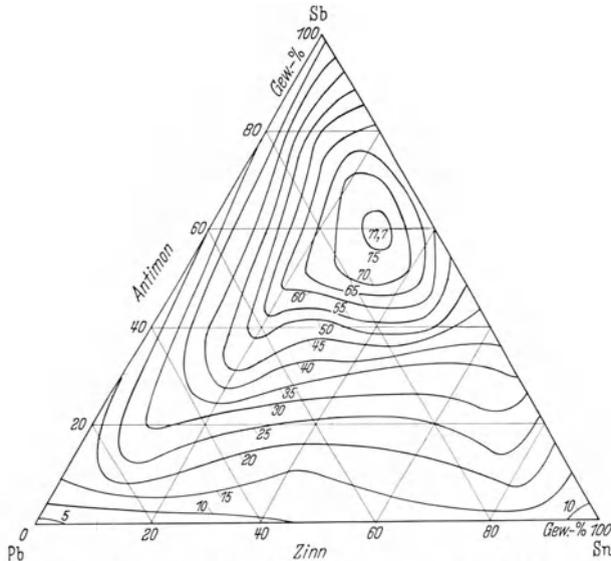


Abb. 118. Härte („P 0,05“) der Blei-Antimon-Zinn-Legierungen. Nach Heyn und Bauer.

Die Härte der Legierungen wurde an Proben bestimmt, die in eine wassergekühlte Kokille vergossen waren.

In Abb. 118 ist als Härtewert der Druck in Kilogramm eingezeichnet, der zur Erzeugung einer Eindrucktiefe von 0,05 mm erforderlich ist. Da dieser Wert nicht mit der Brinellhärte identisch ist, kann das Schaubild nur zu Vergleichszwecken dienen. Die Brinellhärten sind in Abb. 119 für die Bleiecke des Zustandsschaubildes eingezeichnet (622). Bemerkenswert ist hier das Maximum der Härte in der Nähe des quasibinären Eutektikums E_2 (Abb. 110). Da Legierungen mit primärem Antimon bzw. primärem SbSn als Lager- und Letternmetall von Bedeutung sind, ist es von Interesse, welcher der beiden Gefügebestandteile härter ist. Eine Bestimmung der Ritzhärte lieferte für Antimon den Wert 200, für SbSn 280 kg/mm² (622). Genauer ist die Messung der Mikrohärtigkeit, die nur unbedeutende Unterschiede zwischen beiden Kristallarten aufzeigte (Abb. 227).

Die Änderung der Härte der Legierungen durch Wärmebehandlung ergibt sich durch einen Vergleich der Abb. 118 mit 120. Die Wärmebehand-

lung der Proben der Abb. 120 bestand in 24maligem langsamen Erhitzen auf 150° , 2—6stündigem Halten bei dieser Temperatur und folgender langsamer Abkühlung. Die bleireichen Legierungen, abgesehen von einem schmalen Streifen nahe dem Randsystem Pb-Sn, werden durch diese Wärmebehandlung weicher, was auf die Bildung von Ausscheidungen aus den Mischkristallen und Körnigwerden der Eutektika (Einförmung) zurückzuführen sein dürfte.

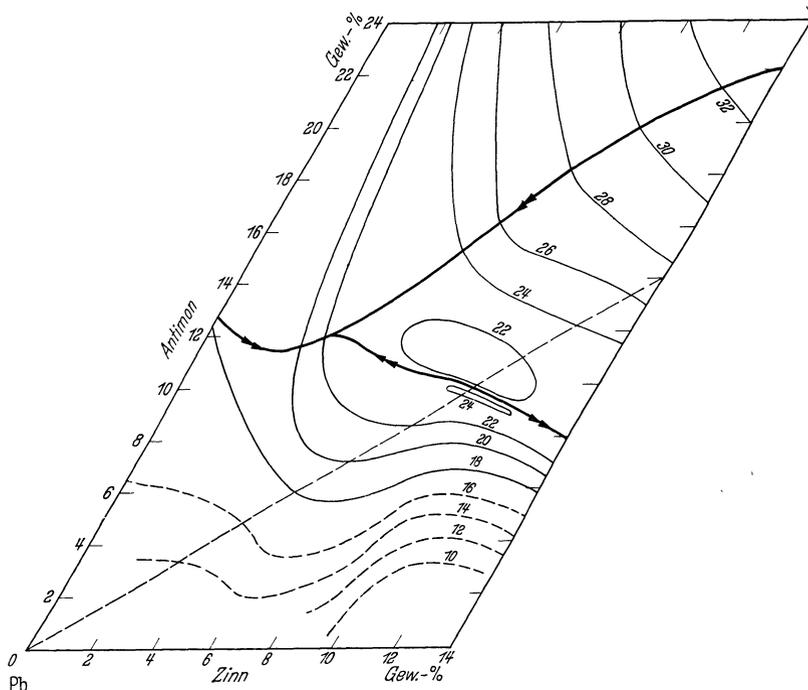


Abb. 119. Brinellhärte in der Bleiecke des Dreistoffsystems Blei-Antimon-Zinn. Nach Weaver.

Die Festigkeit und ihre Änderung durch Aushärtung wurde bei den bleireichen Legierungen in einer anderen Arbeit untersucht (437). Eine Legierungsreihe mit 0,5% Sb und Zinngehalten von 0,5 bis 14,7% zeigte nach Abschrecken von 150° keine Aushärtung, dagegen für die höheren Zinngehalten Erweichung. Eine zweite Reihe mit 0,5% Sn und Antimongehalten bis 2,5% ergab Aushärtung. Sie soll geringer sein als bei den zinnfreien Legierungen. Das Ergebnis ist aber nicht überzeugend, da die Abschrecktemperatur nur 207° betrug. In einer weiteren Versuchsreihe, an einer Legierung mit 3% Sb und 3% Sn, wurde nämlich die Wirkung der Abschrecktemperatur auf die Aushärtung untersucht. Danach ist erst von Temperaturen über 200° aus mit einer merklichen Aushärtung zu rechnen.

e) **Druck- und Stauchversuche (279).** Die Probezylinder mit dem Durchmesser 2 cm und der Höhe 1,77 cm wurden in Stufen von je 80 kg/cm² 30 sec lang belastet. Nach jeder Belastung wurde entlastet und die Dickenabnahme gemessen. Der Eintritt von Rissen und die Bruchbildung

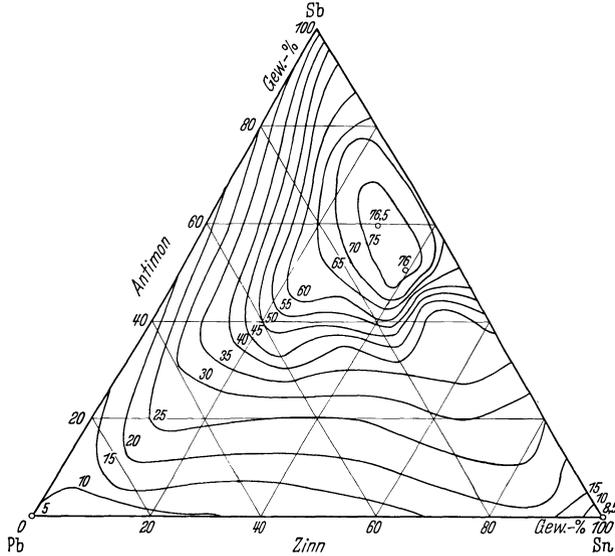


Abb. 120. Härte („P 0,05“) der Blei-Antimon-Zinn-Legierungen nach Anlassen auf 150°. Nach Heyn und Bauer.

wurden vermerkt. Beides ist ein Maß für die Druckfestigkeit der Legierungen (359). Die Darstellung in Abb. 121 entspricht 3 Schnitten parallel dem Randsystem Pb-Sn. Die Proben des Randsystemes zeigten auch nach 50% Höhenverminderung keine Rißbildung, so daß der Versuch abgebrochen wurde.

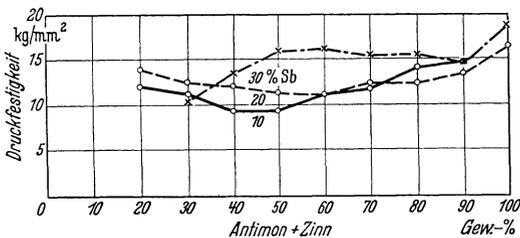


Abb. 121. Blei-Antimon-Zinn. Druckfestigkeit=Spannung bis zum Beginn der Rißbildung. Nach Heyn und Bauer.

Die prozentuale Höhenverminderung der Proben bis zum Beginn der Rißbildung ist ein Maß für die Verformbarkeit der Legierungen. Sie ist in Abb. 122 der Härte gegenüber gestellt.

Es zeigt sich im großen und ganzen Gegenläufigkeit beider Werte, wobei aber Überschneidungen der Kurven auftreten.

Aus den Druckversuchen wurde auch die Formänderungsarbeit und Druckspannung ermittelt, die einer bestimmten Höhenverminderung (2%) entsprechen. Da der Verlauf dieser Kurvenzüge mit dem der

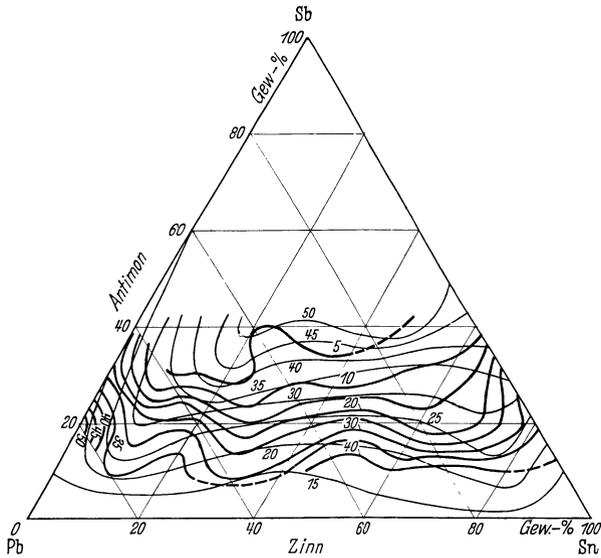


Abb. 122. Blei-Antimon-Zinn. Dünne Kurven: Härte („P 0,05“). Kräftige Kurven: Prozentuale Höhenverminderung bis zum Bruch im Druckversuch. Nach Heyn und Bauer.

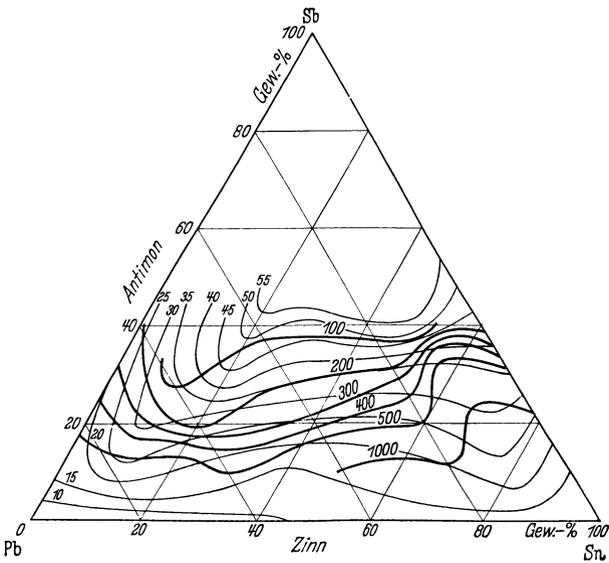


Abb. 123. Blei-Antimon-Zinn. Dünne Kurven: Härte („P 0,05“). Kräftige Kurven: Spezifische Schlagarbeit bei Beginn der Rißbildung in cmkg/cm². Nach Heyn und Bauer.

Kurven der Härte große Ähnlichkeit besitzt, wird von einer Wiedergabe abgesehen.

Die Schlagstauchversuche wurden an Proben mit den gleichen Abmessungen wie im Druckversuch durchgeführt. Die Versuche erfolgten bei den Temperaturen -20° , 20° , 93° . Die spezifische Schlagarbeit je Schlag betrug $37,4 \text{ cmkg/cm}^3$. Die Dickenabnahme nach den einzelnen Schlägen wurde gemessen und der Eintritt der Riß- und Bruchbildung festgestellt. Die spezifische Schlagarbeit bei Beginn der Rißbildung ist in Abb. 123 zusammen mit der Härte eingetragen. Die Darstellung zeigt stellenweise starke Überschneidungen beider Arten von Kurven. Es lassen sich daher Legierungen auswählen, die bei geringster Sprödigkeit eine gewünschte Härte besitzen. Die zinnreichen Legierungen sind in dieser Beziehung besonders günstig.

8. Blei-Barium-Kalzium.

Das ternäre Zustandsschaubild wurde nicht näher untersucht, doch können einige Anhaltspunkte aus einer Arbeit über das Frary- oder Ulcometall, die im wesentlichen eine Legierung von Blei mit Barium (bis 2%) und Kalzium (bis 1%) darstellten (125), gewonnen werden. Während das Erstarrungsintervall einer binären Legierung mit 1,2% Ba zwischen 317° und 291° , einer solchen mit 0,8% Ca zwischen 440° und 327° gefunden wurde, lag es für eine ternäre Legierung mit dem gleichen Barium- und Kalziumgehalt zwischen 446° und 284° , wobei offenbar ein weiterer Knickpunkt in der Abkühlungskurve bei 316° auftrat. Die Erniedrigung der Temperatur des Erstarrungsendes gegenüber den binären Legierungen läßt ein ternäres Eutektikum vermuten. Weitere Angaben fehlen, da offenbar nur wenige Zusammensetzungen der Legierungen untersucht wurden. Gewisse Beobachtungen führten zur Annahme, daß im Frarymetall bis 0,4% Ba und 0,2% Ca im Blei in feste Lösung gehen. Die Löslichkeit sinkt, wie in den beiden binären Systemen, mit abnehmender Temperatur, was aus der in Zahlentafel 13 ersichtlichen Aushärtbarkeit der Legierungen hervorgeht.

Die Aushärtung der Legierungen wurde durch eine Wärmebehandlung (offenbar Homogenisierung) gesteigert. Dies war vor allem bei verpreßten Legierungen der Fall, da hier infolge einer Entmischung der festen Lösung beim Verpressen

Zahlentafel 13. Aushärtung der Blei-Barium-Kalzium-Legierungen (125).

Gew.-% Ba	Gew.-% Ca	Brinellhärte (H/5/120/30) nach		
		1 Tag	7 Tagen	4 Wochen
2,00	0,77	25,7	29,2	31,5
1,20	0,77	17,6	26,1	28,4
0,40	0,77	13,8	21,8	24,5
1,00	0,50	18,7	22,2	23,5

die Aushärtbarkeit weitgehend verloren geht. Die Härtezunahme von Legierungen mit geringeren Gehalten an Barium und Kalzium dürfte noch stärker sein, doch wurden derartige Legierungen in der betrachteten Arbeit nicht untersucht. Die Legierungen konnten trotz hohen

Bariumgehaltes gut umgeschmolzen werden, was auf gewisse Beimengungen (Al?) zurückgeführt wurde. Frarymetall besaß in Amerika ein größeres Anwendungsgebiet, z. B. für Lager von Straßenbahnwagen, befriedigte aber nicht vollständig, da es wohl zu spröde war, und wurde dort durch das Satcometall verdrängt (219).

9. Blei-Kadmium-Wismut.

Das bisher vorliegende Zustandsschaubild enthält, von den Randsystemen ausgehend, drei binär eutektische Rinnen, die sich im ternären Eutektikum bei 40,2% Pb, 8,15% Cd, 51,65% Bi und 91,5° vereinigen.

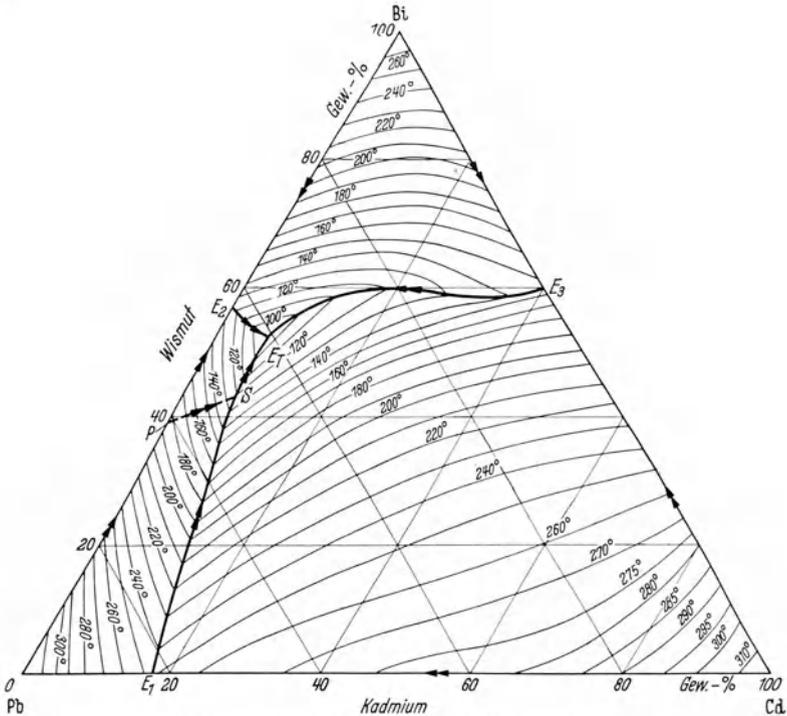


Abb. 124. Blei-Kadmium-Wismut. Nach Barlow.

Außer den Mischkristallphasen der drei Ecken werden hierbei keine weiteren Kristallarten angenommen. Dies ist nach den neueren Untersuchungen über das System Blei-Wismut nicht mehr richtig, da hier die β -Phase sichergestellt ist. Somit muß auch das Dreistoffsystem berichtigt werden. Man kann als Arbeitshypothese annehmen, daß, vom Punkt P des Randsystems Blei-Wismut ausgehend, eine peritektische Rinne in das Dreistoffsystem verläuft (Abb. 124). Ihr Schnittpunkt S mit der eutektischen Rinne E_1E_T ergibt ein peritektisches Vierphasengleichgewicht.

Das ternäre Eutektikum enthält dann β , Kadmium und Wismut (Abb. 125). Bemerkenswert erscheint, daß in der ursprünglichen Arbeit bei 16 nicht bezeichneten Legierungen ein Umwandlungspunkt bei 124° gefunden, aber nicht ausgewertet wurde. Er trat stets unterhalb der Temperatur der beginnenden binär eutektischen Kristallisation auf, wie es im Falle der angenommenen peritektischen Vierphasenebene sein muß und ist dem Verlauf der punktierten Kurve in Abb. 124 zugrunde gelegt. Im Gange befindliche Untersuchungen der Bleiforschungsstelle haben unterdessen die Richtigkeit des angenommenen Rinnenverlaufes gezeigt.

Die mikroskopische Untersuchung des ternären Eutektikums ließ die behandelte Fragestellung außer acht (71). Von den Legierungen des gesamten Konzentrationsbereiches wurden Potentialmessungen gegen Kadmium in $n\text{-CdSO}_4$ durchgeführt (362). Ferner liegt eine eingehende Untersuchung der Härte gegossener und bei 85° angelassener Legierungen vor (97). Bemerkenswert hierin erscheint, daß das ternäre Eutektikum der Gußlegierungen, ähnlich wie im System Blei-Wismut-Zinn, einem Minimum der Härte entspricht. Das Minimum verschwand durch Anlassen; hierbei wurden alle Legierungen weicher. Die Legierungen werden vor allem mit weiteren Zusätzen (Zinn) als leichtflüssige Legierungen und Lote verwandt.

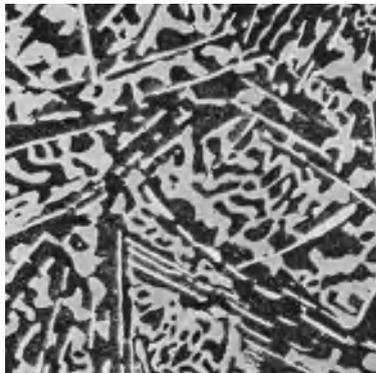


Abb. 125. 8,15% Cd, 51,65% Bi. Im Tiegel erstarrt. Dunkel: β -Phase Blei-Wismut. Weiß: Kadmium. Hellgrau: Wismut. Ternär eutektische Legierung. 500:1.

10. Blei-Kadmium-Zink.

Die Randsysteme Blei-Kadmium und Kadmium-Zink sind einfache eutektische Systeme. Die Mischungslücke des Randsystems Blei-Zink erstreckt sich weit ins ternäre System hinein. Ihre Begrenzung wurde einmal durch mikroskopische Untersuchung der Schichtenbildung langsam gekühlter Legierungen festgelegt. Weiter wurden durch Haltepunktaufnahmen die Isothermen des Beginns der Kristallisation bestimmt. Die geradlinigen Teile der Isothermen, die gleichzeitig Konoden zusammengehöriger Schmelzen darstellen, ergaben in guter Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung die Grenzkurve der Mischungslücke. Die kritische Kurve dürfte durch den in Abb. 126 eingefügten Verlauf ungefähr richtig wiedergegeben sein. Die Mischungslücke sitzt nur auf dem Kristallisationsfeld von Zink auf, berührt also keine Schmelzrinne. Der links von der Mischungslücke liegende Teil

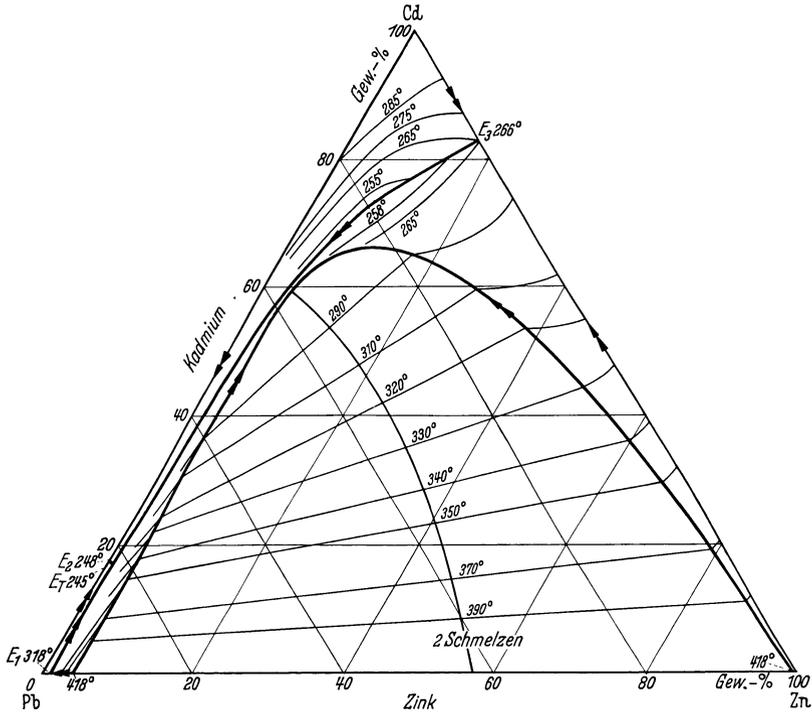


Abb. 126. Blei-Kadmium-Zink. Nach Cook.

der Liquidusfläche von Zink fällt nach dem Randsystem Blei-Kadmium zu steil ab. Der weitere Aufbau des ternären Systems ist einfach. Die drei von den Randsystemen ausgehenden binär eutektischen Rinnen vereinigen sich bei 17,3% Cd, 81,7% Pb, 1% Zn und 245° zum ternären Eutektikum. Angaben über die feste Löslichkeit in der Bleiecke sind nicht bekannt geworden.

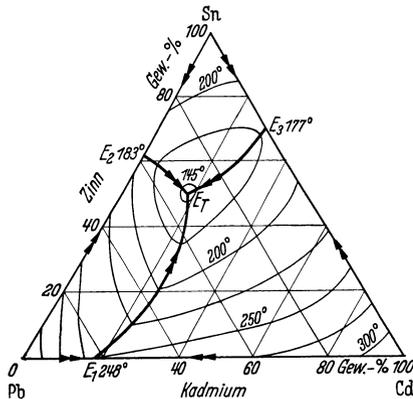


Abb. 127. Blei-Kadmium-Zinn. Nach Stoffel.

11. Blei-Kadmium-Zinn.

Die drei binären Randsysteme haben einfach eutektischen Aufbau. Das Dreistoffsystem (Abb. 127) besitzt ein ternäres Eutektikum bei 32% Pb, 18% Cd, 50% Sn und 145°.

Die erstarrten Legierungen erleiden eine Umwandlung zwischen 118 und 112°, die nach der Bleiecke zu an Wirksamkeit verliert. Sie ist wohl wesensgleich mit einer Umwandlung

im System Kadmium-Zink bei 125°. Beobachtungen über die Verteilung der Gefügebestandteile im ternären Eutektikum sind mitgeteilt worden (71, 581). Legierungen von Blei mit hohen Prozents von Zinn und Kadmium bilden als solche und mit weiteren Zusätzen (Wismut) leichtflüssige Legierungen und Lote. Die Legierungen mit geringen Gehalten an Zinn und Kadmium sind wegen ihrer hohen Wechselfestigkeit als Kabelmantelwerkstoff von Bedeutung. In England ist für diesen Zweck eine Legierung mit 1,5% Sn und 0,25% Cd in Gebrauch. Sie wird dort auch für Wasserleitungsrohre angewandt (S. 139). Die Legierungen in der Bleiecke härten, wenn überhaupt, dann nur vorübergehend aus (621).

12. Blei-Kalzium-Natrium.

Einer Skizze der Bleiecke des Dreistoffsystems, die bis etwa 5% Ca und 4% Na reicht, konnte folgender Verlauf der Isothermen der Liquidusfläche entnommen werden (9):

	350°			400°			450°			500°		
% Ca	0,2 ₆	0,2 ₁	0,9 ₂	0,3 ₉	0,6 ₁	1,4 ₅	0,9 ₆	1,0	2,4 ₃	1,6 ₉	3,0	4,8 ₇
% Na	0	2,0	3,8	0	2,3 ₃	3,3 ₉	0	1,7 ₈	2,6 ₄	0	0,8 ₂	0,9 ₁

Vom peritektischen Punkt 0,1₃% Ca der Blei-Kalzium-Seite aus läuft eine Rinne mit nur schwacher Neigung gegenüber dem anderen Randsystem. Sie bricht mit dem Ende der Skizze bei 0,6₅% Ca und 4,0% Na ab. Ein nonvarianter Punkt besteht auf dieser Rinne bei 0,1% Ca und 2,2₆% Na, wo eine Gleichgewichtskurve von dem dicht benachbarten eutektischen Punkt der Blei-Natrium-Seite mit 2,2₆% Na her einmündet. Eine genauere Bestimmung des Zustandsschaubildes wäre mit Rücksicht auf das Verständnis des Bahnmetalles von Wichtigkeit.

13. Blei-Kupfer-Nickel.

Blei und Kupfer sowie Blei und Nickel sind im flüssigen Zustand nur beschränkt mischbar, während Kupfer und Nickel sich im flüssigen und festen Zustand unbeschränkt gegenseitig lösen. Die Untersuchung des Dreistoffsystems mit Hilfe von Haltepunktaufnahmen ergab eindeutig (462), daß die Mischungslücke sich durch das ganze ternäre System hindurchzieht. Abb. 128 enthält die beiden Grenzkurven der Mischungslücke, die Lage und Temperatur der Konoden, die die Mischungslücke gegen den monotektischen Dreiphasenraum hin begrenzen, und für die Gebiete außerhalb der Mischungslücke die Isothermen der beginnenden Kristallisation. Ganz nahe der Bleiecke läuft eine Rinne vom Randsystem Blei-Nickel zum Eutektikum Blei-Kupfer, die in der Abbildung nicht gezeichnet ist.

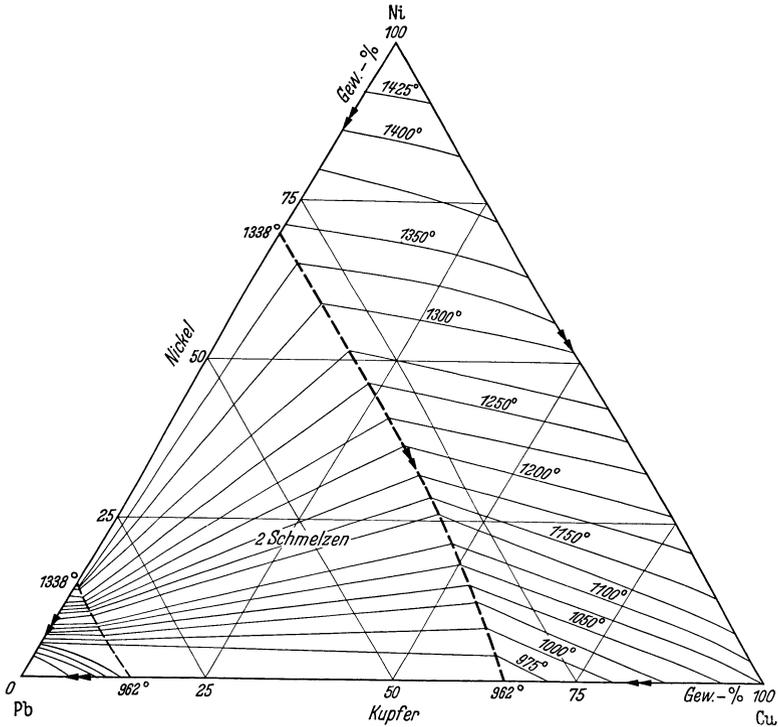


Abb. 128. Blei-Kupfer-Nickel auf Grund der thermischen Analyse. Nach Parravano.

Unabhängig von der erwähnten Arbeit wurde später die Frage der Mischungslücke im Dreistoffsystem nochmal untersucht, indem die Neigung der Legierungen zu Schichtenbildung geprüft wurde (235).

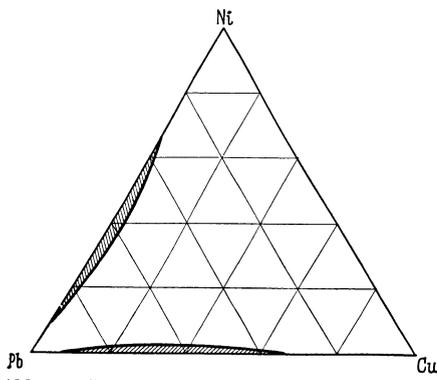


Abb. 129. Schichtenbildung der Blei-Kupfer-Nickel-Legierungen. Nach Guertler sowie Claus (116).

Während die Blei-Kupfer- und Blei-Nickel-Legierungen eine solche zeigten, trat sie überraschenderweise bei dem Hauptteil der ternären Legierungen nicht ein. Es wurde hieraus abgeleitet, daß die Mischungslücke des Systems Blei-Kupfer sich schon bei Zusatz von 2,5% Ni, die des Systems Blei-Nickel bei Zusatz von 6% Cu schließt, entsprechend Abb. 129. Das Ergebnis ist auf Grund der ersten

Arbeit so zu deuten, daß bei den ternären Legierungen die Entmischung infolge Emulsionsbildung unterbleibt. Die Abbildung stellt also nicht

die Ausdehnung der wahren Mischungslücken dar, sondern das Gebiet, in dem Schichtenbildung stattfindet. Für technische Anwendungen, z. B. zur Entwicklung von Lagermetallen, ist das Ergebnis der zweiten Arbeit wichtiger als das der ersten.

14. Blei-Kupfer-Silber.

Von den drei Randsystemen gehen binär eutektische Rinnen aus, die sich zu einem ternären Eutektikum E_T vereinigen (Abb. 130) (185). Dieses liegt bei 2,0% Ag, 0,5% Cu, also nahe dem binären Eutektikum Blei-Silber und nur 0,5 bis 1° unter dessen Temperatur. Die vom Randsystem Blei-Kupfer ausgehende Mischungslücke schließt sich im ternären System. Ihre Begrenzung wurde in der ursprünglichen Arbeit nicht näher festgelegt, da von den in der Abbildung zwischen der Mischungslücke und der Kupferecke liegenden Legierungen nur drei einen die monotektische Dreiphasenreaktion anzeigenden Knick auf der Haltepunktsskurve gaben. Die in Abb. 130 eingezeichnete Ausdehnung der Mischungslücke (325)

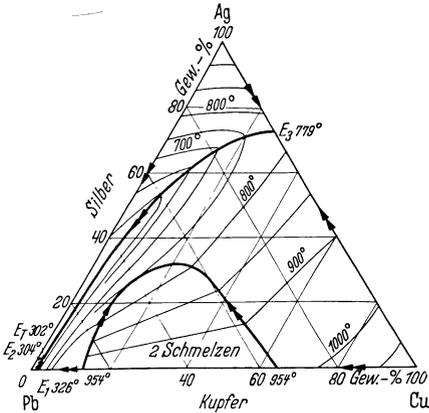


Abb. 130. Blei-Kupfer-Silber.

Nach Friedrich und Leroux, sowie Jänecke.

ist offenbar durch Auswertung der geradlinigen Teile der Isothermen der „Kristallisationsfläche“ nach (185) entstanden. Das System ist in Hinblick auf das Pattinson-Verfahren (S. 4) von metallurgischem Interesse.

15. Blei-Kupfer-Zinn.

Die Ausdehnung der Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde mit Hilfe von Schöpfproben für verschiedene Temperaturen festgelegt (81). Da nur aus der oberen, spezifisch leichteren Schmelze Schöpfproben entnommen wurden, ergab sich nur der der Bleiecke abgewandte Teil der Isothermen (Abb. 131). Die Grenzcurve der Mischungslücke wurde durch mikroskopische Untersuchung der Schichtenbildung in ihrem ungefähren Verlauf festgelegt. Es konnte hierbei die Annahme gemacht werden, daß sich die Schmelzen trotz der verhältnismäßig großen Abkühlungsgeschwindigkeit im flüssigen Zustand noch nahezu vollständig entmischen. Der der Kupferecke zugewandte Teil der Grenzcurve wurde von anderer Seite durch Auswertung der auf die Primärkristallisation folgenden Übrnicke der Haltepunktsskurven festgelegt, wobei sich befriedigende Übereinstimmung mit der Beobachtung der Schichtenbildung

ergibt (202, 63). Ferner wurden auf diesem Teil der Grenzkurve die beiden Vierphasenreaktionen bestimmt, die durch die aufeinanderfolgende Berührung mit dem Kristallisationsfeld für Kupfer bzw. α -Bronze, β - und γ -Bronze entstehen (609, 325). Für die Erstarrung der Bleibronzen ist dieser Teil des Schaubildes von Wichtigkeit.

Die Mischungslücke des ternären Systems ist gegenüber der des binären erweitert, ebenso erstreckt sie sich zu höheren Temperaturen als dort, sodaß die in Abb. 131 strichpunktiert gezeichnete kritische

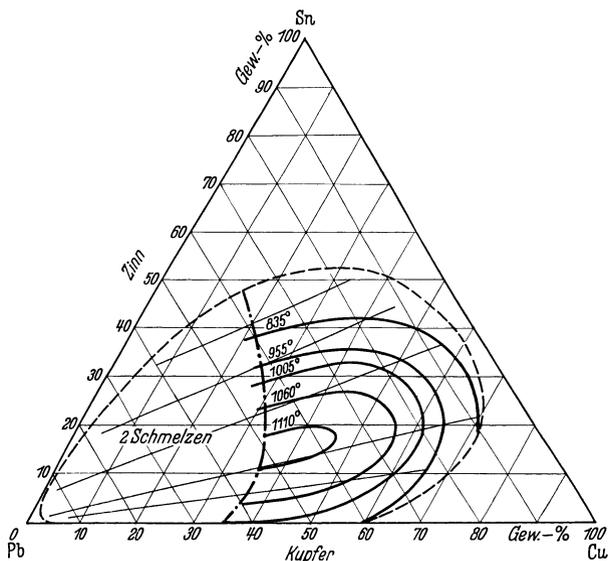


Abb. 131. Blei-Kupfer-Zinn. Nach Briesemeister.

Kurve ein Temperaturmaximum bei rund 35% Cu, 15% Sn und 1135° besitzt. Es ist hieran, wie überhaupt an der Richtigkeit der mit Hilfe der Schöpfproben gefundenen Isothermen, Kritik geübt worden (325), da im System Blei-Kupfer auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen schon bei hohen Temperaturen emulsionsartige Entmischung, dagegen erst bei tieferen Schichtenbildung gefunden wurde (S. 39). In der Nähe des binären Eutektikums Blei-Zinn wurde ferner ein nonvarianter Punkt angenommen (325). Er entsteht, wenn die von den drei binären Eutektiken ausgehenden Gleichgewichtskurven sich vereinigen.

Das Dreistoffsystem hat nicht nur für den Aufbau der Bleibronzen Bedeutung, sondern auch für den der bleireichen Weißmetalle.

16. Blei-Magnesium-Zinn.

Im Dreistoffsystem Blei-Magnesium-Zinn wurden als Metallide nur die in den binären Systemen auftretenden, Mg_2Sn und Mg_2Pb , gefunden.

Abb. 132 zeigt die räumliche Darstellung in Atomprozenten, Abb. 133 ist eine Umzeichnung des Dreistoffsystems unter Zugrundelegung von Gewichtsprozenten. Der Schnitt Mg_2Sn-Pb ist quasibinär und enthält ein Eutektikum E_6 bei 1,0 Gew.-% Mg, 2,5 Gew.-% Sn und 300° . Ebenso ist der Schnitt Mg_2Pb-Mg_2Sn quasibinär. Die beiden Phasen haben bei hohen Temperaturen eine beträchtliche gegenseitige Löslichkeit. Dies ermöglicht, daß der Punkt P (Abb. 132) eine peritektische Umsetzung von Schmelze mit Mg_2Sn -Mischkristall zu Mg_2Pb -Mischkristall darstellt. Die von E_6 und P aus aufeinander zulaufenden Rinnen treffen sich im Punkte E_{T_1} , der mit 3,0 % Mg, 97,0 % Pb und 248° praktisch dem binären Eutektikum Blei- Mg_2Pb entspricht. Die Rinne PE_1 ist im Bereich

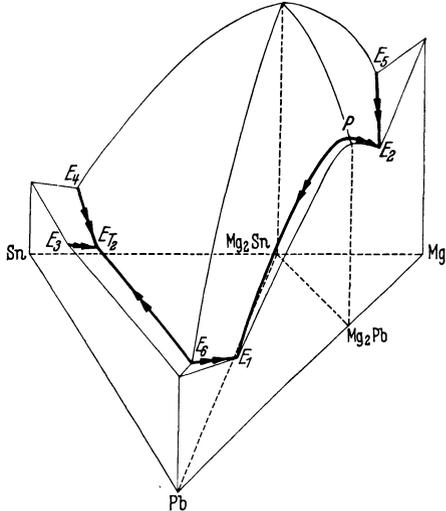


Abb. 132. Blei-Magnesium-Zinn. Räumliche Darstellung in Atomprozenten. Nach von Vegesack.

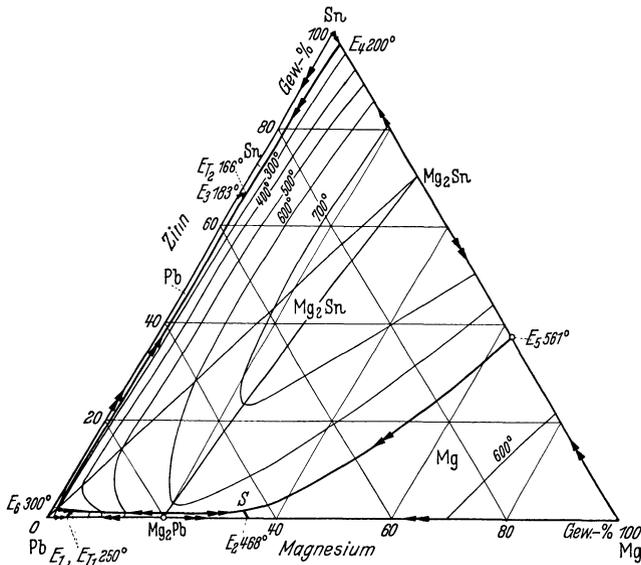


Abb. 133. Blei-Magnesium-Zinn (606), (325). Umzeichnung in Gewichtsprozenten.

niedrigerer Temperaturen in geringfügiger Abänderung der Ansicht des Verfassers als eutektisch anzusehen, da die gegenseitige Löslichkeit

von Mg_2Pb und Mg_2Sn hier praktisch verschwinden dürfte. Ein zweites ternäres Eutektikum, Mg_2Sn -Blei-Zinn, kristallisiert in E_{T_2} mit 1,5% Mg, 30% Pb, 68,5% Sn bei 166° . Als Segregat in Blei kommen neben Zinn Mg_2Pb und Mg_2Sn in Betracht. Beides sind leicht zersetzliche Verbindungen.

17. Blei-Natrium-Quecksilber.

Das Zustandsschaubild und die Eigenschaften der Legierungen wurden bis 7% Hg und 4% Na untersucht (204, 205). Danach verläuft vom Randsystem Blei-Natrium aus eine eutektische Rinne parallel dem Randsystem Blei-Quecksilber. Die Gleichgewichtskurve wurde in Abb. 134

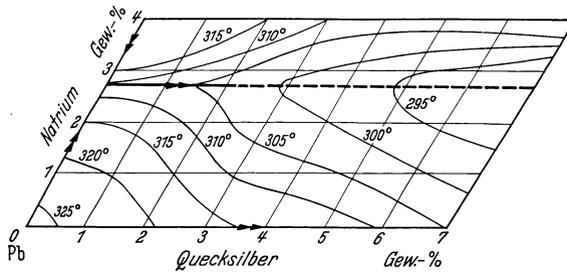


Abb. 134. Blei-Natrium-Quecksilber. Nach Goebel.

punktiert verlängert, da ein Auslaufen durch Identischwerden der beiden eutektischen Kristallarten schon mit Rücksicht auf deren verschiedene Struktur nicht möglich ist. Die Löslichkeitsgrenze im System Blei-Natrium wird zu 0,8% Na angenommen (vgl. jedoch S. 45). Durch Zusatz von Quecksilber soll die Löslichkeitsgrenze nach höheren Natriumgehalten hin verschoben werden und z. B. bei 3% Hg, 4,6% Na verlaufen. Eine zwecks Nachprüfung des Systems hergestellte Legierung mit einer Einwaage von 3% Hg und 3% Na erwies sich in der Tat als einphasig, wenn man von körnigen Ausscheidungen im festen Zustand absah (?).

Die Aushärtung der Blei-Natrium-Legierungen wurde durch Zusätze von Quecksilber verringert, sodaß bei Legierungen unter 1% Na, wo die Aushärtung besonders ausgeprägt ist, eine Zugabe von Quecksilber zugleich eine Erhöhung des Natriumgehaltes erforderte, wenn man die gleiche Härte erreichen wollte. Aus Biege- und Stauchversuchen ergab sich eine Steigerung der Zähigkeit von Blei-Natrium-Legierungen durch Beifügung von Quecksilber. Größte Härte wurde mit größter Zähigkeit vereinigt bei Legierungen mit 4 bis 5% Hg und 2 bis 3% Na. Für praktische Zwecke, vor allem als Lagermetall, wurde aber nur ein Natriumgehalt bis zu 2% empfohlen. Die Korrosionsbeständigkeit wurde durch den Quecksilbergehalt günstig beeinflusst. Die Legierungen scheinen sich nicht eingeführt zu haben.

18. Blei-Natrium-Zinn (204, 205).

Ähnlich wie im System Blei-Natrium-Quecksilber verläuft eine eutektische Rinne von dem einen Randsystem aus parallel zu dem anderen (Abb. 135). Die Aushärtung der ternären Legierungen ist geringer als die der binären Blei-Natrium-Legierungen. Biege- und Stauchversuche ergaben dagegen eine Erhöhung der Zähigkeit, vor allem bei höheren Zinngehalten. Die Legierungen kommen wegen ihrer geringen Korrosionsbeständigkeit für eine praktische Verwendung kaum in Frage.

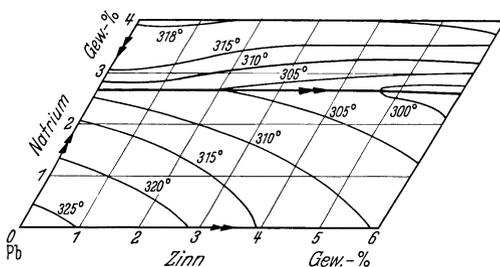


Abb. 135. Blei-Natrium-Zinn. Nach Goebel.

19. Blei-Silber-Zinn.

Das Dreistoffsystem ist mit Rücksicht auf die Entsilberung von Blei nach dem Parkes-Verfahren von großer Wichtigkeit. Die Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde in drei Arbeiten bestimmt, die keinen Bezug aufeinander nehmen. In der ersten Arbeit wurden die Schmelzen 8 Stunden bei 750 bis 850°, im Mittel 800° gehalten und an Luft abgekühlt (639). Die Abkühlungsgeschwindigkeit genügte nicht, um den Gleichgewichtszustand bei 800° festzuhalten, was aus der viel zu großen Ausdehnung der Mischungslücke für das Randsystem Blei-Zinn folgt (413). Die Begrenzung der Mischungslücke und der Konodenverlauf dürften in erster Näherung dem Beginn der Erstarrung, also dem Eintritt in die monotektischen Dreiphasenräume, entsprechen. Dies folgt auch aus der Übereinstimmung des Ergebnisses mit dem einer ähnlich durchgeführten Arbeit, wo die Legierungen aber langsam abgekühlt wurden (64). Die Grenze der Mischungslücke zeigte hier auf der dem System Silber-Zinn zugewandten Seite eine Einbuchtung. Da diese in der ersten Arbeit bei besonderen, in ihrer Wirkung allerdings nicht völlig durchsichtigen Versuchsbedingungen, z. B. bei fraktionierter Trennung der Schichten, verschwand und vor allem in der folgenden Arbeit nicht auftrat, ist sie vielleicht nicht reell.

Die Mischungslücke wurde hier (361) durch thermische Haltepunktaufnahmen bestimmt, wobei die Schmelzen offenbar nicht gerührt wurden, also Schichtenbildung eintrat. Die Temperatur des Beginnes der Erstarrung wird dadurch kaum berührt. Die Ergebnisse sind nicht völlig richtig gedeutet, zumal das zugrunde gelegte Randsystem Silber-Zinn sich seither geändert hat, auch geht aus den mitgeteilten Temperaturen der thermischen Effekte nicht immer klar hervor, ob es sich um Haltepunkte oder um Erstarrungsintervalle handelt. Die Grenze der Mischungslücke bei der Temperatur der beginnenden Erstarrung gegen das

Randsystem Silber-Zink zu wurde aus dem Maximum der „Haltezeit“ ermittelt. Die Lage der Konoden läßt sich aus den in den Tabellen mitgeteilten „Haltepunkten“ ungefähr ermitteln, wie dies in Abb. 136a

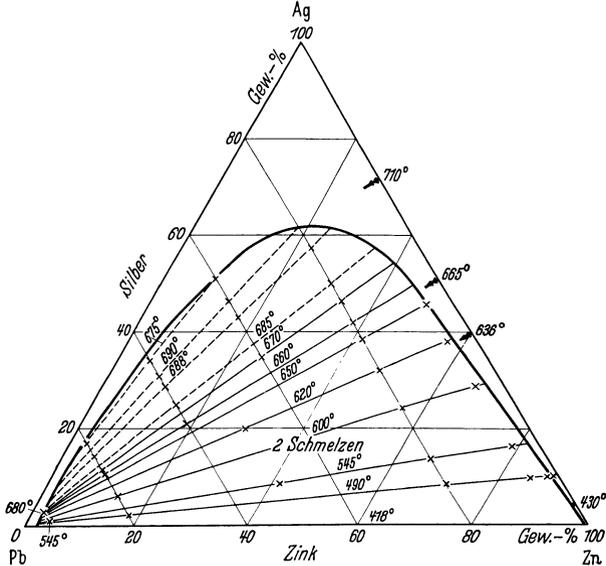


Abb. 136a. Blei-Silber-Zink auf Grund der thermischen Analyse (361).

geschehen ist. Der kritische Punkt folgt aus den thermischen Daten nicht mit genügender Genauigkeit, da in seiner Nähe die Grenzkurve der Mischungslücke sehr flach verläuft.

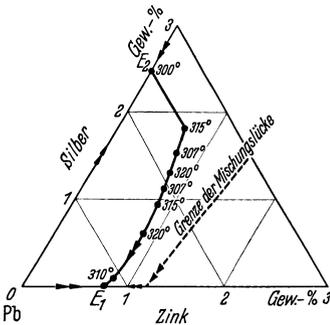


Abb. 136b. Bleiecke des Systems Blei-Silber-Zink. Nach Kremann und Hofmeier.

Das Randsystem Silber-Zink besitzt drei intermediäre Phasen mit größerem Homogenitätsbereich, die sich aus der Schmelze peritektisch bilden, und auf der Zink- und vor allem Silberseite ein größeres Gebiet der festen Löslichkeit. Die vier vom Randsystem ausgehenden peritektischen Rinnen treffen die Grenzkurve der Mischungslücke. Die dadurch entstehenden nonvarianten Punkte wurden nicht bestimmt. Aus der Arbeit geht hervor, daß in der Bleiecke vom Eutektikum Blei-Silber eine Rinne zum Eutektikum Blei-Zink verläuft. Sie hat offenbar ein Temperaturmaximum. Die Messungen sind aber, wie die in Abb. 136 b eingetragenen Temperaturen zeigen, nicht genau genug, um den Temperaturverlauf der Rinne im einzelnen festzulegen. Ebenso wenig

ist eine einwandfreie Abgrenzung der an die Rinne sich anschließenden Kristallisationsfelder der Silber-Zinn-Phasen erfolgt, die für die genaue Kenntnis der Vorgänge beim Parkesieren wichtig sind. Es läßt sich somit nur eine allgemeine Erklärung der Zinkentsilberung geben. Soweit das Verfahren (S. 4) die Schmelze in das Gebiet der Mischungslücke bringt, erfolgt eine Verringerung des Silbergehaltes schon im flüssigen Zustand dadurch, daß infolge des zum Randsystem Blei-Zinn geeigneten Verlaufes der Konoden die zinkreiche flüssige Schicht, die nach oben steigt, einen höheren Silbergehalt besitzt als die darunter liegende bleireiche. Wenn der Zinkzusatz die Zusammensetzung der Schmelze nur in das Gebiet zwischen Rinne und Mischungslücke verschiebt¹ oder wenn im vorigen Fall die Temperatur weiter sinkt, kristallisiert bei der Abkühlung ein silberhaltiger Zinkmischkristall oder eine höher silberhaltige Phase des Randsystems Silber-Zinn aus und steigt als Brei an die Badoberfläche. Die Zusammensetzung der Bleischmelze verschiebt sich schräg, entsprechend einer Verarmung an Silber, zur eutektischen Rinne. Durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens kommt man praktisch zum reinen Blei-Zinn-Eutektikum.

20. Blei-Silber-Zinn.

Das bisher bekannte Dreistoffsystem nach Abb. 137 (461) sieht für das binäre System Silber-Zinn nur eine intermetallische Verbindung Ag_3Sn vor, die sich peritektisch bildet. Die von diesem Randsystem aus verlaufende peritektische Kurve P_2S vereinigt sich mit der vom

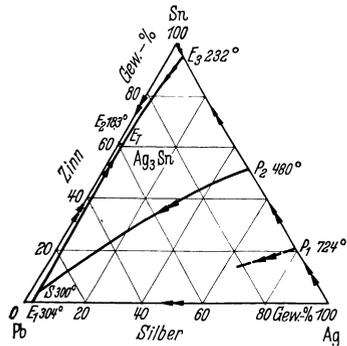


Abb. 137. Blei-Silber-Zinn.
Nach Parravano.

Randsystem Blei-Silber ausgehenden eutektischen Rinne im Übergangspunkt S , bei 300° . Die zugehörige Vierphasenebene wäre bei Annahme des alten Schaubildes Silber-Zinn durch die Eckpunkte S , Ag_3Sn , Silbermischkristall, Bleimischkristall begrenzt. An die Stelle von Silber würde nach dem neuen System Silber-Zinn eine weitere Silber-Zinn-Phase treten. Der Verlauf der von P_1 ausgehenden peritektischen Kurve ist nicht bekannt. Das ternäre Eutektikum E_T , Blei-Zinn- Ag_3Sn , liegt bei 63,41% Zinn, 35,59% Blei und 1% Silber. Über die feste Löslichkeit in der Bleiecke liegen nur qualitative Angaben vor (193). Danach erstreckt sich von der Bleiecke aus in Richtung Ag_3Sn ein Mischkristallgebiet. Die Löslichkeit sinkt mit abnehmender Temperatur, da langsam gekühlte Proben weicher sind als von 250° abgeschreckte, doch ist keine Aushärtung vorhanden.

¹ Was nach (570) offenbar die Regel ist.

21. Blei-Wismut-Zink.

Bezüglich der Randsysteme Blei-Wismut und Blei-Zink sei auf S. 56 und 60 verwiesen. Wismut-Zink besitzt wie Blei-Zink eine Mischungslücke im flüssigen Zustand, die bei der monotektischen Temperatur von 416° sich von 98,1% Zn bis zu 15,5% Zn erstreckt (259). Auf der Wismutseite liegt ein Eutektikum Wismut-Zink bei 2,7% Zn und $254,5^\circ$. Die Ausdehnung der Mischungslücke im ternären System wurde nur roh festgelegt (179), indem an sechs langsam abgekühlten

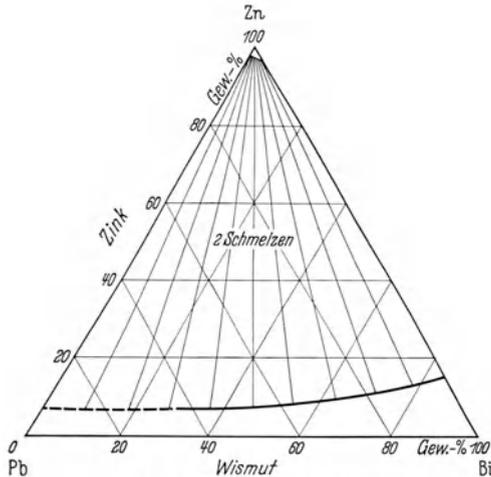


Abb. 138. Blei-Wismut-Zink. Mischungslücke bei Beginn der Erstarrung. Nach Finke.

Legierungen die Zusammensetzung der oberen und unteren Schicht bestimmt wurde. Die obere Schicht erwies sich hierbei immer nahezu als reines Zink. Die Kurve der Zusammensetzung der unteren Schicht ist in Abb. 138 dargestellt. Da die Grenzkurve der Mischungslücke nicht an der richtigen Stelle in das System Blei-Zink einmündet, ist sie in dessen Nähe punktiert gezeichnet. Der Temperaturverlauf dieser Kurve und der Verlauf der

von den Randsystemen ausgehenden eutektischen und peritektischen Rinnen wurden nicht bestimmt. Nach einer anderen Angabe soll ein ternäres Eutektikum nahe dem binären von Blei und Wismut vorhanden sein und die Mischungslücke somit nur auf dem Kristallisationsfeld von Zink aufsitzen (323).

22. Blei-Wismut-Zinn.

Das Dreistoffsystem enthält ein ternäres Eutektikum bei 32% Pb, 52% Bi, 16% Sn und 96° , an dem nach der bisherigen Auffassung als feste Phasen die Mischkristalle der drei Ecken beteiligt sind. Nachdem im System Blei-Wismut die β -Phase aufgefunden wurde, muß das Dreistoffsystem, ähnlich wie für Blei-Kadmium-Wismut gezeigt, abgeändert werden. Es bestehen vor allem zwei Möglichkeiten, je nachdem die von der Blei-Wismut-Seite ausgehende peritektische Rinne in die eutektische Rinne E_1E_T oder E_2E_T einmündet. Der zweite Fall ist dem Dreistoffsystem der Abb. 139 zugrunde gelegt. Die peritektische Vierphasenebene entspricht hier der Reaktion: Schmelze + Bleimischkristall $\rightleftharpoons \beta$ + Zinn, am ternären Eutektikum sind Wismut, Zinn, β beteiligt (Abb. 140).

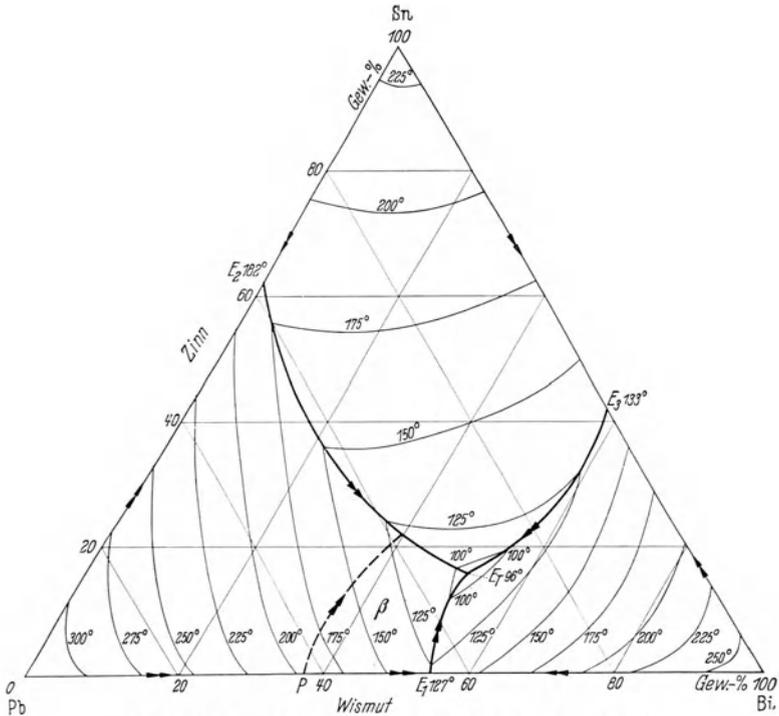


Abb. 139. Blei-Wismut-Zinn. Nach Charpy. Vgl. auch (541).

Noch in einer zweiten Hinsicht bestehen für das betrachtete Dreistoffsystem Unklarheiten. Es wurden in den Legierungen in der Nähe des ternären Eutektikums mehrmals und mit verschiedenen Methoden Umwandlungen im festen Zustand gefunden. Erwähnt seien vor allem zwei neuere Arbeiten, deren eine sich auf Roses Metall mit 27,545% Pb, 48,902% Bi und 23,553% Sn bezieht (181). Aus der Schmelze kristallisiert danach die sog. σ -Modifikation. Sie geht beim Abkühlen bei 60° in α über. Dieses wandelt sich beim Erwärmen oberhalb 76° in β um. Die Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden, wobei in einem beschränkten Temperaturgebiet Überhitzung und Unterkühlung möglich ist. Der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ erfolgt unter Volumenverminderung

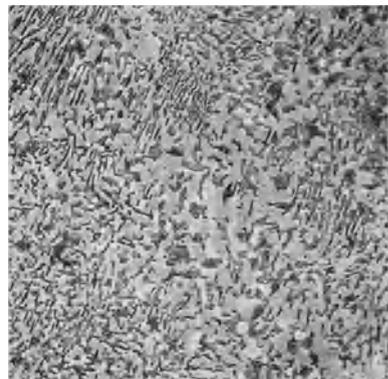


Abb. 140. 52% Bi, 16% Sn. Dunkel: β -Phase Blei-Wismut oder Bleimischkristall. Weiß: Zinn. Hellgrau: Wismut. Ternär eutektische Legierung. 500:1.

von 0,61 % und Widerstandszunahme. Die Volumenänderung war bereits vor über 100 Jahren beobachtet worden (161). Im Gegensatz zu der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung konnte σ nur durch neues Schmelzen erhalten werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß dem Auftreten von „ σ “ mangelnde Gleichgewichtseinstellung beim Erstarren zugrunde liegt oder daß bei einer bestimmten Unterkühlung, ähnlich wie im System Blei-Zinn geschildert, plötzlich Entmischung einer übersättigten festen Lösung stattfindet.

Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung wurde in einer weiteren umfangreichen Arbeit an 43 verschiedenen Legierungen dilatometrisch untersucht (318) und das obige Ergebnis bestätigt. Die Natur der Umwandlung wurde dagegen nicht befriedigend gedeutet.

Über die Brinellhärte der ternären Legierungen im Gußzustand und nach 15tägigem Anlassen bei 80° liegt eine ausgedehnte Arbeit vor (98). Es sei aus dem Ergebnis herausgegriffen, daß bei allen Legierungen, vielleicht außer der ternär eutektischen, durch die Wärmebehandlung die Härte vermindert wurde. Dies beruht auf Entmischung der im Gußzustand übersättigten festen Lösungen, vielleicht auch auf dem Körnigwerden streifiger Eutektika. Von den gegossenen Legierungen war die ternär eutektische durch ein Härteminimum ausgezeichnet. Die Legierungen sind als leichtflüssige Legierungen und Lote von Bedeutung.

23. Blei-Zinn-Zinn.

Die Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde bei 650° und bei 800° abgegrenzt, indem nach rascher Abkühlung der Legierungen von diesen Temperaturen die Schichtenbildung untersucht wurde (640). Da nicht sicher ist, ob die Ergebnisse tatsächlich den angegebenen Temperaturen und nicht

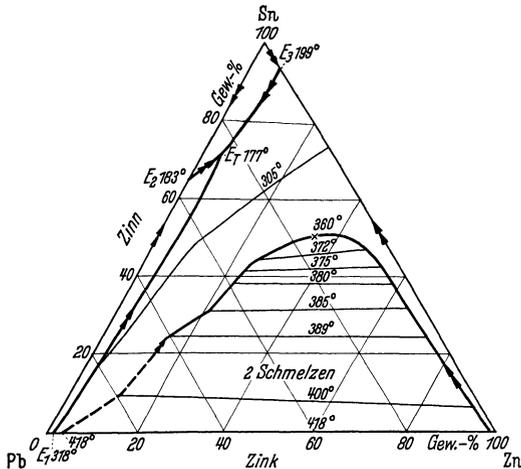


Abb. 141. Blei-Zinn-Zinn.
Nach Levi-Malvano und Ceccarelli.

vielmehr den Erstarrungstemperaturen entsprechen, wird von einer Wiedergabe abgesehen, zumal im großen und ganzen Übereinstimmung mit der folgenden Arbeit besteht. In dieser (382) wurde das Dreistoffsystem vorwiegend mit Hilfe der thermischen Analyse bestimmt. Die Grenzkurve der Mischungslücke ergab sich einwandfrei entsprechend Abb. 141. Da die Kurve in der Bleiecke bei einem zu hohen Zink-

gehalt in das Randsystem Blei-Zink einmündet, ist sie hier punktiert gezeichnet. Die Mischungslücke fällt nur in das Kristallisationsfeld von Zink, sodaß der Aufbau des Dreistoffsystems einfach ist. Die von den drei Randsystemen ausgehenden binär eutektischen Rinnen vereinigen sich im ternären Eutektikum E_T bei 24% Pb, 71% Sn, 5% Zn und 177°. In einer dem Verfasser nicht zugänglichen Arbeit wurde die Mischungslücke bei 520° bestimmt (433).

24. Schlußbemerkung.

Außer den dargestellten Dreistoffsystemen sind noch einige andere mehr oder weniger vollständig bestimmt worden. Sie besitzen entweder überwiegend wissenschaftliches Interesse: Blei-Kadmium-Magnesium (324), oder sind mehr für das Verständnis metallurgischer Verfahren von Wichtigkeit als für das der Bleilegierungen Blei-Kupfer-Schwefel (233a), oder sind, wie die Systeme mit Blei-Kupfer und einer weiteren Komponente, auf die Entwicklung der Blei-Bronzen abgestimmt, in denen Blei nicht mehr Grundmetall, sondern nur noch Legierungselement ist (S. 39). Es soll daher mit diesem Hinweis sein Bewenden haben.

Auch von den dargestellten Dreistoffsystemen stellt nur ein kleiner Teil technisch wichtige Legierungen dar. Die meisten Systeme aber sind dadurch von Bedeutung, daß sie Kombinationen von Elementen enthalten, die als beabsichtigte oder unbeabsichtigte Beimengungen in technischen Legierungen auftreten können. Die ternären Systeme können für die Rolle, die die betreffenden Kombinationen in den Mehrstofflegierungen spielen, mangels genauer Kenntnis der Mehrstoffsysteme einen Hinweis geben.

Auf einen Abschnitt über Vierstoffsysteme wurde verzichtet, da zu wenig systematische Untersuchungen vorliegen. Das einzige, sorgfältig untersuchte Vierstoffsystem Blei-Kadmium-Wismut-Zinn wurde im Abschnitt „Leichtflüssige Legierungen“ erwähnt. Hinweise auf das Vorhandensein eines quaternären Eutektikums finden sich ferner für Blei-Kadmium-Zink-Zinn (137,0°), Blei-Wismut-Zink-Zinn (93,5°), Blei-Kadmium-Wismut-Zink (90,9°). Der Zinkgehalt in den quaternären Eutektiken ist nur gering, die Erstarrungstemperatur liegt daher nur um einige Grade unter der der ternären Eutektiken ohne Zink (323).

IV. Besondere Eigenschaften des Bleies und seiner Legierungen.

1. Reckung und Rekristallisation.

a) **Vorbemerkung.** Unter Reckung wird, wie üblich, eine Verformung beliebiger Art, etwa durch Zug oder Druck, verstanden, unter Rekristallisation die als Folge der Reckung durch eine Temperaturerhöhung

ausgelöste Kornneubildung (Bearbeitungsrekristallisation). Die hierzu notwendige Anlaßtemperatur liegt um so tiefer je höher der Reckgrad ist, sie kann bei Blei, wie die weiteren Ausführungen zeigen, bis auf Zimmertemperatur und darunter sinken. Die Größe des Rekristallisationskornes steigt bei den üblichen Anlaßzeiten mit zunehmender Anlaßtemperatur. Sie nimmt insbesondere in einem bestimmten Temperaturbereich fast sprunghaft zu. Dieses Kristallwachstum tritt auch ein, wenn das bei tiefer Temperatur feinkörnig rekristallisierte Metall auf eine

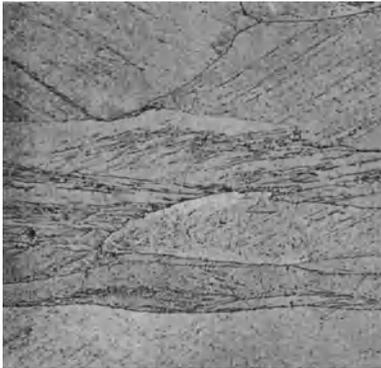


Abb. 142. 2% Sb. Nach Homogenisieren und Abschrecken um 50% gewalzt. Aufnahme sofort. Reckgefüge mit Gleitlinien. 160:1.

höhere Temperatur gebracht wird (Oberflächenrekristallisation). Die Grobkornbildung ist besonders ausgeprägt, wenn das bei tieferer Temperatur rekristallisierte Metall vor der letzten Wärmebehandlung noch eine kleine Reckung erfährt (410a). Die Oberflächenrekristallisation kann in diesem Fall bei Blei ohne weiteres Anlassen schon durch das Lagern eintreten.

b) Kristallographische Vorgänge beim Recken von Blei. Texturen.

Der Fließvorgang beim Recken von Blei beruht unter normalen Umständen zum kleinen Teil auf der amorphen Plastizität (S. 121), über-

wiegend auf dem kristallographischen Gleiten, bietet also gegenüber anderen Metallen nichts Besonderes. Gleitlinien in verformtem Blei wurden z. B. bei schwachem Biegen von auf Glasplatten gegossenen Schichten oberflächlich sichtbar gemacht (614). Sie erscheinen auch in geätzten Schliffen von stärker verformten, rekristallisationsbeständigen Proben und sind dann, wie üblich, gekrümmt (Biegegleitung) (Abb. 142).

Neuerdings gelang es, in verpreßten Drähten und gewalzten Folien ausgehärteter Bleilegierungen, die rekristallisationsbeständig waren, Texturen nachzuweisen, die den bei Metallen mit flächenzentrierter Struktur bekannten weitgehend entsprechen (291, 292). So wurde in verpreßten Hartbleidrähten Fasertextur mit einer Einstellung der Raumdiagonale und weniger häufig der Kante des Elementarwürfels in die Drahtachse festgestellt. Bei Rekristallisation der Drähte bildete sich eine in gleicher Weise zu beschreibende Rekristallisationstextur aus. In Folien von Hartblei ergab sich die durch die Polfiguren der Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederflächen in Abb. 143 dargestellte Walztextur. Sie ist der entsprechenden Textur von Aluminiumfolien sehr ähnlich (619) und entspricht in erster Näherung der Einstellung einer Würfel- und einer Flächendiagonalen des Elementarwürfels in

die Walzrichtung (Abb. 144). Eine andere, kaum aushärtende Hartbleisorte ergab eine völlig abweichende Walztextur, wie etwa der Vergleich

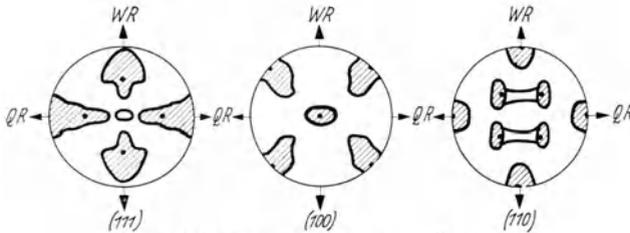


Abb. 143. Polfiguren einer gewalzten Hartbleifolie.

der beiden Röntgenaufnahmen der Abb. 145 zeigt. Die zweite Walztextur, die nach kurzer Zeit in eine ähnliche Rekristallisationstextur überging, dürfte vielleicht der sog. Würfellage entsprechen, die sich aus Abb. 144 durch Drehung des Würfels um die Foliennormale um 45° ergibt. Die Walztexturen anderer Bleilegierungen scheinen Kombinationen der beiden beschriebenen Orientierungsgesetze zu sein. Eine in Australien durchgeführte Bestimmung der Textur von Blei-Kalzium-Folien scheint unvollständig zu sein, da offenbar keine Aufnahmen mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung gemacht wurden (285).

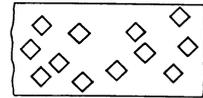
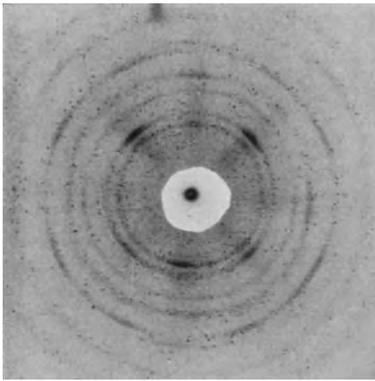
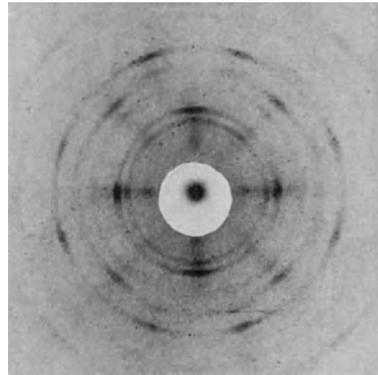


Abb. 144. Ideallage der Kristallite in einer frisch gewalzten Hartbleifolie.



a



b

Abb. 145 a u. b. Debye-Scherrer-Laue-Aufnahmen von Hartbleifolien mit Molybdän-Strahlung. a arsenhaltiges, stark ausgehärtetes Hartblei; b arsenfreies, schwach ausgehärtetes Hartblei (S. 23).

c) **Änderung der Eigenschaften beim Recken und Wiederkehr beim Lagern und Anlassen.** Die Verfestigung von Blei durch Stauchen wurde in einer französischen Arbeit im Temperaturgebiet von -75° bis 50° C untersucht (432). Der Stauchgrad betrug 25% und 50%. Verfestigung, nachzuweisen durch Härtemessungen, trat auch noch bei der höchsten

angewandten Temperatur ein. Doch verschwand sie hier nach 5 bzw. 10 min in den schwach bzw. stark gestauchten Proben. Bei Raumtemperatur benötigte die Erweichung 25 bzw. 64 Stunden, bei -20° war sie nach 96 Stunden noch unvollständig, bei -40° und darunter unterblieb sie ganz. Unter der Voraussetzung, daß die Erweichung nur auf Rekristallisation beruht¹, wurde bei teilweiser Zugrundelegung der dargestellten Ergebnisse für die untere Rekristallisationsgrenze von Blei die in Abb. 146 wiedergegebene Kurve aufgestellt (390). Ähnliche Versuche wurden an reinem Blei (99,99%) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Stauchgrade betragen 10 bis 60%, für die verschiedenen Reckgrade wurden Kurven der Zeitabhängigkeit der Entfestigung aufgestellt (447). Die Erweichung ging weit schneller vonstatten als in den vorher beschriebenen Versuchen, z. B. bei 25% Stauchung in einigen Minuten. Dies dürfte vor allem eine Folge der größeren Reinheit des untersuchten Bleies sein (vgl. unten).

Die Zeitdauer der Rekristallisation bei Raumtemperatur nach verschieden starker Verformung wurde kürzlich in origineller Weise bestimmt, indem als Ende der Rekristallisation der Zeitpunkt der wiederkehrenden Empfindlichkeit gegen kritische Verformung angesehen wurde. Die Prüfung erfolgte, indem die Probe in dem betrachteten Zeitpunkt örtlich schwach verformt und sofort geglüht wurde. Trat Grobkorn auf, so zeigte dies, daß die Rekristallisation in dem betreffenden Zeitpunkt abgeschlossen war (vgl. oben). In dieser Weise wurden Kurven an reinstem Blei (99,999%) und 5 weiteren Bleisorten aufgenommen. Durchweg zeigte sich mit zunehmendem Reckgrad wachsende Rekristallisationsgeschwindigkeit, im Gegensatz zu obiger Arbeit (48, vgl. 432).

Verfestigung und Erweichung wurden auch an tordierten Drähten durch Aufnahme von Torsionskurven mit zwischengeschalteten Entlastungspausen (396) und durch elektrische Widerstandsmessungen (579) nachgewiesen.

Die Verfestigung von Blei kommt ferner im Zerreißversuch durch das Ansteigen der Last-Dehnungskurve zum Ausdruck. Die bei Raumtemperatur gleichzeitig vor sich gehende Entfestigung hat einen starken Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit und Dehnung zur Folge (S. 109). Besonders anschaulich waren unterbrochene Zerreißversuche (110), wobei fortlaufend nach Erreichung einer Dehnung von z. B. 15% eine Ruhepause von z. B. 12 min eingeschaltet wurde. Es wurden so Bruchdehnungen von über 300% erzielt. Ruhepausen von weniger als 4 min Dauer hatten wenig Einfluß, durch Verlängerung der Ruhezeit über 12 min wurde die Dehnung nicht weiter gesteigert.

d) Die Rekristallisationsschwelle. Rekristallisationsverzögernde Beimengungen. Das sog. Altern von Blei. Wenn man die im vorigen Abschnitt

¹ Wenn man also von der der Rekristallisation voraufgehenden Kristallerholung absieht.

beschriebene Entfestigung nach Verformung auf Rekristallisation zurückführt, kann man auf dieser Grundlage die untere Rekristallisationsgrenze in Abhängigkeit des Reckgrades ermitteln, wie in Abb. 146 dargestellt. Eine solche Kurve gilt streng nur für eine bestimmte Bleisorte und eine bestimmte Korngröße. Durch Erhöhung des Reinheitsgrades wird der Beginn der Rekristallisation nach tieferen Temperaturen bzw. kleineren Reckgraden verschoben. So rekristallisierte reinstes, um 2,5% gerecktes En-Elektrolytblei der Universität Melbourne (S. 6) nach mikroskopischer Beobachtung bei 35° C innerhalb 5 bis 10 min, aber auch bei 12° C, also weit unterhalb der in Abb. 146 dargestellten Rekristallisationskurve, innerhalb 45 bis 120 min nach dem Walzen (501). Bei einem Walzgrad von 5% war die Rekristallisation nach 5 min vollständig. Durch einen Antimon Gehalt von 0,05% wurde das Ende der Rekristallisation auf 21 Tage verschoben. Wurde diese Legierung homogenisiert, so war die Verzögerung gegenüber Reinblei wesentlich geringer. Eine Abnahme der Korngröße wirkt sich auch bei Blei ähnlich wie eine Zunahme des Reckgrades auf den Beginn der Rekristallisation aus (331).

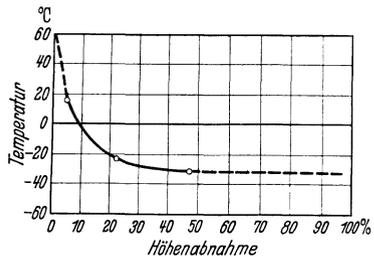


Abb. 146. Untere Rekristallisationsgrenze von Blei. Nach Loofs-Rassow.

In einer vergleichenden Untersuchung wurde der Einfluß einer großen Zahl von Legierungselementen, meist in der Konzentration von 0,1%, auf die Erweichungstemperatur von mit 61% Dickenabnahme gewalzten Legierungen geprüft (327). Es ist anzunehmen, daß die Erweichungs- und Rekristallisationstemperaturen hierbei ungefähr zusammenfallen. Eine Erhöhung der Erweichungstemperatur gegenüber Reinblei wurde bei Zusätzen festgestellt, die mit Blei intermetallische Verbindungen von sprödem Charakter bilden, also Platin, Palladium, Selen, Gold, Barium, Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Kalzium, Tellur. Die Wirkung der Beimengungen war im allgemeinen um so ausgeprägter, je höher die intermediäre Phase schmilzt. Beimengungen von Zink, Quecksilber, Thallium, Zinn, Antimon, Wismut, die mit Blei keine intermediäre Phase bzw. im letzten Fall eine solche mit plastischen Eigenschaften bilden, erhöhten die Rekristallisationstemperatur nicht. Die Wirkung der zuerst genannten Legierungselemente wurde durch Gehalte oberhalb der Löslichkeitsgrenze nicht mehr gesteigert.

Wenn auch die gefundene Gesetzmäßigkeit in großen Zügen zutrifft, so sind doch einige Einschränkungen zu machen. So verzögert das nicht in die Untersuchung einbezogene Silber, das mit dem Blei keine Verbindung bildet, die Rekristallisation von Blei in besonders ausgeprägter Weise (S. 51 und 105). Ferner wird die Rekristallisation durch



Abb. 147. 160:1.



Abb. 148. 160:1.



Abb. 149. 160:1.

Abb. 147—149. Schliff wie Abb. 142.
Gleiche Schliffstelle nach 1,2 und 12 Tagen.

größere Konzentrationen von Antimon stark gehemmt, so daß gerade an diesen Legierungen der zeitliche Verlauf der Rekristallisation besonders schön gezeigt werden konnte (300). Die Gefügaufnahme der mit einer Dickenabnahme von 50% gewalzten Probe zeigte 2 Stunden nach dem Walzen nur Reckgefüge mit deutlich sichtbaren Gleitlinien. Nach einem Tag beginnt die Rekristallisation vor allem an den Korngrenzen und Gleitlinien. Sie hat nach 12 Tagen fast das ganze Gefüge erfaßt (Abb. 147—149). Es ist bemerkenswert, daß die beiden zuletzt genannten Metalle, die die Rekristallisation von Blei stark verzögern, höhere Schmelzpunkte haben als die weniger wirksamen Zusätze.

Weitere Erkenntnisse ergaben sich durch Einbeziehung der Aushärtung in die Problemstellung. Eine besonders starke Verzögerung der Rekristallisation wurde gefunden, wenn die Legierungen im ausgehärteten Zustand verformt werden (300, 292, 296). Es war so möglich, Folien von ausgehärtetem Blei-Antimon und Blei-Kalzium mit 99,9% Dickenabnahme zu walzen, die tagelang bzw. monatelang rekristallisationsbeständig waren. Da sie für Molybdänstrahlung durchlässig waren, dienten sie zur rönt-

genographischen Ermittlung der Walztextur (vgl. Abb. 143). Ähnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt, war das Verhalten von Blei-Tellur,

Lithium, -Natrium. Sehr rekristallisationsbeständige Folien wurden auch bei Blei-Silber-Legierungen hergestellt, von denen Aushärtbarkeit nicht bekannt ist (Abb. 150). Wurde die Übersättigung der Legierungen durch langsame Abkühlung aufgehoben, so trat beim Walzen sofortige Rekristallisation ein. Das Verhalten ausgehärteter Legierungen ist von praktischer Bedeutung, da durch Rekristallisation nach geringen Verformungen, wie sie z. B. beim Biegen von Rohren auftreten, ein Zusammenbruch des Aushärtungszustandes, verbunden mit Erweichung und Bildung grober Ausscheidungen im Gefüge eintreten würde. Abb. 22 zeigte dies an einer nicht ausgehärteten, stark verformten Legierung.

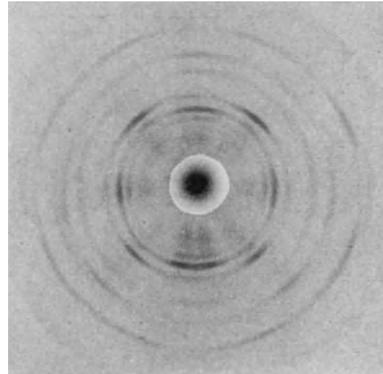


Abb. 150. 1% Ag. Debye-Scherrer-Laue-Aufnahme einer aus einem Gußstück gewalzten Folie.

Als Besonderheit von Blei sei noch bemerkt, daß die beschriebene Verformung ausgehärteter Legierungen zu keiner nennenswerten weiteren Härtesteigerung führt, wie Abb. 151 am Beispiel der Blei-Kalzium-Legierungen zeigt. Es tritt sogar im Gegenteil bei höheren Reckgraden eine beträchtliche Erweichung ein. Sie beruht auf spontaner Kristallerholung und Änderung des Aushärtungszustandes während der Verformung, aber nicht auf Rekristallisation. Dies ergibt sich einmal aus der großen Geschwindigkeit des Vorganges, dann aus der Tatsache, daß die Erweichung nach dem Walzen sofort zum Stillstand kommt, vor allem aber aus der Röntgenuntersuchung der gewalzten Folien.

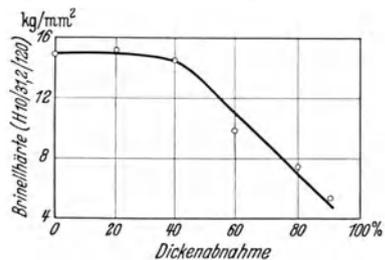


Abb. 151. Härteänderung beim Walzen ausgehärteter Blei-Kalzium-Legierungen.

An gepreßten Stäben von reinem und niedrig legiertem Blei wurde bei mehrmonatigem Lagern eine Abnahme der Festigkeit und Dehnung festgestellt, die als Alterung bezeichnet wurde. Sie wird in der Hauptsache auf Rekristallisation zurückgeführt (87). Diese Annahme hat viel Wahrscheinlichkeit für sich, da Drähte, vor allem, wenn sie bei niedriger Temperatur gepreßt werden, sehr feinkörnig sind und unter Umständen durch geringfügige, nachträgliche Verformung Rekristallisation bzw. Grobkornbildung eintritt (331). Für die angeführte Auffassung spricht die Tatsache, daß 24stündiges Anlassen bei 100° die gleichen Festigkeitswerte ergab wie 340tägiges Lagern bei Raumtemperatur, und daß

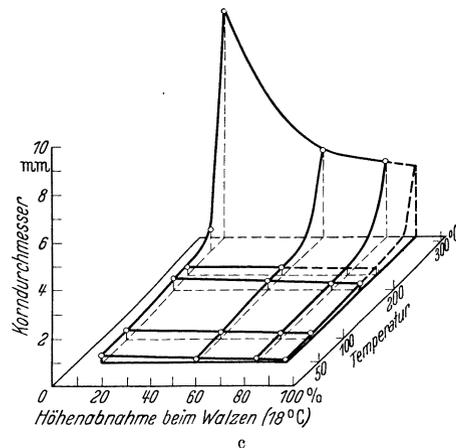
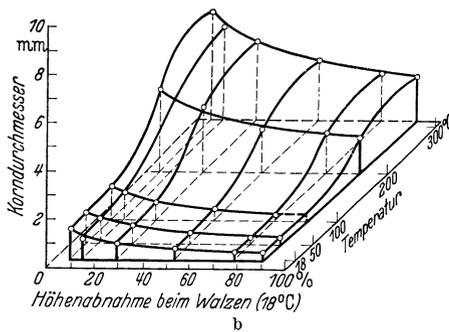
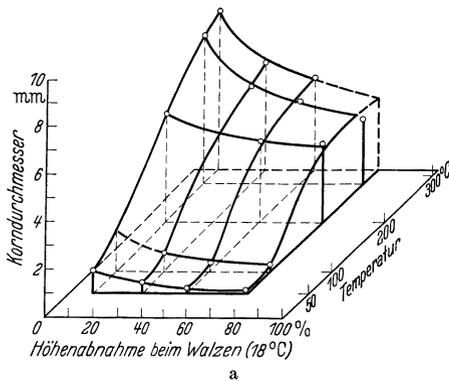


Abb. 152 a—c. Rekristallisationsschaubilder verschiedener Bleisorten. a Elektrolytblei; b Parkes-Blei; c Pattinson-Blei. Nach Loofs-Rassow.

zunehmend bei weiterem Lagern nur noch geringfügige Änderungen der mechanischen Werte eintraten. Neben der Rekristallisation wurde auch schwache zwischenkristalline Korrosion in Betracht gezogen, da die Alterung — offenbar vor allem bei Reinblei — durch Überziehen mit Asphalt verlangsamt wurde. Grundsätzlich ist bei übersättigten Mischkristallen als weitere Ursache der Abnahme von σ_B , aber nicht von δ , eine Entmischung beim Lagern in Betracht zu ziehen, wie sie auf S. 143 beschrieben wird. Die Ursache des Alterns sollte demnach einzeln von Legierung zu Legierung nachgeprüft werden. Die untersuchten Legierungsbestandteile verhielten sich bezüglich ihrer Wirkung auf die Alterung verschieden. Kalzium, Quecksilber, Tellur, Antimon, Kadmium, Silber, Zinn bei Gehalten von über 1% wirkten in abnehmendem Maße entsprechend der angegebenen Reihenfolge verbessernd. Ohne merklichen Einfluß war Wismut. Wenig günstig waren Zusätze von Kupfer, Selen, Lithium, Eisen und Natrium. Besonders ungünstig verhielt sich eine Beimengung von Magnesium, da sie interkristalline Korrosion hervorrief.

e) Zeitlicher Verlauf des Kornwachstums. Rekristallisationsschaubilder, Grobkornbildung. Der zeitliche Ablauf der Rekristallisation wurde bei einem Walzgrad von 82% durch Messung des isothermen Kornwachstums bei drei verschiedenen Temperaturen verfolgt (575).

Bei Aufstellung der Rekrystallisationsschaubilder von Blei werden die Proben im allgemeinen bei Raumtemperatur verformt und anschließend möglichst schnell auf die gewünschte Anlaßtemperatur gebracht. Die Rekrystallisation bei Raumtemperatur läßt sich hierbei nicht immer ganz vermeiden. Die Korngröße nach dem Glühen wird jedoch dadurch nicht beeinflußt, wie sich durch Walzen bei -70° ergab (390). Auch längeres Lagern zwischen Walzen und Glühen war, außer bei sehr niedrigen Reckgraden, ohne Einfluß auf die Form des Rekrystallisationsschaubildes. Vollständige Rekrystallisationsschaubilder wurden für reinstes Blei sowie technisches Blei (99,9%) mit Beimengungen von Kupfer, Eisen, Antimon, Arsen, Zink und Silber (191), ferner für Elektrolytblei (NA), Parkes-Blei und Pattinson-Blei (390) aufgestellt. Die Rekrystallisationsschaubilder der drei zuletzt genannten Bleisorten sind in Abb. 152 dargestellt. Bei ihrer Bestimmung wurde vom Gußkorn an Stelle eines gleichmäßigen Rekrystallisationskornes ausgegangen. Als bemerkenswertes Ergebnis sei verzeichnet, daß Pattinson-Blei bei 200° noch kein Kornwachstum aufweist. Dies beruht auf der Umhüllung der Kristallite durch Kupferhäute, die das Wachstum verhindern (577). Das Kornwachstum setzt jedoch bei höheren Temperaturen ein, sodaß bei der Glühtemperatur von 310° die Unterschiede zwischen den drei Bleisorten verschwinden.

Vollständige Untersuchungen in der Art der angeführten liegen bei anderen Bleilegierungen nicht vor. Es sind aber im Schrifttum viele Beobachtungen verstreut, die den Einfluß von Beimengungen auf die Größe des Rekrystallisationskornes betreffen. Sie sind vor allem mit Rücksicht auf die Frage der Grobkornbildung wichtig. Hierbei ist noch zu unterscheiden zwischen einer solchen bei Raumtemperatur als Folge geringer Verformung und einer bei hoher Temperatur eingetretenen.

In einer nicht wiedergegebenen Zahlentafel wurden Angaben aus drei verschiedenen Laboratorien über die Korngröße von Blei und Bleilegierungen nach dem Walzen (Walzgrad 50 und 60%) sowie nach dem Anlassen auf 160 bis 200° , zum Teil auch über das Gußkorn zusammengestellt (390, 366, 327, 328). Das letzte ist, von einigen Ausnahmen (Kalium) abgesehen, überall mehr oder weniger grob, da der Gehalt an Legierungsbestandteilen nur mäßig war (327).

Auch die Korngrößen der gewalzten und bei Raumtemperatur rekrystallisierten Legierungen einschließlich Blei selbst zeigten wenig Besonderheiten. Der Korndurchmesser von 0,1 bis 0,2 mm wurde nur bei Blei-Kalzium und -Lithium wesentlich unter-, bei Blei-Gold überschritten. Dagegen traten beim Anlassen auf 160 bis 200° größere Unterschiede der Korndurchmesser auf, die durch eine spezifische Wirkung der verschiedenen Legierungselemente zu erklären sind. Ein Korndurchmesser von wesentlich über 1 mm war offenbar bei den reinsten Bleisorten vorhanden, während er sich bei vielen technischen Bleisorten um 1 mm herum

bewegte. Die Korngröße wird durch Legierungselemente, die in Blei in feste Lösung gehen, wie Wismut, wenige Zehntel Prozent Antimon, vermutlich auch geringe Gehalte an Zinn, Kadmium sowie durch Thallium nur wenig beeinflusst. Es ist auch die Auffassung vertreten worden, daß durch solche gelösten Legierungselemente das Korn noch vergrößert wird (627). Für Wismut scheint dies in der Tat nach den Angaben von zwei Beobachtern zuzutreffen (627, 223).

Beimengungen, die nicht oder nur teilweise in Lösung gehen, verfeinern das Korn, sodaß auch nach dem Glühen der Durchmesser beträchtlich unter 1 mm liegt. Von den technisch wichtigen Beimengungen seien vor allem erwähnt wenige Hundertstel Prozent Kupfer, Nickel und Tellur, ferner Kalzium. Auch Antimon und Zinn verfeinern das Korn, wenn sie in größeren Mengen zugegeben werden. Umgekehrt sind Kupfer, Nickel, Tellur wirkungslos, wenn ihre Konzentration innerhalb der sehr niedrigen Löslichkeitsgrenze bei der Glühtemperatur liegt.

Da Grobkorn die mechanischen Eigenschaften, z. B. die Kerbschlagzähigkeit, Biegefähigkeit, vielleicht auch die Dauer- (Wechsel-) Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit ungünstig beeinflusst, kommt den angeführten Beobachtungen praktische Bedeutung zu.

Bei Weichblei tritt Grobkorn auch bei Raumtemperatur auf, wobei sich die Ursache infolge unkontrollierbarer Einflüsse oft nicht bestimmen läßt. Doch dürfte wohl immer kritische Reckung zugrunde liegen, wie sich z. B. aus dem Verhalten schwach gebogener Bleche ergibt (331). Als anfällig gegen Grobkornbildung dieser Art wird vor allem gewalztes, sehr feinkörniges Bleiblech angesehen. Da bei mittlerer Korngröße die Gefahr nicht bestehen soll, wird empfohlen, eine solche bei der technischen Verarbeitung durch Pressen und Walzen anzustreben.

2. Mechanische Eigenschaften (im Kurzversuch).

a) **Physikalische Konstanten.** Im Schrifttum finden sich Werte für den E -Modul von Blei bei Raumtemperatur zwischen 1493 (511) und 2040 (354) kg/mm^2 (263). Als wahrscheinlichster Wert für den quasi-isotropen Werkstoff kann 1750 kg/mm^2 angenommen werden. Die Messungen an Einkristallen müssen noch vervollständigt werden (207). Die Angaben für den Torsions- bzw. Schubmodul schwanken zwischen 550 (511) bzw. 570¹ und 724 (348) bzw. 780 (353) kg/mm^2 . Die Poissonsche Konstante wurde zu 0,43 (511) bis 0,45¹ gefunden. Untersuchungen über die elastische Nachwirkung wurden vor allem an tordierten Drähten durchgeführt (569, vgl. 106). E - und G -Modul wurden von Raumtemperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes gemessen (354, 348, 353), wobei sich für beide eine sehr starke Temperaturabhängigkeit ergab. Dies ist nach dem Ergebnis einer vergleichenden Untersuchung

¹ Z. Metallkde Bd. 12 (1920) S. 179.

kennzeichnend für Metalle, die sich in der Nähe des Schmelzpunktes befinden (511). Der Gleitmodul nimmt prozentual mit steigender Temperatur etwas stärker ab als der Elastizitätsmodul, sodaß sich das Verhältnis E/G und die Poissonsche Konstante μ ihrem oberen Grenzwert $3/1$ bzw. $0,5$ nähern (511). Der hohe Wert von μ bei Raumtemperatur im Vergleich zu anderen Metallen ist somit ebenfalls ein Ausdruck dafür, daß Blei sich schon bei Zimmerwärme in hoher Temperatur befindet.

Das Dämpfungsverhältnis für Torsionsschwingungen bei verschiedenen Temperaturen wurde in 2 Arbeiten mit einem etwas abweichenden Ergebnis gemessen (348, 353).

Die Kompressibilität κ von Blei wird mit $2,0^1$ bis $2,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{kg}}$ (375) verzeichnet.

b) Meßwerte aus dem Zugversuch. Angaben der Elastizitäts- oder Streckgrenze von Blei, also derjenigen Spannung, die im Kurzversuch eine bleibende Dehnung um einen festgelegten geringen Betrag hervorruft, haben nur bedingten Wert, da sie sehr stark von der Versuchsgeschwindigkeit abhängen. Infolge der Fähigkeit von Blei zu kriechen, werden bleibende Dehnungen, von unter Umständen beträchtlichem Ausmaß, bei Spannungen eintreten, die weit unterhalb der im Kurzversuch bestimmten Elastizitätsgrenze liegen, wenn man nur die Spannung genügend lange einwirken läßt. Die folgenden wenigen Angaben sind dementsprechend zu werten.

Als $\sigma_{0,5}$ -Grenze wurden für ein nicht entsilbertes (sog. chemisches) und entsilbertes Blei von Southeastern Missouri, sowie für reinstes Blei die Werte $1,16$ bzw. $0,605$ bzw. $0,50 \text{ kg/mm}^2$ angegeben (263). Genauer dürfte eine mikroskopische Bestimmung der Quetschgrenze sein, die ja bei kubisch kristallisierenden Metallen gleich der Streckgrenze ist. Sie wurde bei Blei Kahlbaum als die Spannung, bei der in einem Schliff die Kristallite aus der polierten Oberfläche heraustreten, zu $0,25 \text{ kg/mm}^2 \pm 8\%$ bestimmt (174). Mit der Interferenzmethode wurde die Proportionalitätsgrenze im spannungsfreien Werkstoff bei 9 kg/cm^2 gefunden. Im verformten Metall traten Abweichungen vom Hooke'schen Gesetz auf (106). Eine natürliche Streckgrenze, in der Art wie bei Kohlenstoffstahl, wird in Zerreißdiagrammen von Blei und niedrig legiertem Blei nicht beobachtet.

Auch die Zugfestigkeit und Dehnung sind sehr stark und im entgegengesetzten Sinne von der Dehngeschwindigkeit abhängig. Für die Zugfestigkeit ist die Abhängigkeit einer Arbeit der Bleiforschungsstelle zu entnehmen (Abb. 153). Die Abnahme von σ_B mit abnehmender Zerreißgeschwindigkeit erklärt sich durch die der Verfestigung entgegenwirkende, zeitabhängige Entfestigung. Bei längerer Versuchsdauer geht der Zer-

¹ Z. Metallkde Bd. 12 (1920) S. 179.

reiversuch stetig in den Dauerstandversuch über, wobei die Werte von σ_B auf den um ein Mehrfaches niedrigeren Wert der Dauerstandfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit absinken. Es wäre somit wünschenswert,

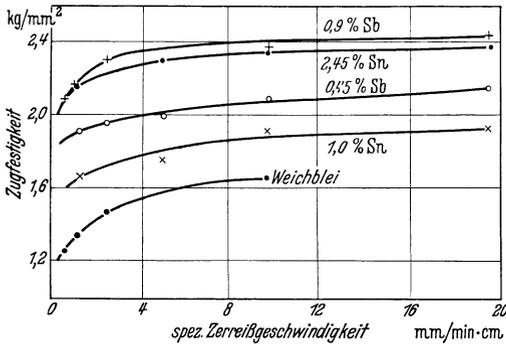


Abb. 153. Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit von Blei und Bleilegerungen. Nach Erdmann-Jesnitzner und Hanemann (160).

für Zerreißversuche von Blei und Bleilegerungen eine bestimmte Versuchsgeschwindigkeit vorzuschreiben, wie dies kürzlich für Zink geschah (624). Glücklicherweise macht sich der Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit erst bei sehr geringen Geschwindigkeiten, mit denen man praktisch bei Zerreiversuchen nicht arbeitet, stark bemerkbar, sodaß Angaben von Zugfestigkeiten bei unbekannter Zerreißgeschwindigkeit zwar ungenau, aber doch nicht wertlos sind (548).

Als weitere Fehlerquelle bei Zerreiversuchen ist die starke Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften zu erwähnen, wie folgende Zusammenstellung für Weichblei zeigt (87):

Temperatur in °C	20	82	150	195	235
σ_B in kg/mm² . . .	1,35	0,80	0,50	0,40	0,20
δ in %	31	24	33	20	20

Der Einfluß tiefer Temperaturen ist geringer. Die Zugfestigkeit ist bei -183° ungefähr doppelt so groß wie bei 20° , die Dehnung nimmt bei sinkenden Temperaturen eher zu als ab (473). Der Einfluß der Korngröße auf die Festigkeitseigenschaften wurde ähnlich gefunden wie bei anderen Metallen (Abb. 154). Die Versuche bedürfen einer Ergänzung zu kleineren Korngrößen hin. Der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit sollte berücksichtigt werden (vgl. Abb. 158).

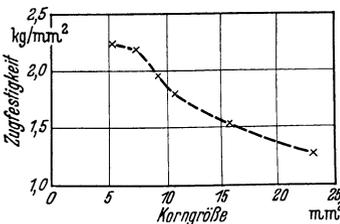


Abb. 154. Korngröße und Zugfestigkeit von Blei. Nach Garre und Müller (192).

Eine Auswertung der Angaben der Bruchdehnung im Schrifttum ist sehr unbefriedigend, da meist nicht angegeben ist, ob es sich um Flach- oder Rundstäbe handelt und ob im letzten Falle δ_5 oder δ_{10} gemessen wurde. Für Weichblei wurden dem Schrifttum 35 Werte von vier verschiedenen Verfassern (263, 87, 192, Abb. 155) entnommen. Sie bewegen sich zwischen 21 und 73%, die zugehörigen Zugfestigkeiten zwischen 1,12

und $2,22 \text{ kg/mm}^2$. Der weite Streubereich erklärt sich durch die oben geschilderten Einflüsse, denen sich die Wirkung der unterschiedlichen Beimengungen überlagert. Die Festigkeitswerte ändern sich außerdem unter Umständen noch durch das Lagern (S. 105). Die Einschnürung beträgt bei Weichblei in der Regel 100%, d. h. die Bruchstelle ist eine Spitze bzw. eine Schneide (503). Dies ist ein besonders guter Ausdruck des starken Formänderungsvermögens von Blei. Nur im Dauerstandversuch werden bei grobkörnigem Weichblei unter Umständen geringere Einschnürungen und interkristalliner Bruch beobachtet.

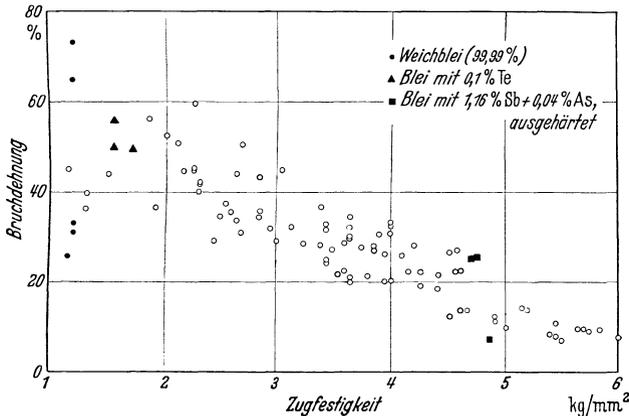


Abb. 155. Zusammenhang zwischen Festigkeit und Dehnung bei Blei und verschiedenen, nicht bezeichneten Bleilegierungen. Nach v. Hanfstengel, unveröffentlichte Messungen.

Zwecks Untersuchung der bei Legierungen ganz allgemein gültigen Regel, daß durch Erhöhung der Konzentration des Legierungselementes zwar die Festigkeit erhöht, aber Dehnung und Einschnürung vermindert werden, wurden für Weichblei und eine größere Zahl beliebiger Legierungen σ_B und δ bestimmt. Die Proben lagen in Form gepreßter Bänder mit dem Querschnitt $2 \cdot 10 \text{ mm}$ vor, sie wurden teilweise wärmebehandelt. Es ergab sich der in Abb. 155 dargestellte Bereich zusammengehöriger Werte von σ_B und δ (auf $l_0 = 50 \text{ mm}$ bezogen). Man wird nun solche Legierungen und Vorbehandlungen bevorzugen, denen Wertepaare an der oberen Grenze des Bereiches entsprechen. Als Anwendungsbeispiele sind Blei-Tellur mit guter Dehnungslage, Weichblei und Hartblei ($1,1\% \text{ Sb} + 0,04\% \text{ As}$) mit unterschiedlicher Vorbehandlung in dem Schaubild besonders bezeichnet. Das Hartblei mit hoher Dehnung wurde bei 240° verpreßt und sofort in Wasser abgeschreckt, das mit niedriger Dehnung wurde 16 Stunden bei 250° geglüht, wodurch Homogenisierung und Grobkornbildung erfolgte, und abgeschreckt. Die Unterschiede der Weichbleiprobe sind durch ähnliche Vorbehandlungen bedingt.

e) **Analyse des Zugversuches.** Es wurde die Ansicht vertreten (249), daß die Werte der Zugfestigkeit und Dehnung aus dem Zerreißversuch

zur Kennzeichnung verschiedener Bleilegerungen nicht ausreichen, daß vielmehr vollständige Zerreidiagramme wiederzugeben seien. Hierzu wurde auf die bekannte Tatsache hingewiesen, daß die Bruchdehnung sich aus der Gleichmaßdehnung und einem von der Einschnrdehnung her rührenden Dehnungsbetrag zusammensetzt. Beide Anteile können aus dem Zerreidiagramm abgeschätzt werden. In Abb. 156 sind Zerreidiagramme von Weichblei und drei nicht genannten Bleilegerungen aus der erwähnten Arbeit wiedergegeben. Legierung 2 zeichnet sich entsprechend der Lage des Lastmaximums durch geringe Gleichmaßdehnung und hohe Einschnrdehnung aus, während bei Legierung 3

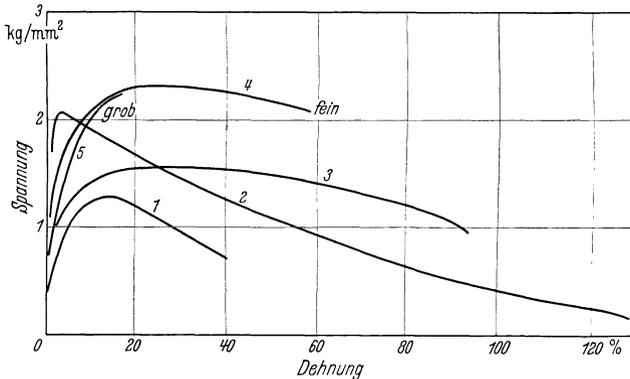


Abb. 156. Typen von Zerreidiagrammen einiger Bleilegerungen.
1 Weichblei. Sonstige Bezeichnung der Kurven s. Text. Nach Haigh und Jones.

(Blei-Tellur) die Gleichmaßdehnung ausgeprägt ist. Legierung 4 zeigt in gleicher Weise Einschnr- und Gleichmaßdehnung, doch besteht die Gefahr des zwischenkristallinen Bruches, der bei der grobkörnigen Probe 5 eingetreten ist. Legierungen mit hoher Gleichmaßdehnung sollen bei Frostgefahr, wie sie z. B. in Wasserleitungsrohren vorkommen kann, günstig sein. Ein hoher Betrag der Einschnrdehnung soll andererseits gute Kerbschlagzähigkeit und damit Sicherheit gegen verformungslosen Bruch bei Stoßbeanspruchung verbürgen.

Die Spannungsverteilung in einem eingeschnürten Stab entspricht dem in Abb. 157 dargestellten Schema. Im Mittelpunkt der Einschnürung treten starke Querspannungen auf, es herrscht hier also ein dreidimensionaler Spannungszustand. Die Längsspannung ist in der Mitte am größten. Dies führt bei manchen Bleilegerungen zu einem Aufreißen von innen aus, wobei beim Aneinanderlegen der gebrochenen Stabhlften diese nur außen sich berühren. Blei in Bandform zeigt oft eine andere Art des Bruches, wobei dieser durch Abscheren erfolgt (249, 359).

Neue Vorstellungen für die Beurteilung der mechanischen Prüfmethoden sind in den „Festigkeits-theoretischen Untersuchungen“ aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem enthalten (371).

Danach steigt z. B. die Gleitfestigkeit im Zerreißversuch stetig an, während die Kohäsionsfestigkeit im Gebiet der Gleichmaßdehnung zunimmt (Kohsionsverfestigung), in dem der Einschnürung abnimmt (Kohsionszerrttung). Wenn die Trennfestigkeit gleich dem Verformungswiderstand wird, erfolgt der Bruch. Eine Übertragung dieser Gesichtspunkte auf Blei dürfte sich auch hier fruchtbar erweisen.

d) Die Härte. Die Härte von Blei in der Skala von Mohs beträgt 1,5, die absolute Härte 10 (375).

α) Brinellhärte. Da man bei Blei unter Umständen mit einer beträchtlichen Korngröße rechnen muß, empfiehlt es sich, für die Bestimmung der Brinellhärte einen Kugeldurchmesser von 10 mm zu verwenden. Die Last soll in

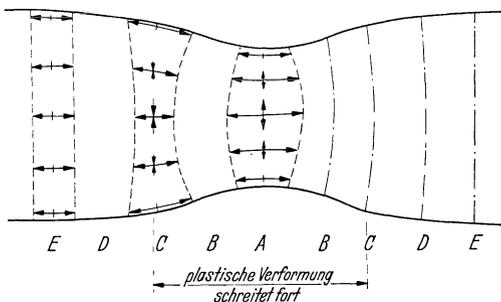


Abb. 157. Spannungsverteilung in einem eingeschnürten Zerreistab. Nach Haigh und Jones.

blicher Weise so gewählt werden, daß der Öffnungswinkel des vom Kugelmittelpunkt durch den Umfang des Eindruckkreises gelegten Kegels 90° nicht überschreitet. Im Schrifttum finden sich viele Härtemessungen, die mit zu hohen Prüflasten durchgeführt wurden. In der Bleiforschungsstelle werden je nach der Härte der Legierungen Prüflasten von 15,6 bzw. 31,2 bzw. 62,5 kg angewandt. Da ein Stillstand des Fließens infolge der Erscheinung des Kriechens sich auch bei längerer Prüfdauer nicht erreichen läßt, sind die Hrtezahlen bei Blei nur relative, für die angewandte Prüfdauer gültige Werte. Die Anwendung einer einheitlichen Prüfdauer wäre daher zu wünschen. Die in der Bleiforschungsstelle übliche Prüfzeit von 2 min könnte mit Rücksicht auf praktische Bedürfnisse kürzer gewählt werden.

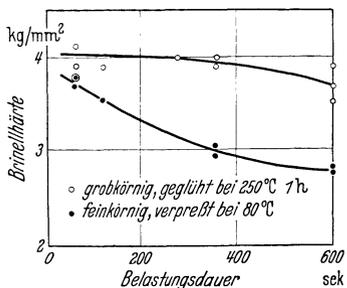


Abb. 158. Hrtekriechkurven von fein- und grobkörnigem Blei (160 a).

Es ist dagegen nicht möglich, etwa ein allgemein gültiges Nomogramm für die Umrechnung von Härtewerten auf eine einheitliche Prüfzeit aufzustellen, da die Abhängigkeit der Härte von der Prüfdauer sich entsprechend den Gesetzen des Kriechens mit der Art der Legierung, der Korngröße usw. ndert (346). Vor allem ist bei feinkörnigem Blei eine stärkere Zeitabhängigkeit vorhanden als bei grobkörnigem (29, 160 a), so daß bei den üblichen Prüfzeiten dieses seltsamerweise härter erscheinen kann als jenes (Abb. 158).

Die Härte (H 10/31, 2/120) von Weichblei kann bei Raumtemperatur mit 2,5 bis 3 Brinelleinheiten angegeben und für 1° Temperaturzunahme ungefähr mit 0,5% des Wertes bei 20° korrigiert werden (300). Ihre Temperaturabhängigkeit wurde von -253° bis 0° (304), ferner von -40° bis 125° C, allerdings mit zu hoher Prüflast, gemessen (319). Bei -183° beträgt die Brinellhärte, ähnlich wie die Zugfestigkeit, das 2,1fache des Wertes bei 20° (473).

β) Zusammenhang zwischen Härte und Zugfestigkeit. Von den zwecks Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Festigkeit und Dehnung geprüften Zerreißstäben beliebiger Bleilegerungen (vgl. Abb. 155)

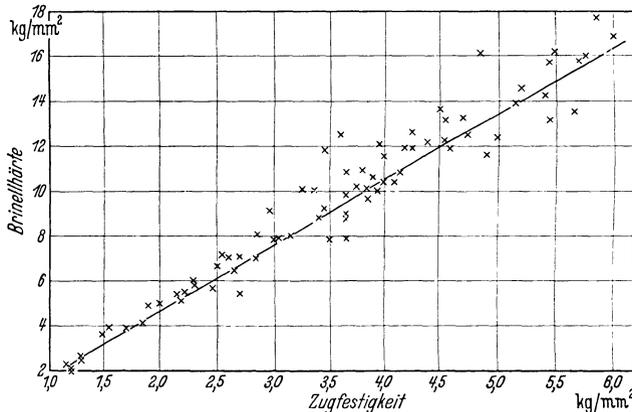


Abb. 159. Zusammenhang zwischen Härte und Zugfestigkeit bei Blei und Bleilegerungen.
Nach K. v. Hanffstengel.

wurde in unveröffentlichten Arbeiten der Bleiforschungsstelle auch die Brinellhärte in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Das Schaubild zusammengehöriger Werte H_B und σ_B (Abb. 159) zeigt einen ungefähr linearen Zusammenhang beider Größen, wobei die entsprechende Gerade nicht durch den Ursprung geht.

γ) Kegeldruckhärte. Die Kegeldruckhärte von Blei Kahlbaum wurde für einen größeren Temperaturbereich und für zwei verschiedene Prüfdauern gemessen. Folgende Zusammenstellung enthält eine Auswahl von Werten (397, vgl. 398).

Zahlentafel 14. Kegeldruckhärte von Blei bei verschiedenen Temperaturen.

	$^\circ$ C	15	45	62	102	115	150	153
Kegeldruckhärte mit Prüfdauer	300 sec . .	3,95	2,68			1,39		1,10
	15 sec . . .	4,98		3,30	2,16		1,44	
	$^\circ$ C	213	214	272	282	323	324	
Kegeldruckhärte mit Prüfdauer	300 sec . .		0,67	0,43			0,27	
	15 sec . . .	1,01			0,54	0,40		

Die Kegeldruckhärte wird auf die Fläche des Eindruckkreises bezogen. Wenn man sie, entsprechend der Brinellhärte, auf die Kegelmantelfläche beziehen wollte, müßten die angegebenen Zahlen durch $\sqrt{2}$ geteilt werden. Die so berechneten Werte würden denen der Brinellhärte näher rücken.

δ) Fallhärte. Die Fallhärte von bei 270° C vorgeglühtem Blei Kahlbaum wurde im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Metalle in einem größeren Temperaturbereich bestimmt (507). Es ergab sich, ähnlich wie bei anderen Metallen, ein linearer Abfall mit der Temperatur. Der Wert der absoluten Fallhärte, der als spezifische Verdrängungsarbeit aufzufassen ist (273), sinkt von 7,44 mmkg/mm³ bei 25° auf 4,24 bei 267°. Bei höheren Temperaturen konnten wegen Reißbildung — als Folge von Grobkornbildung — keine Messungen durchgeführt werden.

e) Druck-, Stauch- und Kerbschlagversuche. Bezüglich der Quetschgrenze von Blei sei auf das beim Zugversuch Gesagte verwiesen. Ein Wert der Druckfestigkeit (σ_{dB}) läßt

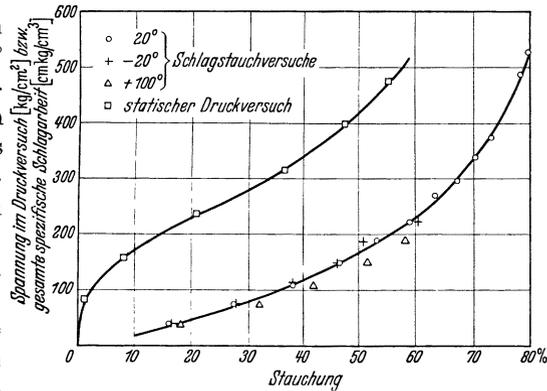


Abb. 160. Diagramme des Druck- und Stauchversuches an Weichblei. Nach Heyn und Bauer. Vgl. auch (338).

sich für Blei nicht angeben, da unter statischem Druck kein Aufreißen erfolgt. Der Fließverlauf wird durch die obere Kurve in Abb. 160 dargestellt, wobei die Spannung auf den Ausgangsquerschnitt bezogen ist. Die Abbildung enthält auch den Verlauf der Stauchung von Blei unter Schlagbeanspruchung bei drei verschiedenen Prüftemperaturen. Die spezifische Schlagarbeit je Schlag betrug 37,4 cm kg/cm³ (279). Die Kurven zeigen für den untersuchten Temperaturbereich von -20° bis 95° nur geringe Unterschiede. Die Abmessungen der Proben für den Druck- und Stauchversuch waren 20 mm Durchmesser, 17,7 mm Höhe. Die Form wich also von dem jetzt üblichen quadratischen Längsschnitt etwas ab.

Kerbschlagversuche an grob- und feinkörnigen Bleiprobe mit den Abmessungen 15 · 15 · 180 mm und 10 mm tiefem Spitzkerb ergaben spröden Bruch (192). Die Kerbschlagzähigkeit war bei den grobkörnigen Proben niedriger als bei den feinkörnigen.

Die Kerbschlagzähigkeit von Handelsblei wurde bei 20°, -183° und -253° C zu >2,3 bzw. >3,7 bzw. >4,4 mkg/cm² bestimmt. Das Bruchaussehen bei den beiden Temperaturextremen war nicht verschieden und entsprach dem Verformungsbruch (473). Somit ist Blei noch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs plastisch.

3. Dauerstand- bzw. Kriechfestigkeit.

a) **Grundlegende Erscheinungen.** Steigert man im Zerreißversuch von Stahl die Last nicht bis zur Bruchlast, sondern nur bis wenig oberhalb der Streckgrenze und läßt die Spannung nun unverändert bestehen, so tritt zu der anfänglichen Dehnung keine weitere hinzu, d. h. man bleibt im Zerreidiagramm bei einem Punkte stehen. Würde man in einer anderen Art der Darstellung auf der Abszisse die Zeit, auf der Ordinate die Dehnung auftragen, so bekäme man, von den ersten

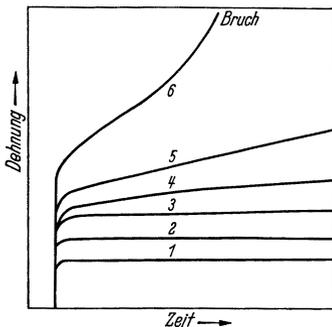


Abb. 161. Schema des Dauerstandversuches bei verschiedenen Lasten. Nach Körber (358).

Sekunden abgesehen, eine Parallele zur Abszisse. Der Grund, daß der Stab nun eine höhere Spannung als im Ausgangszustand ohne weitere Dehnung erträgt, ist die durch die anfängliche Verformung eingetretene Verfestigung. Führt man den gleichen Versuch bei einer höheren Temperatur durch, so wird auch unterhalb der Rekristallisationsschwelle ein Teil der Verfestigung durch Kristallerholung rückgängig gemacht. Der Einfluß der Zeit ist nunmehr ausschlaggebend, sodaß das anfängliche Fließen zum mindesten nicht sofort zum Stillstand kommt. Es treten

Zeit-Dehnungskurven auf, wie sie Abb. 161 für verschiedene Spannungen zeigt (472). Während in den unteren Kurven (1 bis 3) das Fließen noch innerhalb einer gewissen Zeit aufhört, ist dies oberhalb einer bestimmten Spannung, die man als natürliche Dauerstandfestigkeit bezeichnet, nicht mehr der Fall.

Liegt die Versuchstemperatur noch höher, etwa in einem Gebiet, wo schon bei mäßiger Verformung Rekristallisation eintreten würde, so ist die Entfestigung noch ausgeprägter. Man wird dann kaum noch Kurven in der Art der unteren in Abb. 161 erhalten und somit schwerlich eine natürliche Dauerstandfestigkeit festlegen können. Genauereres hierüber findet sich auf S. 126. Da man in vielen Fällen von Beanspruchung ein Kriechen in der Art der oberen Kurven bis zu einer schwachen Neigung des geradlinigen Teiles zulassen kann, ist für das betrachtete Temperaturgebiet der Begriff der Kriechfestigkeit als relative Festlegung vorgeschlagen worden (70), wobei die zulässige Dehngeschwindigkeit und der Gesamtbetrag der Verformung sich nach der Art und der erwarteten Lebensdauer der Konstruktion richtet. Dieser Fall liegt bei Blei und Bleilegierungen vor, da diese sich schon bei Raumtemperatur im Gebiet der Rekristallisation befinden. Als zulässige Kriechgeschwindigkeit, z. B. mit Rücksicht auf seine Verwendung für Wasserleitungsrohre, ist für Blei 0,1 bis $1 \cdot 10^{-4}$ %/h vorgeschlagen worden (256). Es sei hierzu

bemerkt, daß eine Kriechgeschwindigkeit von $10^{-4}\%$ /h ungefähr einer Dehnung von 1% im Jahr entspricht.

b) Durchführung und Auswertung der Messungen.

Art der Kriechkurven.

Die Messungen werden im allgemeinen an Bleistäben unter Zugbelastung durchgeführt. Die Spannung wird in üblicher Weise auf den Ausgangsquerschnitt bezogen. Eine auch für kürzere Versuchsdauern genügend hohe Meßgenauigkeit von rund $10^{-4}\%$ wird durch die in der Bleiforschungsstelle verwandten Martens'schen Spiegelapparate in der Anordnung der Abb. 162 erreicht (257). Die Probe befindet sich in einem wärmeisolierten Kasten, der auf gleichbleibender Temperatur gehalten wird. Die Meßfedern sind aus Elektron, das annähernd die gleiche hohe Wärmeausdehnung wie Blei besitzt. Fehler durch kleine Temperaturschwankungen werden hierdurch verringert

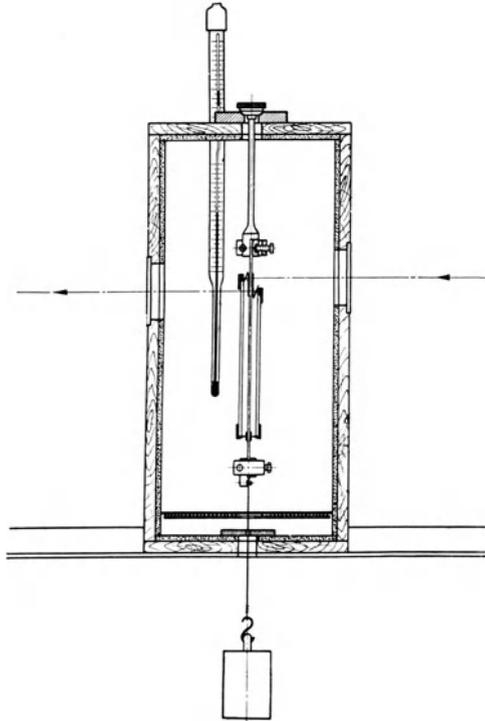


Abb. 162. Meßeinrichtung für Kriechversuche der Bleiforschungsstelle. Nach v. Hauffstengel und Hanemann.

Abb. 163 zeigt Kriechkurven, die mit dieser Anordnung gewonnen wurden.

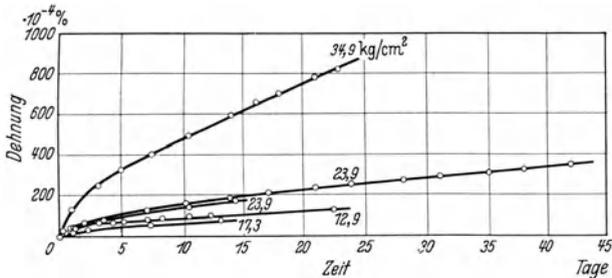


Abb. 163. Kriechkurven an Hartblei mit 1,0% Sb und 0,04% As (298).

Beim Aufbringen der Belastung erfolgt eine — in Abb. 163 nicht dargestellte — augenblickliche Dehnung, die Belastungsdehnung, die zum Teil rein elastisch ist. Alle weitere Dehnung wird Zeitdehnung

genannt (472). Im einzelnen zeigt der weitere Dehnverlauf erhöhte Anfangsdehnung, die in ein Kriechen mit gleichbleibender Dehngeschwindigkeit übergeht. In Abb. 169 sind die Zahlenwerte für die Belastungs-, Anfangsdehnung und die gleichbleibende Dehngeschwindigkeit eingetragen. Für den beschriebenen Verlauf der Kriechkurven wurde die Darstellung $v - v_0 = ce^{-at}$ vorgeschlagen, wo v die Dehngeschwindigkeit $\frac{d\varepsilon}{dt}$, t die Zeit, die übrigen Größen Werkstoffkonstanten für die betreffende Spannung und Temperatur bedeuten (407). Je nach der Größe der Kriechgeschwindigkeit macht sich die Querschnittsverminderung nach mehr oder weniger langer Zeit bemerkbar. Die steigende Spannung führt nun zu immer schnellerem Kriechen bis zum Eintritt des Bruches (Abb. 161, obere Kurve).

Es wäre grundsätzlich erwünscht, von jeder verwendeten Legierung Kriechkurven bis zum Bruch zu besitzen. Da bei niederen Spannungen die notwendige Versuchszeit zu lang wäre, begnügt man sich meist damit, die Kriechkurven bis in das Gebiet gleichbleibender Dehngeschwindigkeit zu verfolgen. Die Kriechgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Spannung werden in ein Schaubild eingetragen, wie z. B. Abb. 214 zeigt. Aus diesem kann man die zu einer zulässigen Dehngeschwindigkeit gehörige Spannung entnehmen. Vorausgesetzt wird hierbei, daß sich die Dehngeschwindigkeit auch nach langen Zeiten nicht ändert. Hat man nur einen Stab oder eine Meßeinrichtung zur Verfügung, so beginnt man den Versuch mit der niedrigsten Last und erhöht diese erst, wenn sich eine gleichbleibende Dehngeschwindigkeit eingestellt hat. Da mit zunehmender Spannung die Kriechgeschwindigkeit sehr stark ansteigt, wird für sie oft ein logarithmischer Maßstab verwandt [Verfahren IV nach (472)]. Hierbei wird ein geradliniger Kurvenverlauf erwartet. Auch doppellogarithmische Koordinaten sind gebräuchlich [Verfahren III nach (472)]. Da für den Zusammenhang zwischen Spannung (σ) und Kriechgeschwindigkeit (v) Gleichungen von der Form $v = A\sigma^n$ vorgeschlagen wurden (23a), sollte auch die letzte Art der Darstellung Geraden ergeben. Dies trifft aber nur sehr unvollkommen zu (436, Abb. 175—178).

Vielfach wird in dem Schaubild nicht die Kriechgeschwindigkeit eingetragen, sondern die Zeit, in der die Dehnung einen bestimmten Betrag, z. B. von 1%, erreicht. Es sind auch noch andere Arten der Darstellung gebräuchlich. Bei den angegebenen Auswertungsverfahren wird die Belastungs- und Anfangsdehnung vernachlässigt. Man kann diese berücksichtigen, indem man den linearen Teil der Kriechkurven rückwärts bis zur Ordinatenachse verlängert und den hier abgegriffenen Betrag etwa bei Ermittlung der Zeit, in der eine Dehnung von 1% erfolgt, in Rechnung setzt [Verfahren nach McVetty (472)]. Wie die Darstellung zahlreicher Messungen mit und ohne Berücksichtigung der Belastungs-

und Anfangsdehnung zeigt (436), ist der Unterschied für die Beurteilung einer Legierung nicht von großer Bedeutung.

Die Zeit, in der eine gleichbleibende Dehngeschwindigkeit sich einstellt, sollte aus dem Versuch selbst entnommen werden. Aus vielen im Schrifttum veröffentlichten Kriechkurven (436) gewinnt man den Eindruck, daß bei Kriechversuchen mit verschiedenen Belastungen an einem Werkstoff das Einbiegen der Kriechkurven in den geradlinigen Teil ungefähr nach gleichen Versuchszeiten erfolgt¹. Diese Regel kann nutzbringend bei der Planung von Kriechversuchen verwandt werden. Als Zeitraum werden auf Grund jahrelanger Erfahrungen mindestens 80 Tage vorgeschlagen (436). In der Bleiforschungsstelle wurden seit Verwendung des empfindlichen Gerätes vielfach die Versuche nur rund 2 Wochen durchgeführt. Dies erscheint unbedenklich, da eine weitere Abnahme der Kriechgeschwindigkeit bei längerer Versuchsdauer einen Sicherheitsfaktor darstellt. Es sei aber betont, daß das beschriebene Verfahren der Extrapolation nur bei Vorliegen des oben dargestellten Typs der Kriechkurven berechtigt ist.

Andere Kriechkurven wurden bei Anwendung hoher Spannungen gefunden, die zu Rekristallisation führen und praktisch nicht zulässig sind. Es wird hierauf unten eingegangen werden.

Bei einigen Legierungen, vor allem Blei-Tellur und Blei-Silber, wurden Kriechkurven angegeben, die im Gegensatz zu den beschriebenen nach oben konkav sind (225). Auch diese Eigentümlichkeit machte sich vor allem bei sehr großen Kriechgeschwindigkeiten bemerkbar, die an Werkstoffen praktisch nicht zulässig sind. Es ist mit dieser Art von Kriechkurven also bei den üblichen Dehngeschwindigkeiten weniger zu rechnen, doch ist eine eingehende Untersuchung wünschenswert. Ein weiterer in der erwähnten Arbeit mit *B* bezeichneter Typ, der eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit in den ersten Versuchsstadien und dann normalen Dehnverlauf aufweist, wurde nur bei Weichblei gefunden, wenn es von 120° bis 130° abgeschreckt und der Versuch innerhalb von 2 Tagen begonnen wurde. Wenn man hiermit länger wartete, erhielt man Kriechkurven des normalen Typs. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die mit dem Abschrecken etwa verbundene leichte Verformung für die anfängliche Zunahme der Kriechgeschwindigkeit verantwortlich zu machen ist (vgl. S. 122). Läßt man den Stab bis zum Aufbringen der Last längere Zeit lagern, so wird der Zustand der Kaltverformung durch Kristallerholung oder Rekristallisation abgebaut und man erhält normale Kriechkurven. Es handelt sich somit vermutlich um keinen besonderen Typ von Kriechkurven, sondern um eine durch die Art des Versuches bedingte Nebenerscheinung. Manche Besonderheiten in veröffentlichten

¹ Bei Zink und Zinklegierungen trifft dies nach einer demnächst in der Zeitschrift für Metallkunde erscheinenden Dr.-Ing.-Dissertation von W. Graeser nicht zu.

Kriechkurven mögen auf ähnliche, nicht beabsichtigte Vorgänge, also in erster Linie Verformung und Rekristallisation, Bildung von Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen, zurückzuführen sein. Vielleicht gilt das auch für die eigenartigen Kriechkurven von Weichblei einer amerikanischen Arbeit, wo die Kriechgeschwindigkeit erst etwa 1 Jahr nach Versuchsbeginn stark abnahm (469).

c) **Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Korngröße.** Der Einfluß der Temperatur auf die Kriechgeschwindigkeit von Blei ist sehr beträchtlich. Für die Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit wurden Ausdrücke angegeben, wie $v = \delta e^{\beta P T - \alpha P + \gamma T}$, wo δ , β , α , γ

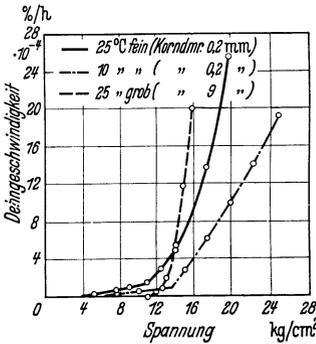


Abb. 164. Kriechgeschwindigkeit von Weichblei in Abhängigkeit von der Belastung. Nach v. Hanffstengel und Hanemann.

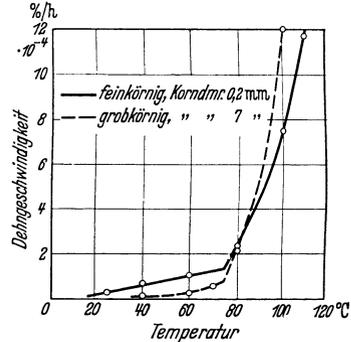


Abb. 165. Kriechgeschwindigkeit von Weichblei in Abhängigkeit von der Temperatur. Spannung 5 kg/cm². Nach v. Hanffstengel und Hanemann.

Konstanten sind (602). Auf diese — und ähnliche Versuche — soll nicht näher eingegangen werden, da die Kriechgeschwindigkeiten sehr groß waren und die Versuchsdauer nur 2 Stunden betrug (s. dagegen S. 132).

Es seien hier und in den beiden folgenden Abschnitten vor allem Versuche beschrieben, die in der Bleiforschungsstelle zur Klärung des Kriechvorganges an reinstem Blei (99,99%) durchgeführt wurden (257). Die Kriechkurven wurden grundsätzlich bis in das Gebiet gleichbleibender Dehngeschwindigkeiten aufgestellt. In den Versuchsreihen wurde einmal die Belastung gleich gehalten und die Temperatur verändert, ein andermal bei gleichbleibender Temperatur die Belastung geändert. Jede Versuchsreihe wurde für grob- und feinkörniges Blei durchgeführt. Sämtliche Kurven der Abb. 164 und 165, in denen die Kriechgeschwindigkeit über der Spannung bzw. über der Temperatur aufgetragen ist, zeigen einen ausgeprägten Knick, nach dessen Überschreiten die Dehngeschwindigkeiten sehr steil ansteigen. Die Kurven für grob- und feinkörniges Blei überschneiden sich außerdem, sodaß bei niedrigen Belastungen und Temperaturen grobkörniges, bei höheren Spannungen und Temperaturen feinkörniges überlegen ist. Der Knick in den Schaubildern

Spannung-Dehngeschwindigkeit ist auch in vielen Kurven der Universität Illinois zu erkennen, obwohl er hier nicht als solcher eingezeichnet ist (435). Bei Bleilegierungen ist ein Knick infolge des heterogenen Aufbaues und der Kristallseigerung im allgemeinen nicht zu erwarten.

Es wurde geschlossen und durch weitere Versuche unter Einbeziehung der Reckung bestätigt, daß der Kriechvorgang links und rechts vom Knickpunkt auf verschiedenen Ursachen beruht. Das Kriechen links davon kommt durch gegenseitige Verschiebung der Körner längs der Korngrenzen zustande. Es werden hier unter dem Einfluß der angelegten Spannung diejenigen Platzwechsel der Atome bevorzugt, die zur Entlastung bzw. Verformung im Sinne der Beanspruchung führen (50, vgl. 342) (Platzwechsel- oder amorphe Plastizität). Das stärkere Kriechen von feinkörnigem Blei in diesem Gebiet ist nunmehr verständlich. Grundsätzlich kann sich auch das Korninnere bei Vorhandensein von Gitterbaufehlern an der Platzwechselplastizität beteiligen. Dies gilt vor allem für den gereckten Werkstoff. Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob es überhaupt eine untere Belastungsgrenze für diese Art des Kriechens gibt (S. 126).

Dem Kriechen oberhalb der durch den Knickpunkt gegebenen Spannung bzw. Temperatur liegt neben der amorphen Plastizität die Kristallplastizität also die Gleitbewegung von Gitterpaketen längs kristallographischer Ebenen und Richtungen, d. i. der normale Vorgang bei der Verformung der Metalle; zugrunde. Die Translation ist von einer Verfestigung begleitet, durch die das Kriechen verlangsamt wird. Der Verfestigung wirkt andererseits die Entfestigung infolge Kristallerholung entgegen. Es stellt sich auf die Dauer ein Gleichgewicht zwischen Verfestigung und Entfestigung und damit gleichbleibende Dehngeschwindigkeit ein. Gleiche Verfestigung erfordert bei feinkörnigem Werkstoff einen geringeren Reckgrad als bei grobkörnigem (19). Daher wird das Gleichgewicht zwischen Verfestigung und Entfestigung für feinkörniges Blei zu niedrigeren Werten der Kriechgeschwindigkeit verschoben.

Diese Überlegenheit des feinkörnigen Werkstoffes im Kriechversuch bei Wirksamkeit der Translation dürfte bei Blei praktisch nicht zur Geltung kommen, da die Überschneidung der Kurven des grob- und feinkörnigen Werkstoffes bei zu hohen Kriechgeschwindigkeiten erfolgt. Feines Korn wird bei Stahl bevorzugt, wenn die Arbeitstemperatur unterhalb der niedrigsten Rekristallisationstemperatur liegt (472). Dagegen wird man, ähnlich wie bei Stahl in höheren Temperaturen, bei Blei meist einem nicht zu feinen Korn den Vorzug geben. Bei Korngrößen unter $0,1 \text{ mm}^2$ steigt hier die Kriechgeschwindigkeit sehr rasch an, während sie umgekehrt bei Korngrößen über $0,5 \text{ mm}^2$ nur noch wenig abfällt (405, vgl. auch 474).

Ein feinkörniger Werkstoff hat höhere Festigkeit als ein grobkörniger. Der Zugfestigkeit geht also, wie eben besprochen, die Kriechfestigkeit im

Gebiet der Kristallplastizität parallel. Auch beim Vergleich zwischen verschiedenen Legierungen ordnen sich diese im Gebiet hoher Kriechgeschwindigkeiten meist in der gleichen Reihenfolge ein, wie beim Kurzversuch, während dies für niedrigere Kriechgeschwindigkeiten oft nicht zutrifft. Die Zugfestigkeit oder Brinellhärte ist somit grundsätzlich als Unterlage der Bewertung einer Bleilegierung bei dauernder statischer Beanspruchung abzulehnen. Abb. 166 zeigt dies für Hartblei und Weichblei bei 85°.

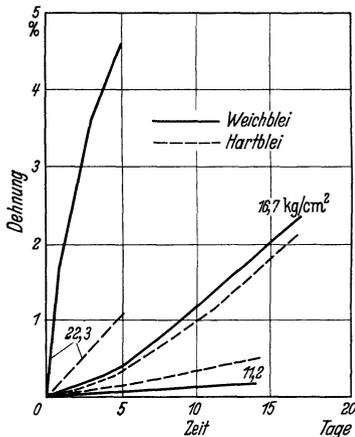


Abb. 166. Kriechkurven von Weichblei und Hartblei mit 1,16% Sb und 0,04% As bei 85° (293).

Bei niedrigen Spannungen ist Hartblei hier dem Weichblei unterlegen.

Es sei zum Schluß angefügt, daß die Verschiebung der Korngrenzen infolge der amorphen Plastizität auch mikroskopisch nachgewiesen wurde (435). Als Bezugslinien dienten Mikrotomkratzer. Sie gingen nach längerem Kriechen nicht mehr geradlinig durch aneinander stoßende Kristalle hindurch.

d) Wirkung von Reckungen. Die in der Kriechapparatur befindlichen Stäbe wurden durch kurzzeitige Anwendung höherer Lasten um Beträge gereckt, die noch unterhalb der Rekristallisationsschwelle lagen. Die Kriechgeschwindigkeit wurde bei gleichbleibender Last in der üblichen

Weise verfolgt. Lag die Spannung bzw. Temperatur unterhalb des Knickpunktes (Abb. 164, 165), dann bewirkte die Reckung zunächst immer eine Steigerung der Kriechgeschwindigkeit. Diese stellte sich erst nach längerer Zeit auf den gleichbleibenden Wert für den nicht gereckten Werkstoff ein. Das Verhalten wurde in folgender Weise erklärt: Durch das mit Translation verbundene Recken ist eine Verfestigung eingetreten. Diese ist nur gegenüber einer Beanspruchung wirksam, die zu Translation führt. Sie kann somit nicht zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit im Gebiet der amorphen Plastizität führen. Im Gegenteil, die Verfestigung wird allmählich durch Kristallerholung abgebaut. Diese ist mit gesteigerter Diffusion verbunden, die sich nicht auf die Korngrenzen beschränkt, sondern das ganze Volumen der Kristalle, vor allem die Nähe der Gleitebenen, erfaßt. Das Kriechen infolge amorpher Plastizität wird hierdurch beschleunigt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man im Gebiet größerer Kriechgeschwindigkeiten, also oberhalb des Knickpunktes, arbeitet. Das Kriechen beruht hier sowohl auf amorpher Plastizität als auf Translation, wobei der Einfluß der ersten beim feinkörnigen Werkstoff mehr zur Geltung kommt als beim grobkörnigen. Reckung und damit verbundene

Verfestigung hemmt den Vorgang der Translation und beschleunigt den der Platzwechsellplastizität. Es kann die Kriechgeschwindigkeit rechts vom Knickpunkt somit durch eine Reckung grundsätzlich erniedrigt oder erhöht werden. Das erste wurde bei grob-, das zweite bei feinkörnigem Werkstoff gefunden. Nach Abklingen des Einflusses der Reckung stellt sich in allen Fällen die Kriechgeschwindigkeit für den ungereckten Werkstoff ein.

Liegt endlich der Betrag der Reckung oberhalb der Rekristallisationschwelle, aber nur so weit, daß diese nicht plötzlich erfolgt, sondern etwa im Verlauf von Stunden oder Tagen, so ist während der Rekristallisation

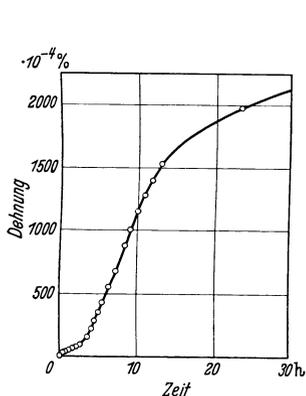


Abb. 167. Kriechkurve von Blei unter 16 kg/cm^2 nach Reckung um $2,3\%$.
Nach v. Hanfstengel und Hanemann.

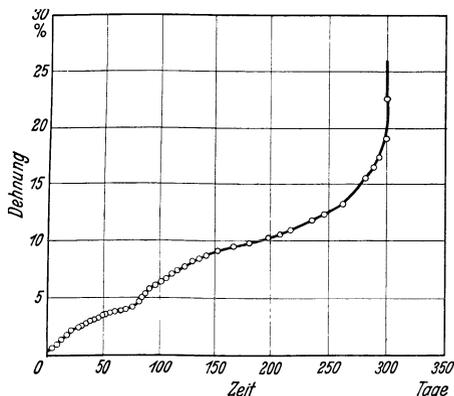


Abb. 168. Kriechkurven von „U-Blei“ (99,99%)
bei einer Spannung von 35 kg/cm^2 .
Nach Greenwood und Worner.

die Kriechgeschwindigkeit stark erhöht (Abb. 167). Ähnliches wurde bei Metallen mit allotropen Modifikationen während einer Umwandlung beobachtet (618).

Der Kriechvorgang selbst führt im allgemeinen nicht zu Rekristallisation (257, 405), da die Verfestigung infolge des sich einstellenden Gleichgewichtes mit der Entfestigung nur einen mäßigen Betrag erreicht. Nur bei sehr hohen Kriechgeschwindigkeiten, wie sie bei Weichblei z. B. unter Spannungen von 35 kg/cm^2 auftreten, wurde in australischen Arbeiten Rekristallisation beobachtet (225). Sie tritt in Abb. 168 nach ungefähr 75 Tagen, erkennbar an der plötzlich zunehmenden Kriechgeschwindigkeit, ein und wurde auch bei Makroätzung der Proben sichtbar.

e) Wirkung unterbrochener Belastung. Bei der Besprechung des Verlaufes der Kriechkurven wurde gezeigt, daß diese immer mit einer Belastungsdehnung beginnen, an die sich die Anfangsdehnung anschließt. Beide enthalten neben einem Betrag, der von der Elastizität bzw. elastischen Nachwirkung (bei der Anfangsdehnung) herrührt, einen plastischen Anteil, der durch Entlastung nicht rückgängig gemacht

wird. Abb. 169 zeigt, daß der plastische Anteil z. B. bei einer Belastung von 9 kg/cm^2 , die unterhalb des Knickpunktes der Abb. 164 liegt, für die Belastungsdehnung $(57-40) \cdot 10^{-4}\%$, für die Anfangsdehnung $(33-12) \cdot 10^{-4}\%$ beträgt. Die abgezogenen Beträge sind die Werte für die elastische Dehnung bzw. elastische Nachwirkung. Es findet also auch bei sehr niedrigen Spannungen in den ersten Stadien des Kriechversuches in geringem Maße Translation statt, die mit einer gewissen Verfestigung verbunden sein muß.

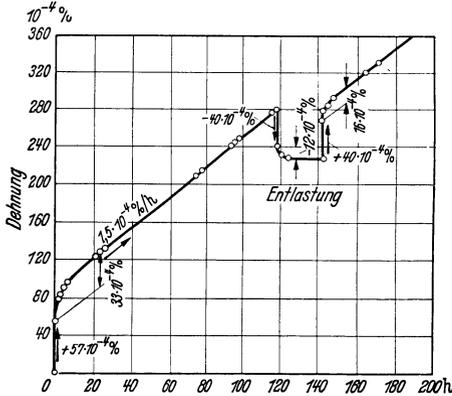


Abb. 169. Belastungs- und Anfangsdehnung von feinkörnigem Blei bei erstmaliger Belastung und nach unterbrochener Belastung. Spannung 9 kg/cm^2 , Vorspannung $2,5 \text{ kg/cm}^2$.

Nach v. Hanfstengel und Hanemann.

Die Verfestigung läßt sich dadurch nachweisen, daß man die Periode der Entlastung verschieden lange wählt. Wird sie verschwindend gering genommen, dann stellt sich im Idealfall beim Wiederaufbringen der Last sofort die vorherige Länge der Probe und vorherige Kriechgeschwindigkeit ein. In dem Maße wie die Zeit der Entlastung vergrößert wird, kehrt der plastische Anteil der Belastungs- und Anfangsdehnung wieder, da die Verfestigung durch Erholung zurückgegangen ist. Die Kriechkurven verlieren also mit zunehmender Entlastungszeit bei Wiederbelastung immer mehr von dem Einfluß der

Vorgeschichte und nähern sich der allerersten Kriechkurve. Ganz scheint diese nicht wieder erreicht zu werden. Die Messungen zeigten, daß ein kleiner Teil der Verfestigung, der bei Raumtemperatur einer plastischen Dehnung von der Größenordnung 10^{-2} bis $10^{-3}\%$ entspricht, nach Entlastung beliebig lange in der Probe erhalten bleibt, daß also eine Erholungsschwelle besteht.

f) **Kriechen bei Biegebeanspruchung.** Ein Bleistreifen wurde hochkant eingespannt und Biegemomenten ausgesetzt, die im Falle elastischer Beanspruchung Spannungen in der Randfaser von $57,45$ bzw. $73,8 \text{ kg/cm}^2$ entsprechen würden (584). Die Dehnungen bzw. Stauchungen wurden in verschiedenen Abständen von der neutralen Faser während der Versuchsdauer von 7 Tagen bzw. 30 Stunden laufend gemessen. Beide Versuche ergaben, daß die Dehnungen bzw. Stauchungen der verschiedenen Fasern sich in jedem Zeitpunkt wie die Abstände von der neutralen Faser verhalten, d. h. daß die Kriechkurven der einzelnen Fasern die gleiche Zeitabhängigkeit zeigen und durch eine Zusammendrückung in Richtung der Ordinatenachse im Verhältnis des Abstandes Faser — neutrale Faser zur Deckung gebracht werden können. Ähnlich wie bei

elastischer Deformation blieben somit Ebenen beim Kriechen unter Biegebeanspruchung Ebenen. Um aus den Kriechgeschwindigkeiten der einzelnen Längsfasern die Längsspannungen zu ermitteln und ihre zeitliche Änderung zu verfolgen, wurden Kriechkurven des gleichen Werkstoffes unter Zugbeanspruchung bei Spannungen von 21,1 bis 49,2 kg/cm² aufgenommen und die Kriechgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Spannung und Versuchsdauer bestimmt. Durch Gleichsetzen derjenigen Spannungen, denen im Zug- und Biegeversuch gleiche Kriechgeschwindigkeiten entsprechen, wurde die Spannungsverteilung in den Biegeproben bestimmt. Die betreffende Kurve in Abb. 170 kann auch als Dehngeschwindigkeits-Spannungskurve

aufgefaßt werden, da ja der Ordinatenmaßstab proportional der Dehngeschwindigkeit geht. Die dargestellte Spannungsverteilung war bereits 12 min nach Versuchsbeginn vorhanden und änderte sich nicht mehr. Dies bedeutet gleiche Zeitabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit für die Längsfasern im Biegeversuch und für die Zugproben. In einer der besprochenen Veröffentlichung vorhergegangenen amerikanischen Arbeit wurden ähnliche

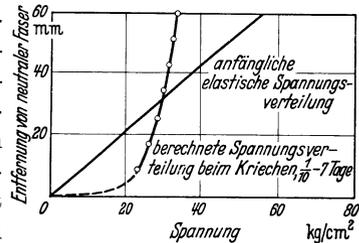


Abb. 170. Spannungsverteilung in einem mit einem Biegemoment von 15,35 kg · cm belasteten Bleistab. Nach Tapsell.

Schlußfolgerungen gezogen (402). Ob die Ergebnisse verallgemeinert werden können, müssen erst weitere Versuche zeigen.

g) Versuche an Einkristallen. Die amorphe Plastizität sollte bei Einkristallen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen und das Kriechen fast ausschließlich infolge Translation erfolgen. Versuche wurden in der Universität Illinois durchgeführt (435, 26). Leider wurden die Orientierungsbestimmungen nicht mittels der Röntgenmethode, sondern nach einem optischen Verfahren durchgeführt und sind nicht völlig einwandfrei. Dies geht auch aus der Wechselrede im Anschluß an die zweiterwähnte Arbeit hervor. Die Meßmethode schloß eine Deformation der Proben nicht aus. An zwei Kristallen wurde die Orientierung vor Beginn des Versuches, sowie nach 1000- und 2000-stündigem Kriechen unter 39,5 bzw. 24,9 kg/cm² Zugspannung bestimmt. Die Schubspannungen in den 24 möglichen Kombinationen von Oktaeder-gleitebene und Gleitrichtung wurden berechnet. Aus den Mitteilungen ist mit der oben gegebenen Einschränkung zu entnehmen, daß der eine Kristall vor Versuchsbeginn eine unregelmäßige Lage einnahm und im Verlaufe des Kriechens sich mit der Würfelkante in die Zugrichtung einstellte. Das gleiche war bei einem anderen Kristall der Fall, doch besaß dieser schon vorher eine ähnliche Orientierung. Es ist somit bei den Einkristallen vielleicht das Bestreben vorhanden, durch Orientierungsänderung ein ausgeglichenes Schubspannungssystem anzunehmen.

Die Orientierungsänderungen des ersten Kristalles waren mit dem Auftreten von Gleitlinien verbunden. Eine Untersuchung auch anderer Kristalle zeigte, daß meßbares Kriechen erst oberhalb einer Schubspannung von rund $17,6 \text{ kg/cm}^2$ in irgendeinem Gleitsystem einsetzt. Dies würde dem Knick bei Vielkristallen in Abb. 164 entsprechen. Die Kriechkurven der Einkristalle wiesen zwar in großen Zügen die gleichen 3 Stadien auf wie die Vielkristalle, zeigten aber viele Unregelmäßigkeiten, was auf abwechselnde Betätigung der verschiedenen Gleitebenen und -richtungen zurückgeführt wurde. Die Kriechgeschwindigkeit war meist geringer als bei Vielkristallen. Rekristallisation trat erst in den späteren Stadien der Versuche ein, wie aus Röntgenaufnahmen hervorging. Kriechversuche an Einkristallen der Bleiforschungsstelle zeigten oberhalb bestimmter Spannungen (12 bis 15 kg/cm^2 , je nach Orientierung) fast unvermitteltes Einsetzen des Kriechens¹. Die kritische Schubspannung (vgl. 519) im Oktaedergleitsystem lag bei 6 bis 7 kg/cm^2 .

h) Gibt es eine wahre Kriechgrenze? Da bei vielkristallinem Werkstoff das Kriechen unterhalb gewisser Spannungen praktisch nur auf der amorphen Plastizität beruht, wurde die Frage aufgeworfen, ob es überhaupt eine wahre untere Kriechgrenze gibt (257). Die Frage wurde auf Grund einer anschaulichen Überlegung bejaht, wobei die Korngrenzen mit den Fugen in einem Mauerwerk verglichen wurden. Wenn dieses ein Backsteinbau wäre, könnten die Fugen durchgehen und eine Verschiebung ohne Deformation der Steine wäre möglich. In Wirklichkeit muß man aber ein Feldsteinmauerwerk ohne durchgehende Fugen zum Vergleich heranziehen. Eine Verformung des Ganzen ist nicht möglich, ohne daß die Steine selbst ihre Form ändern. Man muß somit annehmen, daß beim Korngrenzenkriechen auch eine elastische und sogar stellenweise plastische Deformation der Körner erfolgt. Ein Kriechen bei sehr geringen Lasten ist somit unwahrscheinlich. Eine thermodynamische Überlegung konnte die anschaulichen Vorstellungen präzisieren (137). Wenn man an eine vielkristalline Probe eine sehr geringe Last anhängt, wird sie augenblicklich elastisch ein wenig gedehnt. Wenn nun in ungeheuer langen Zeiträumen sich hieran eine meßbare Verlängerung infolge Kriechens anschließen würde, wäre diese infolge der geschilderten notwendigen Deformation der Körner mit einer Zunahme der elastischen Energie der Probe verbunden. Diese Energiezunahme würde, da ja die Zeitdauer des Gedankenversuches beliebig lange, also die Last beliebig klein genommen werden kann, unterhalb einer bestimmten Last das Produkt Last · Kriechweg = Kriecharbeit überschreiten. Dies bedeutet, daß nunmehr die Zunahme der elastischen Energie durch Wärmeentzug aus der Umgebung gespeist würde. Da dies nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, muß somit unterhalb der angegebenen Spannung

¹ Nach einer noch nicht abgeschlossenen Dr.-Ing.-Dissertation von T. B. Ley.

jedes noch so langsame Kriechen aufhören, es muß also eine wahre Kriechgrenze bestehen. Eine andere Frage ist, ob diese wahre Kriechgrenze praktische Bedeutung besitzt, d. h. ob die Kriechgeschwindigkeiten oberhalb von ihr überhaupt meßbar sind.

i) **Zeitstandfestigkeit.** Viele im Schrifttum beschriebenen Kriechkurven von Bleilegierungen wurden bis zum Bruch durchgeführt, wodurch

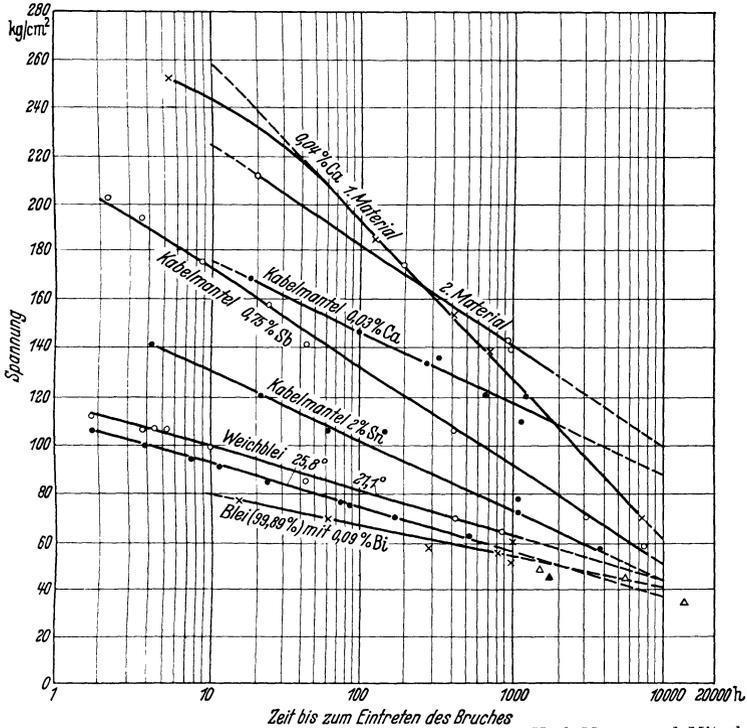


Abb. 171. Zeitstandfestigkeit von Blei und Bleilegierungen. Nach Moore und Mitarb.
 Δ McKeown, Weichblei grobkörnig; ▲ derselbe, Weichblei feinkörnig.

sich die sog. Zeitstandfestigkeit (544) ergab. In der Universität Illinois wurden die Ergebnisse in einem halblogarithmischen Maßstab aufgetragen (Abb. 171) (436). Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung, unter der der Bruch erfolgt, und dem Logarithmus der dazu notwendigen Stundenzahl.

Da die Versuche sich höchstens über 300 Tage und nur bis zu Spannungen herab bis zu 49 kg/cm² erstreckten, ist die Extrapolation der Geraden nach niederen Spannungen hin unsicher. Von den gerissenen Proben wurde auch die Bruchdehnung bestimmt. Sie fiel bei zunehmender Versuchsdauer etwas niedriger aus, namentlich bei Blei-Antimon-Legierungen. Es wurde die Möglichkeit eines Einflusses etwaiger Korrosion erörtert (435).

bestimmten Zeit Kriechen entsprechend der Geraden AB . Die Kriecharbeit, die überwiegend in Wärme umgesetzt wird, entspricht der unter AB liegenden, schraffierten Fläche. Wird der Stab gleichzeitig einer zwischen σ_o und σ_u pendelnden Wechselbeanspruchung ausgesetzt, so werden Schleifen ähnlich der zwischen C und D liegenden umschrieben, deren Inhalt einer Dämpfungsarbeit entspricht. Es wird nun die Arbeitshypothese aufgestellt, daß das Kriechen unter gleichzeitiger statischer und dynamischer Beanspruchung sich aus einem statischen und dynamischen Geschwindigkeitsanteil zusammensetzt. Der letzte wird auf die Dämpfungsarbeit zurückgeführt, die sich auf dem Umweg über das Kriechen in Wärme umsetzt.

Die angeführte Arbeitshypothese wird durch eine Versuchsreihe gestützt, wo die Beanspruchung $\sigma_a = 8,6 \pm 5,4 \text{ kg/cm}^2$ betrug und die Frequenz von 0 bis 20 Hz verändert wurde. Die Kurve der Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz war eine aufsteigende Gerade. Der Abschnitt auf der Ordinate entspricht dem statischen Anteil der Kriechgeschwindigkeit, der dynamische Anteil geht der Frequenz proportional und kann aus der Steigung der Geraden entnommen werden.

Ähnliche Versuche wurden an der Universität Illinois durchgeführt (436). Der Spannungsausschlag war $\sigma_a = \pm 2,11 \text{ kg/cm}^2$, die Frequenz 16,7 Hz. Es wurde nur die Zeit bis zum Bruch und die Bruchdehnung an Weichblei, Blei mit 2% Sn, 1% Sb, 0,03% Ca bestimmt. Die Lebensdauer wurde gegenüber den aus Abb. 171 ersichtlichen Werten beträchtlich herabgesetzt und zwar bei Weichblei je nach der Größe der Mittelspannung auf $1/30$ bis $1/100$, bei Blei-Zinn auf $1/6$ bis $1/7$, dagegen bei Blei-Antimon und Blei-Kalzium nur auf etwa die Hälfte. Die Bruchdehnung war nur bei Blei-Kalzium merklich vermindert. Die Versuche wurden auch auf Einkristalle ausgedehnt.

Auf Grund der eingangs beschriebenen Versuche wurde der Begriff der dynamischen Kriechfestigkeit geprägt, der die statische Kriechfestigkeit als Grenzfall enthält. Die dynamische Kriechfestigkeit ist danach die Gesamtheit der Spannungszustände, gekennzeichnet durch Mittelspannung, Spannungsausschlag und Frequenz, die Kriechen mit einer zweckmäßig gewählten Kriechgeschwindigkeit, welche theoretisch auch = 0 genommen werden kann, hervorrufen. Die dynamische Kriechfestigkeit kann durch Kurvenscharen in der Art der Abb. 174 ausgedrückt werden, die der bekannten, für die Dauerfestigkeit üblichen Darstellung entspricht (596). Die Definition verliert ihren Sinn, wenn die Gesamtheit der angegebenen Spannungszustände zwar kein Kriechen, aber verformungslosen Dauerbruch hervorruft. Dies gilt vor allem für die Kurventeile nahe der Ordinate, wo bei großen Spannungsausschlägen und geringer Mittelspannung kaum eine Kriechgeschwindigkeit festgestellt werden kann, da das Kriechen unter Zug durch das unter Druck nahezu aufgehoben wird. Die Bereiche der Gültigkeit der dynamischen

Kriechfestigkeit und der Dauerfestigkeit müssen dementsprechend gegeneinander abgegrenzt werden. Es sei noch erwähnt, daß in einigen Messungen auch der tatsächliche Verlauf von Kurvenzügen der dynamischen Kriechfestigkeit bestimmt wurde. Die praktische Bedeutung der

beschriebenen Versuche liegt vor allem in der Erkenntnis, daß die Kriechgeschwindigkeiten von Bleilegierungen durch den Einfluß einer Überlagerung von schwingender über statische Beanspruchung vergrößert werden.

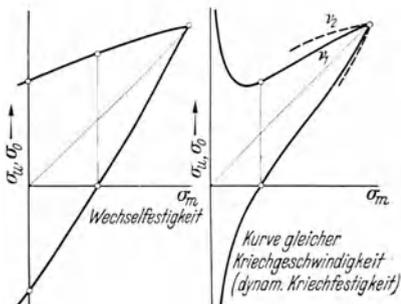
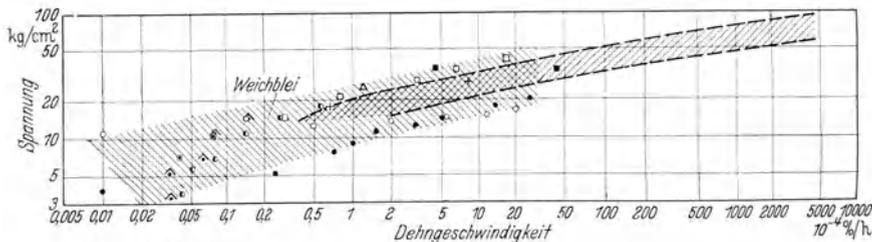


Abb. 174. Wechselfestigkeit (im weiteren Sinn, Fußnote S. 134) und dynamische Kriechfestigkeit. Die beiden Kurven gelten für Blei nicht maßstäblich, da hier Dauerstandfestigkeit $\sigma_T < \sigma_W$ (S. 134).

Nach Bernhard und Hanemann.

1) Allgemeine Ergebnisse an einzelnen Legierungen. Da die Messungen der Kriechfestigkeit verschiedener Laboratorien oft stark voneinander abweichen, wurden Ergebnisse verschiedenen Ursprungs für die wichtigsten Legierungen zum Zweck einer statistischen Auswertung zusammengestellt.

Abb. 175 enthält die Ergebnisse an Weichblei meist hohen Reinheitsgrades. Die Werte ordnen sich bei Anwendung eines doppellogarithmischen Maßstabes in einen bandförmigen Bereich ein.



↗ nach A.J. Phillips

○ grob } Reinblei (99,99%) nach K.v.Hanfstengel

• fein } und H.Hanemann (257)

+ Versuche 1935 (253)

△ U-Blei (99,99%) nach J.N. Greenwood und Worner (225)

□ grob } nach J. Mc Keown

■ fein }

^ } nach H.F. Moore u.a. (438)

Abb. 175. Kriechgeschwindigkeiten von Weichblei nach Messungen verschiedener Laboratorien.

Die Bewertung der Blei-Antimon-Legierungen im Dauerstandversuch war lange umstritten. Verschiedentlich wurde zwar eine Überlegenheit gegenüber Weichblei bei höheren Spannungen gefunden, die im praktischen Betrieb nicht mehr zulässig sind, dagegen nicht bei niederen Spannungen (434, 210). In mehreren Arbeiten, vor allem der Bleiforschungsstelle (253, 252), wurde gezeigt, daß das geschilderte Verhalten bei nicht oder nur wenig ausgehärtetem Hartblei zutrifft, daß

dagegen bei ausgehärtetem Blei-Antimon, vor allem wenn eine Beimengung von Arsen vorhanden ist (Hartblei A), die Überlegenheit gegenüber

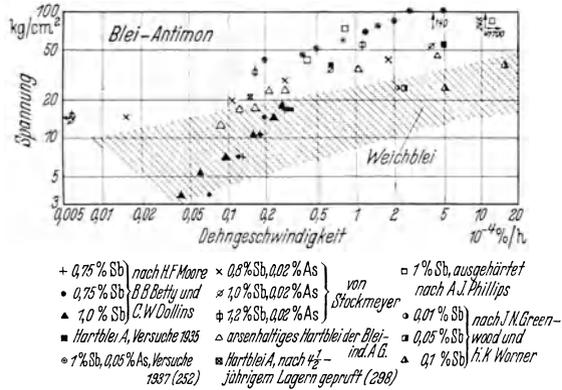


Abb. 176. Kriechgeschwindigkeiten von Hartblei nach Messungen verschiedener Laboratorien.

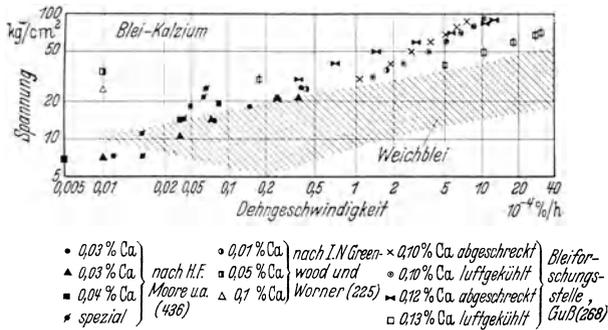


Abb. 177. Kriechgeschwindigkeiten von Blei-Kalzium-Legierungen nach Messungen verschiedener Laboratorien.

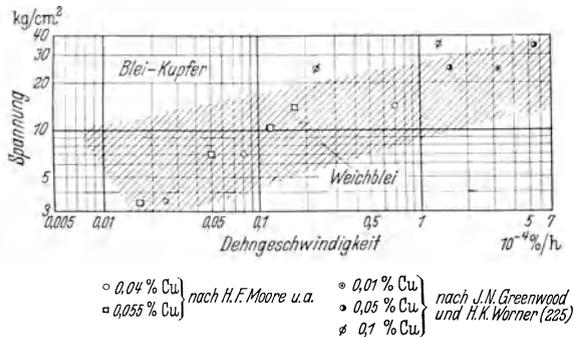


Abb. 178. Kriechgeschwindigkeiten von kupferhaltigem Blei.

Weichblei auch noch bei niederen Spannungen besteht. Abb. 176 zeigt deutlich die beiden Gruppen von Legierungen und ihre, namentlich im

linken Teil der Abbildung, um Größenordnungen verschiedenen Kriechgeschwindigkeiten. Der Bereich der Meßpunkte für Weichblei ist schraffiert eingetragen. Die Überlegenheit von Hartblei A über Weichblei

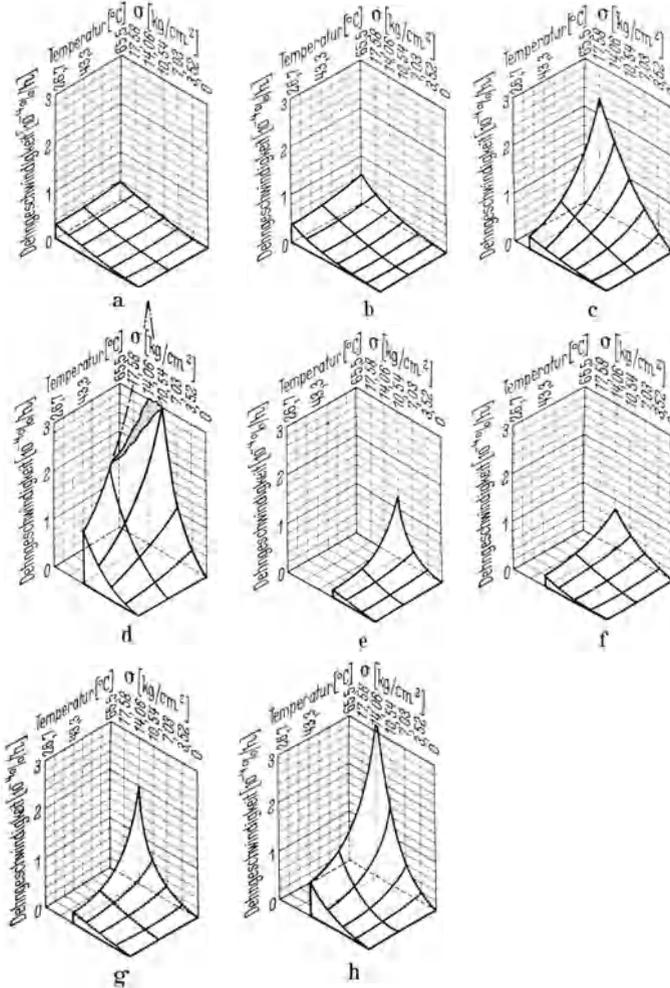


Abb. 179 a—h. Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von Blei und Bleilegerungen.

Nach Moore und Mitarb.

a 0,03% Ca + 0,04% Cu; b 0,03% Ca + 0,05% Cu; c 1,0% Sb; d 2,0% Sn; e Grad III (S. 4) mit 0,07% Bi; f Grad II mit 0,06% Cu + 0,04% Bi; g Grad III mit 0,09% Bi; h Grad II mit 0,04% Cu + 0,03% Bi.

geht bei höheren Temperaturen verloren (Abb. 166). In den Festigkeitstabellen einer englischen Veröffentlichung sind für Hartblei oberhalb 120° sogar stärkere Abmessungen vorgesehen als für Weichblei (282).

Bei Blei-Kalzium-Legierungen ist in Abb. 177 für alle Spannungen eine beträchtliche Überlegenheit gegenüber Weichblei zu verzeichnen. Der rechte und linke Teil der „Meßpunkte“ schließen sich zu einem bandförmigen Bereich zusammen. Der rechte Bereich enthält Gußlegierungen mit höherem, der linke Preßlegierungen mit niedrigerem Kalziumgehalt. Die beiden in Melbourne (225) untersuchten Preßlegierungen mit höherem Kalziumgehalt fallen weit außerhalb des allgemeinen Rahmens, und zwar in Richtung abnehmender Kriechgeschwindigkeit.

Die Messungen an kupferhaltigem Blei wurden für die höheren Spannungen in Melbourne (225), für die niederen in Illinois (436) durchgeführt (Abb. 178). Während die ersten eine Überlegenheit gegenüber Weichblei zeigen, ist dies bei den letzten nicht der Fall. Relativ hohe Kriechgeschwindigkeiten bei niedrigen Spannungen sind mit Rücksicht auf das feine Korn von kupferhaltigem Blei nicht unwahrscheinlich. Es ist andererseits möglich, daß die Kupfereinlagerungen das Kriechen bei höheren Spannungen erschweren (S. 121).

Messungen an Blei mit 2% Sn ließen keine Verbesserung gegenüber Weichblei erkennen. Durch eine Wärmebehandlung soll eine solche zu erzielen sein (469). Vielleicht beruht die Wirkung nur auf Grobkornbildung, da die etwaige Aushärtung der Legierungen nicht beständig ist.

Auch über die Temperaturabhängigkeit der Kriechfestigkeit von Bleilegierungen liegen Arbeiten vor (436). Wichtig sind vor allem Messungen an 4 Weichbleisorten und 3 Legierungen, die in Abb. 179 als Raummodelle wiedergegeben sind. Bemerkenswert erscheint der relativ geringe Temperatureinfluß bei den beiden Blei-Kalzium-Proben. Er ist vermutlich auf eine hohe Temperaturbeständigkeit der Aushärtung dieser Legierungen zurückzuführen. Umgekehrt wird man das starke Kriechen von Blei-Zinn und Blei-Kupfer bei höheren Temperaturen mit Ausscheidungsvorgängen oder Feinkörnigkeit in Zusammenhang bringen. Für die Temperaturabhängigkeit der Kriechfestigkeit eines Werkstoffes wird auf Grund der Theorien von Becker (S. 121) und Orwan (456) die Beziehung $\sigma_T = \alpha + \beta \sqrt{T}$ angegeben, wo T die absolute Temperatur, α und β Konstanten bedeuten (239). Sonstige Beobachtungen über das Kriechen von Bleilegierungen sind im Abschnitt über die Legierungen, bzw. im technologischen Teil erwähnt (S. 194).

4. Dauerfestigkeit (Wechselfestigkeit).

Bei Kabelmänteln aus Weichblei wurden vielfach Risse beobachtet, über deren Ursache man sich lange nicht im klaren war (18). Vor allem durch die Beobachtungen der Deutschen Reichspost wurde gezeigt, daß es sich um Dauerbrüche handelt (241). Zu dem gleichen Ergebnis gelangte eine englische Arbeit (51). Unter anderem wurden hier 48 gebrochene Kabel untersucht. Sie stammten aus der Nähe von Eisenbahnen, aus

Brücken, selten waren es versenkte Kabel. Stark vertreten waren Luftkabel und Kabel, die Schiffs- oder lange Eisenbahntransporte hinter sich hatten. Fast ausnahmslos handelte es sich um Weichbleikabel. Der Bruch war meist zwischenkristallin. Daher wird der Dauerbruch von Blei vielfach mit der Bezeichnung interkristalline Brüchigkeit oder interkristalline Korrosion belegt. Daß es sich nicht primär um eine Korrosion handelt, ergibt sich aber schon aus der Tatsache, daß die Brüche meist von der Innenseite des Kabels ausgehen. Immerhin lassen die unten beschriebenen Versuche darauf schließen, daß die Luft an dem Fortschreiten des Dauerbruches beteiligt ist. Die erwähnten Beobachtungen waren der Anstoß zu ausgedehnten Untersuchungen über die Dauerfestigkeit von Weichblei und ihre Verbesserung durch Legierungszusätze.

Daß Blei nur eine begrenzte Dauerfestigkeit hat, erscheint zunächst nicht selbstverständlich. Der Beginn und das Fortschreiten des Dauerbruchs wird ja auf plastische Verformung an Stellen erhöhter Spannung und hier allmählich eintretende Versprödung des Werkstoffes zurückgeführt (551a). Diese Zerrüttung muß somit auch bei Blei angenommen werden, obwohl dieses nur geringe Verfestigungsfähigkeit besitzt. Die Besonderheit von Blei kommt aber doch in gewissen Eigentümlichkeiten bei der Dauerbeanspruchung zum Ausdruck. Einmal ist es der schon erwähnte zwischenkristalline Charakter des Schwingungsbruches, der bei anderen Metallen nicht üblich ist. Dann wurde vor allem auf die Tatsache hingewiesen, daß bei Blei Wechselfestigkeit¹ > Dauerstandfestigkeit. Bei hochschmelzenden Metallen gilt dies erst für höhere Temperaturen, während in Zimmerwärme $\sigma_W < \sigma_T$ (bzw. σ_F , 239). Ferner zeigen Wöhler-Kurven von Blei meist kein Einbiegen bzw. Umknicken in eine Horizontale (596), sondern je nach der Art der Darstellung entweder eine allgemeine Krümmung oder sogar vollständig geradlinigen Verlauf (Abb. 180). Eine horizontale Asymptote der Wöhler-Kurve wurde auch bei den bisher angewandten höchsten Lastperiodenzahlen von 100 Millionen nicht erreicht (530). Bei der Bestimmung der Dauerfestigkeit von Blei muß daher die Lastspielzahl hoch genommen und im übrigen im Ergebnis angeführt werden. Vermutlich besteht bei Blei auch eine ausgeprägte Abhängigkeit der Dauerfestigkeit von der Frequenz der aufgebrachtten Schwingungen. Es liegen hierüber verschiedene Beobachtungen (436), aber keine systematischen Untersuchungen vor.

Die Wärmeentwicklung bei schwingender Beanspruchung wurde an verschiedenen Metallen, darunter auch Blei, gemessen (247). Die Wärme ist das Äquivalent des Inhaltes der Hysteresisschleife, die sich aus der Spannungs-Dehnungs-Linie bei wechselnder Beanspruchung ergibt. Das

¹ Wechselfestigkeit σ_W im engeren Sinn ist der Spezialfall der Dauerfestigkeit (σ_D), wo Mittelspannung = 0. Sie entspricht den beiden Abgriffen auf der Ordinatenachse im Dauerfestigkeitsschaubild der Abb. 174 links.

bei manchen Metallen vorhandene primäre Stadium, gekennzeichnet durch große Dämpfung als Folge eintretender plastischer Verformung fehlte bei Blei. Im übrigen zeigte dieses normales Verhalten, d. h. im sekundären Stadium ein langsames Ansteigen der Dämpfung. Im tertiären Stadium, in dem der Dauerbruch entsteht und fortschreitet, stieg die Wärmeentwicklung, wie üblich, stark an.

Noch nicht vollständig geklärt erscheint der Einfluß der Korngröße auf die Dauerfestigkeit von Blei. Vielfach wurden hier Schwingungsrisse

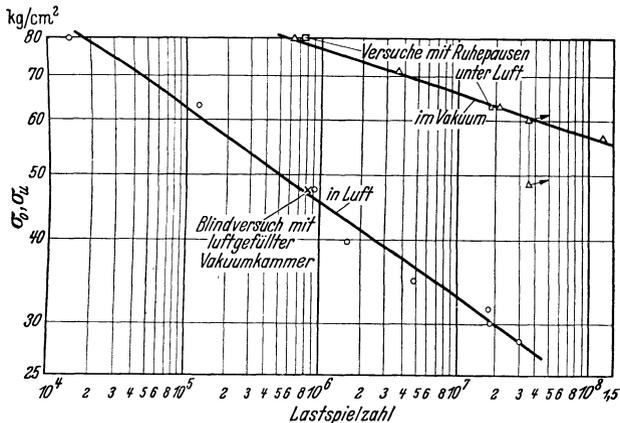


Abb. 180. Wöhler-Kurven von Blei aus Versuchen in Luft und im Vakuum.
Nach Gough und Sopwith.

in Zusammenhang mit Grobkorn beobachtet (241, 244). Dies ließ vermuten, daß entweder Kornwachstum nach kritischer Verformung der Dauerbeanspruchung vorangegangen sei und den Bruch begünstigt habe, oder daß erst die schwingende Beanspruchung zu grobkörniger Rekristallisation und anschließend zum Dauerbruch geführt habe. In der oben erwähnten Untersuchung von 48 gebrochenen Kabeln (51) wurde andererseits festgestellt, daß Schwingungsrisse in gleicher Weise in grob- wie feinkörnigen Zonen vorkommen können. In anschließenden Versuchen auf einer dynamischen Prüfmaschine zeigte sich ferner, daß die Dauerbeanspruchung Rekristallisation nicht hervorruft. Eigene Beobachtungen schließen hiervon das Gebiet großer Spannungsamplituden aus. Wenn man etwa Bleistäbe in einer DVL-Planbiegemaschine mit einer Spannung $\sigma_{wb} = \pm 90 \text{ kg/cm}^2$ beansprucht, so tritt der Bruch nach wenigen Stunden ein. Die Randzonen sind grob rekristallisiert. Rekristallisation ist auch für das Gebiet des Restbruches, in dem stärkere Verformung stattfindet, in Betracht zu ziehen.

Der Einfluß der Atmosphäre und anderer umgebender Medien wurde in mehreren Arbeiten geprüft. Es wurde bei 10^7 Lastwechseln eine Erhöhung der Dauerfestigkeit von Blei in Öl und sogar in Essigsäure

gefunden und auf den Ausschluß der Luft zurückgeführt (248). Versuche auf einer Haigh-Zug-Druck-Maschine mit höherer Lastwechselzahl in Luft und Vakuum ergaben (Abb. 180) einen ganz beträchtlichen Einfluß der Atmosphäre (217). Der Unterschied zwischen der Dauerfestigkeit in Luft und im Vakuum war um so größer, je länger die Versuchsdauer. Da die Luft nicht getrocknet war, geht aus den Versuchen nicht hervor, ob es sich um einen Einfluß des Sauerstoffes oder des Wasserdampfes handelt. Es wird vor allem die Oxydation innerer Oberflächen durch den Sauerstoff erörtert. Das gebildete Bleioxyd hat ein größeres Volumen als das metallische Blei und führt zu einer Kerbwirkung (608).

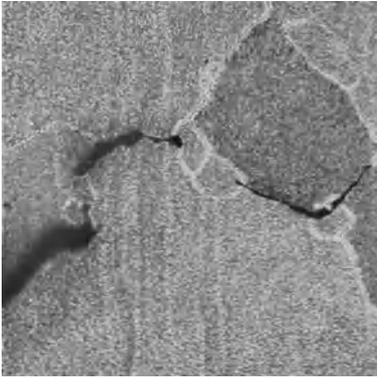


Abb. 181. Zwischenkristalline Risse in dem durch Dauerbruch zerstörten Wasserleitungsrohr der Abb. 259. 50:1.

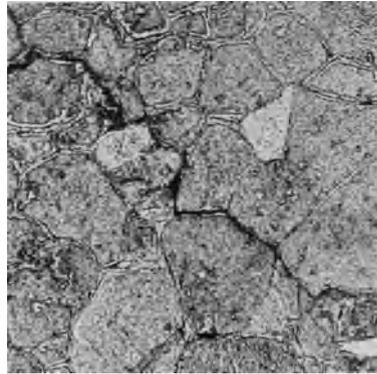


Abb. 182. 1% Sb, 0,05% As. Auf Planbiegemaschine gebrochener Stab der ausgehärteten Legierung (255). Zwischenkristalliner Dauerbruch. 200:1.

Durch Temperaturerhöhung nimmt die Dauerfestigkeit von Blei stark ab (51). Weitere Beobachtungen wären mit Rücksicht auf die Erwärmung von Starkstromkabeln und die Frage der Rekristallisation wichtig. Bei der Dauerbeanspruchung von Blei spielt auch die Oberflächenbeschaffenheit eine gewisse Rolle. Durch Kratzer wurde die Dauerfestigkeit infolge Kerbwirkung ein wenig erniedrigt (248). Stark erniedrigt wurde sie durch kräftiges Ätzen der Oberfläche (109).

Es sollen zum Schluß Werte der Dauerfestigkeit von Blei und Bleilegerungen und einige Schlißbilder von Dauerbrüchen gegeben werden. Stark erhöhte Dauerfestigkeit besitzen nach Zahlentafel 16 Legierungen von Blei mit Kadmium, Antimon, Zinn, allein und kombiniert, ferner mit Tellur, Lithium, Kalzium, Kupfer. Bezüglich Wismut sei auf Abb. 81 verwiesen. Wenn auch viele dauerfestere Legierungen gleichzeitig höhere Härte besitzen (255), so besteht doch sicher kein einfacher Zusammenhang zwischen Härte und Dauerfestigkeit. Dies zeigen z. B. die Blei-Tellur-Legierungen, die bei schwacher Erhöhung der Härte eine stark verbesserte Dauerfestigkeit besitzen. Eine zusammenfassende

Zahlentafel 15. Dauerfestigkeit von Blei.

Reinheitsgrad	Behandlung	Maschine	Verfasser	Lastspiele	Frequenz 1/min	Dauerfestigkeit σ_{11} , kg/cm ²
99,99	Gepreßt	Haigh-Zug-Druck	Beckinsale - Waterhouse (571)	10 ⁷	2000	± 27,5
99,99	Gepreßt, 100 St. 250°	„	desgl.	10 ⁷	2000	27,5
99,99	Kalt gewalzt	„	„	10 ⁷	2000	26,6
99,99	Kalt gewalzt, 1 St. 250°	„	„	10 ⁷	2000	30,5
Broken Hill (99,99%)	Gepreßt	Haigh-Zug-Druck in Luft	Gough-Sopwith (277)	3 · 10 ⁷	2200	25,9
„	„	Haigh-Zug-Druck in Vakuum	„	3 · 10 ⁷	2200	58,0
Weichblei	Gepreßt	Rotierende Biegung	Townsend-Greenall (599)	5 · 10 ⁷	700	15,1
Handelsblei (π)	Gepreßt	Illinois-Planbiege	Moore-Betty - Dollins (436)	10 ⁷	700	49,2
mit 0,09% Bi	„	„	Waterhouse (620)	10 ⁷	2500	45,8
Weichblei	—	Haigh-Zug-Druck	Jones (332)	3,6 · 10 ⁷	2000	21,1—29,5
„	Gepreßt	„	„	3000	3000	28,4
99,99	Gepreßt	DVL-Planbiege	v. Hanfstengel- Hanemann (255)	10 ⁷ extrapoliert	740	32,0
99,99	„	Rotierende Biegung	Schumacher-Bouton (520)	5 · 10 ⁷	800	13,0
99,99	„	„	„	1 · 10 ⁷	800	22,6
—	„	„	Metalgesellschaft (87)	2 · 10 ⁷	—	20,0

Zahlentafel 16. Dauerfestigkeit von Bleilegerungen.

Zusatz	Gew.-%	Behandlung	Maschine	Verfasser	Lastspiele	Frequenz f /min	Dauerfestigkeit σ_B , kg/cm ²	Zugfestigkeit σ_B , kg/cm ²
Ca	0,04	Gepreßt	—	Moore-Betty-Dollins (436)	10 ⁷	2500	109	—
	0,04	„	—	Waterhouse (620)	10 ⁷	700	105,5	—
	0,04	—	Haigh-Zug-Druck	„	10 ⁷	2000	112—116	—
	0,03	—	„	Townsend-Greenall (599)	10 ⁷	2000	102	—
	0,038—0,039	Gepreßt	Rotierende Biegung	„	5 · 10 ⁷	700	46,4—59,1	191—243
	0,07	Gepreßt und ausgehärtet	DVL-Planbiege	v. Hanffstengel- Hanemann (255)	10 ⁷ extrapoliert	740	100,0	—
	0,04	Gepreßt, nach 2 Wochen	Rotierende Biegung	Schumacher-Bouton (530)	5 · 10 ⁷	800	60,5	244
	0,04	Gepreßt, nach 6 Monaten	desgl.	„	5 · 10 ⁷	800	73,1	292
	0,06	desgl.	„	„	5 · 10 ⁷	800	80,3	307
	0,04	Gepreßt	Illinois-Planbiege	Dean-Ryjord (133)	10 ⁷ extrapoliert desgl.	1700	105,5	316
Cd	0,04	„	„	„	1700	1700	84,5	268
	0,3	Gewalzt	—	Beckinsale- Waterhouse (51)	—	—	71,8	—
	0,3	1 St. 250°	—	desgl.	—	—	64,0	—
	0,5	Gewalzt	—	„	—	—	99,0	—
	0,5	1 St. 250°	—	„	—	—	90,0	—
Cu	0,06	Gepreßt	Haigh-Zug-Druck	Jones (332)	6,3 · 10 ⁷ extrapoliert	3000	44,1	—
	0,75	„	—	Moore-Betty-Dollins	10 ⁷	2500	91,5	—
Sb	0,75	„	—	„	10 ⁷	700	84,4	—

Sb	0,75	—	Haigh-Zug-Druck Rotierende Biegung	Waterhouse Townsend-Greenall	10 ⁷	2000	83,0	---					
	1,00	Gepreßt						5 · 10 ⁷	194—281				
	1,0	Gewalzt 1 St. 250°						—	—				
	1,0	Gepreßt, nach 6 Monaten						—	211				
Sn	1,0	Gepreßt	Illinois-Planbiege	Dean-Ryjord	10 ⁷	1700	70,3	225					
	2,00	Gepreßt						Moore-Betty- Dollins	10 ⁷	2500	66,9	—	
	2,00	„						desgl.	10 ⁷	700	49,2	—	
	3,00	Gewalzt 1 St. 250°						Waterhouse	10 ⁷	2000	61,9	—	
Te	3,00	„	Haigh-Zug-Druck	Beckinsale- Waterhouse	—	—	82,3	—					
	3,00	Gepreßt						—	—	—	73,1	—	
	0,05	Gepreßt						Haigh-Zug-Druck	Singleton-Jones (551)	2 · 10 ⁷	—	78	—
	0,05	„						Rotierende Biegung	Metallgesellschaft (87)	2 · 10 ⁷	—	60	—
{Cd {Sn	0,25	Gepreßt	DVL-Planbiege	Beckinsale- Waterhouse	—	—	87,0	—					
	+ 1,5	1 St. 250°						—	—	—	77,9	—	
	0,25	Gepreßt						„	—	—	113	—	
	+ 0,5	1 St. 250°						„	—	—	108	—	
{Sb {As	1,2	Gepreßt	v. Hanffstengel- Hanemann	desgl.	10 ⁷ extrapoliert	740	70,0	—					
	+ 0,2	„						—	—	—	—	—	
	+ 0,1	„						—	—	—	—	—	
	1,0	„						—	—	—	—	—	
+ 0,05	„	„	desgl.	desgl.	desgl.	125,0	—						

Arbeit über die Dauerfestigkeit von Blei, in der unter anderem über die Wirkung von Wismut und von Oxydeinschlüssen berichtet wird (620), konnte nur z. T. mit Hilfe einer anderen Veröffentlichung (436) berücksichtigt werden. Weitere Angaben über die Dauerfestigkeit bringt die Zahlentafel auf S. 220.

Abb. 181 und 182 zeigen für Weichblei und Blei-Antimon sehr klar den zwischenkristallinen Charakter des Dauerbruches. Das Hartblei war höher legiert als bei Kabeln üblich und außerdem arsenhaltig. Der



Abb. 183. 0,07% Ca. Auf Planbiegemaschine gebrochener Stab der ausgehärteten Legierung (255). Risse auch im Korninneren. 50:1.

zwischenkristalline Bruch kann daher auf der Bildung spröder Ausscheidungen auf den Korngrenzen beruhen (294). Bei Blei-Kalzium-Legierungen laufen dagegen die Risse auch durch das Korninnere (Abb. 183).

An Blei und Bleilegerungen wurden auch Hin- und Herbiegeversuche mit einem Biegewinkel von 90° um einen Dorn von 6,4 mm Durchmesser durchgeführt (436). Während bei Weichblei Biegezahlen von 60 bis 100 erreicht wurden, hielten Kabellegierungen mit Antimon, Zinn und Kalzium nur 20 bis 35 Biegungen aus. Die Biegezahl ist somit nicht ein Maß für die Dauerfestigkeit,

sondern für das Formänderungsvermögen. Sie gibt auch Aufschluß, ob dieses etwa durch Grobkorn, Oxydeinschlüsse, schlechte Schweißung u. ä. herabgesetzt ist.

5. Härtung und Wärmebehandlung von Blei. Verschiedene Zustände einer Bleilegerung.

Der Fließwiderstand eines Metalles kann grundsätzlich auf verschiedene Weise gesteigert werden:

1. Durch Verfestigung infolge Kaltverformung. Diese Möglichkeit scheidet bei Blei und Bleilegerungen praktisch aus, da Blei sich im Gegensatz zu höher schmelzenden Metallen schon bei Zimmerwärme im Temperaturgebiet der Entfestigung befindet (vgl. jedoch Blei-Tellur S. 53).

2. Durch Mischkristallbildung. Die zulegierten Elemente gehen in Grundmetall vollständig in feste Lösung, wobei diese bei Raumtemperatur unverändert bestehen bleibt. Beispiel Blei-Quecksilber-Legierungen. Im Falle die Menge des zulegierten Bestandteiles dessen Löslichkeitsgrenze in Blei bei Raumtemperatur überschreitet, treten im allgemeinen Veränderungen beim Lagern ein. Wenn sich hierbei die übersättigte

festen Lösung grob entmischt, erfolgt Erweichung. Beispiel Blei-Zinn-Legierungen.

3. Wenn die Entmischung durch das Lagern in sehr feiner Form erfolgt, kann dagegen Härtesteigerung eintreten, die man als Aushärtung bezeichnet. Die Aushärtbarkeit setzt somit ein mit sinkender Temperatur sich verengendes Löslichkeitsgebiet voraus. Diese Voraussetzung ist in sehr vielen Zustandsschaubildern des Bleies erfüllt. Beispiel Blei-Antimon- und Blei-Kalzium-Legierungen (Abb. 184 und 45). Der Mischkristall muß bei Beginn des Lagerns übersättigt sein. Man erreicht dies durch schnelle Abkühlung der bei einer höheren Temperatur gesättigten Legierung. Abschrecken ist bei Bleilegierungen meist nur notwendig, wenn die Werkstücke große Abmessungen haben. Im Falle des Duralumins ist die Aushärtung nicht, wie geschildert, mit einer Entmischung der übersättigten festen Lösung verbunden, sondern die Veränderungen spielen sich innerhalb des Mischkristalles ab und führen hier zur Bildung geordneter Verteilungen der Kupferatome, etwa in der Art zweidimensionaler Überstrukturen. Man nennt diese Art der Aushärtung oft Kaltaushärtung, im Gegensatz zu der oben für Bleilegierungen beschriebenen Warmaushärtung. Bei Duralumin erfolgt Warmaushärtung erst bei höheren Temperaturen.

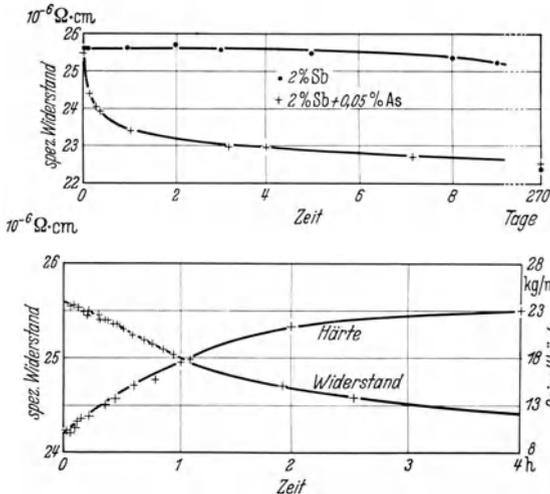
4. Durch Einlagerung härterer Gefügebestandteile. Dies ist der Fall, wenn die Menge des zulegierten Elementes seine Löslichkeitsgrenze in dem Grundmetall überschreitet. Die Härtung nach diesem Prinzip, die z. B. vorwiegend bei Akkumulatorenlegierungen angewandt wird, hat den Vorteil großer Beständigkeit, während die Härtung nach Prinzip 2 und 3 bei Blei manchmal im Laufe der Zeit von einer Erweichung abgelöst wird. Die Erhöhung des Fließwiderstandes durch Einlagerung härterer Metalle und Metallide ist besonders ausgeprägt, wenn diese im Bleimischkristall ein versteiftes Gerüst, etwa in Form eines feinstreifigen Eutektikums, bilden (Abb. 5, 113).

5. Eine Härtung durch Umwandlungen ähnlich der Stahlhärtung ist bei Bleilegierungen nicht bekannt.

Es sollen nun die grundsätzlichen Erscheinungen der Aushärtung und Erweichung von Bleilegierungen eingehender behandelt werden. Bezüglich der Einzelheiten sei außerdem auf die Abschnitte Blei-Antimon, Blei-Kalzium und Blei-Zinn verwiesen. Aushärtung tritt vielfach bei Gußlegierungen ein, wenn diese nach dem Erstarren schnell abkühlen. Am günstigsten sind Zusammensetzungen wenig unterhalb der Sättigungskonzentration bei der Temperatur des Erstarrungsendes. Bei höheren Konzentrationen werden durch die Kristallisation zu viele Einschlüsse im Blei-Mischkristall gebildet, die infolge ihrer Keimwirkung den Zerfall der festen Lösung beim Abkühlen begünstigen. Daher ist z. B. die Härtesteigerung durch Lagern bei einer Blei-Kalzium-Legierung mit 0,1% Ca stärker als bei einer solchen mit 0,2% Ca (S. 35). Die

im Guß vorhandene Kristallseigerung beeinträchtigt im allgemeinen keineswegs die Aushärtung. So wird diese z. B. bei der genannten Legierung mit 0,1% Ca durch eine Ausgleichsglühung nicht gesteigert.

Auch gepreßte Legierungen härten beim Lagern aus, vorausgesetzt, daß sie hinter der Presse nicht zu langsam abkühlen. Die Preßtemperatur soll möglichst so hoch liegen, daß die Legierung sich beim Pressen oberhalb der Temperatur der beginnenden Entmischung befindet und unge-



Lagern abgeschreckter Legierungen mit 2% Sb und 2% Sb + 0,05% As (297).

zentration bei Raumtemperatur eintritt (S. 26). Will man eine solche Legierung oder ganz allgemein Legierungen, die grob entmisch sind, wieder aushärtbar machen, so müssen durch Anlassen auf hohe Temperaturen die Ausscheidungen in Lösung gebracht werden (Abb. 19). Wenn der Walzgrad niedrig ist, was in der Praxis meist nicht zutrifft, kann im Gegensatz zu dem Gesagten eine beschleunigte Aushärtung auftreten, die meist von einer Erweichung durch Rekristallisation abgelöst wird (S. 26). Die Aushärtung der Bleilegerungen kann durch Anlassen auf mäßig hohe Temperaturen beschleunigt werden. Man muß dann meist eine geringere Endhärte in Kauf nehmen, da der Übersättigungsgrad mit steigender Temperatur abnimmt (S. 25).

Die mit der Aushärtung der Bleilegerungen verbundene Bildung von Ausscheidungen wurde vor allem in der Bleiforschungsstelle untersucht. Die Ausscheidungen sind äußerst fein und können vielfach nur indirekt durch die Erniedrigung des elektrischen Widerstandes oder die Änderung der Gitterkonstante des Bleimischkristalles nachgewiesen werden (Abb. 184). In lange gelagerten Blei-Antimon-Legierungen werden die Ausscheidungen bei Anwendung starker Objektive auch mikroskopisch sichtbar, wie Abb. 185 zeigt. Die Ausscheidungen von Antimon in solchen

gelöste Einschlüsse aufgelöst werden. Wenn man unterhalb der Segregatlinie verpreßt, tritt bei der Verformung eine grobe Entmischung ein (S. 37) und die Aushärtung der Legierung wird verringert.

Gewalzte Legierungen härten kaum aus. Das Walzen führt im allgemeinen bei Blei zu Rekristallisation, wodurch eine grobe Entmischung der festen Lösung entsprechend der Gleichgewichtskon-

ausgehärteten Proben erscheinen immer stäbchenförmig und orientiert. Die Antimonlamellen liegen parallel zu Oktaederebenen des Bleies¹ und vielleicht auch zu weiteren Ebenen. Auch bei ausgehärteten Blei-Magnesium- und Blei-Kalzium-Legierungen (Abb. 56, 46) wurden gerichtete Ausscheidungen festgestellt. Derartige Beobachtungen sind nicht nur theoretisch wichtig, sondern auch von praktischem Wert, da sie unter Umständen Aussagen über die Vorbehandlung eines Werkstoffes ermöglichen.

Wenn somit die Aushärtung von Bleilegierungen bei Raumtemperatur mit der Bildung feinsten mikroskopischer oder submikroskopischer Ausscheidungen aus dem übersättigten Mischkristall verbunden ist, so kann beim Lagern, wie schon auf S. 140, Punkt 2 angedeutet, doch auch grobe Entmischung eintreten, ohne daß diese etwa durch Rekristallisation infolge von Verformung bedingt ist. Eine solche grobe Entmischung wird stets an ausgehärteten, lange gelagerten Blei-Antimon-Erzeugnissen wie Kabelmänteln oder Wasserleitungs-



Abb. 185. Bleirohr mit 0,95 % Sb nach dreijährigem Lagern. Gerichtete Ausscheidungen von Antimon. Grobe Entmischung der festen Lösung an den Korngrenzen. 1200:1.

rohren beobachtet. Die befallenen Gebiete bilden Säume an den Korngrenzen. Sie sehen im Schliff weiß aus und enthalten runde Antimonteilchen (Abb. 185). Diese sind vermutlich auf Kosten der zuerst vorhandenen orientierten Ausscheidungen gebildet worden, da eine Zunahme der Säume mit der Zeit beobachtet wird. Die Saumbildung ist bei beschränkter Ausdehnung nur mit einer leichten Abnahme der Härte verbunden, wie Abb. 186 aus der erwähnten Arbeit zeigt. Ob der Vorgang allmählich zum Stillstand kommt, ist nicht sicher; daß er durch Verformung des Werkstoffes auch unterhalb der Rekristallisationsschwelle begünstigt wird, ist wahrscheinlich.

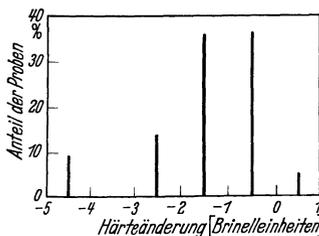


Abb. 186. Statistik der Härteänderung von ausgehärtetem Hartblei bei jahrelangem Lagern (297).

Blei-Kalzium-Legierungen zeigen diese grobe Entmischung an den Korngrenzen nicht. Ihre Aushärtung dürfte somit beständiger sein. Ein Zusammenhang mit dem hohen Schmelzpunkt von Kalzium dürfte bestehen.

Bei Blei-Zinn- und Blei-Kadmium-Legierungen tritt, geeignete Vorbehandlung vorausgesetzt, beim Lagern vorübergehende Aushärtung ein.

¹ Dies erkennt man gelegentlich an der Parallelität mit Zwillingsnähten.

Sie wird bald von einer vollständigen Erweichung abgelöst (vgl. Abb. 34). Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Erweichung mit der Bildung sehr grober, teilweise gerichteter Ausscheidungen verbunden ist (Abb. 32). Es liegt nahe, dieses Verhalten mit dem niedrigen Schmelzpunkt von Zinn und Kadmium in Beziehung zu bringen (vgl. S. 104).

Auch bei Legierungen mit praktisch beständiger Aushärtung, wie Blei-Antimon und Blei-Kalzium, tritt eine Erweichung der ausgehärteten Legierungen beim Anlassen auf mäßig hohe Temperaturen ein (Abb. 20, 44, S. 209). Die Erweichung ist wohl mit einer Vergrößerung der Ausscheidungen verknüpft.

Grundsätzlich ist noch nachzutragen, daß auch Legierungen, die infolge grober Entmischung bei Raumtemperatur sich im Zustand der größten Weichheit befinden, noch härter als Weichblei sind, da sie ja härtere Einschlüsse besitzen und daher das oben angegebene Härtungsprinzip 4 gilt.

6. Schlußbemerkung.

Sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Veränderungen beim Lagern haben bei Blei und Bleilegierungen manche Besonderheiten gezeigt, die bei anderen Metallen erst in einem höheren Temperaturgebiet auftreten. Die Untersuchungen an Blei in Zimmerwärme ergeben somit ohne größere experimentelle Schwierigkeiten Hinweise für das Verhalten hochschmelzender Metalle oberhalb Raumtemperatur und sind dadurch von allgemeiner Bedeutung.

V. Blei als korrosionsbeständiger Werkstoff.

1. Grundlegende chemische Eigenschaften.

Blei ist an Luft jeder Zusammensetzung sehr beständig, da es sich mit einem schützenden Film überzieht. Das Wachstum des Oxydfilms bei Raumtemperatur wurde in den ersten Tagen sehr schnell gefunden. Nach 7 Tagen verlief die Kurve der Gewichtszunahme nur noch flach. Die Gewichtszunahme betrug bis zu diesem Zeitpunkt 0,10 bis 0,15 mg je dm² und stieg nach 180 Tagen auf kaum mehr als den doppelten Wert (607). An völlig trockener Luft ist die Oxydationsgeschwindigkeit um Größenordnungen geringer. Im Vakuum gezüchtete Einkristalle von Blei behielten monatelang ihr silberblankes Aussehen (538). Das Wachstumsgesetz des Oxydfilms wurde für den Temperaturbereich von 260°—450° ermittelt (580). Der Oxydfilm auf Blei zieht unter Einwirkung der Feuchtigkeit Kohlensäure an und geht in basisches Karbonat über (173).

Lösungsmittel für Blei ist warme, verdünnte Salpetersäure. Für die Frage der Korrosion von Blei ist das Vorhandensein schwerlöslicher Verbindungen von Wichtigkeit. In der folgenden Zahlentafel sind die Löslichkeiten verschiedener Bleiverbindungen angegeben (375).

Zahlentafel 17. Löslichkeiten von Bleisalzen in Wasser.

Bezeichnung	Formel	Temperatur °C	g-Äquivalente in 1000 g Lösung	g in 100 g Lösung
Bleiperchlorat . . .	Pb(ClO ₄) ₂	25	4,01	81,472
Bleichlorat	Pb(ClO ₃) ₂	18	3,22	60,2
Bleintriat	Pb(NO ₃) ₂	20	2,07	34,3
Bleiazetat	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	20	1,95	30,7
			(in 1000 g Wasser)	(in 100 g Wasser)
Bleichlorid	PbCl ₂	20	6,98 · 10 ⁻²	0,971
Bleibromat	Pb(BrO ₃) ₂	19,94	5,70 · 10 ⁻²	1,32
Bleibromid	PbBr ₂	19,96	4,54 · 10 ⁻²	0,835
Bleichlorit	Pb(ClO ₂) ₂	25	7,02 · 10 ⁻³	0,12
Bleifluorid	PbF ₂	18	5,22 · 10 ⁻³	6,41 · 10 ⁻²
Bleijodid	PbJ ₂	19,96	2,60 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻²
Bleioxyd	PbO	19,96	1,15—1,85 · 10 ⁻³	1,28—2,06 · 10 ⁻²
		19,8	1,11 · 10 ⁻⁴	1,239 · 10 ⁻³
Bleidioxydhydrat	PbO ₂ · H ₂ O	25	2,28 · 10 ⁻³	1,47 · 10 ⁻²
Bleisulfat	PbSO ₄	19,95	2,8 · 10 ⁻⁴	4,25 · 10 ⁻³
Bleijodat	Pb(JO ₃) ₂	19,95	6,56 · 10 ⁻⁵	1,83 · 10 ⁻³
Bleikarbonat	PbCO ₃	19,96	0,83—1,31 · 10 ⁻⁵	1,11—1,75 · 10 ⁻⁴
Bleisulfid	PbS gefällt	18	7,2 · 10 ⁻⁶	8,6 · 10 ⁻⁵
		16—17	6,6 · 10 ⁻⁷	7,9 · 10 ⁻⁶
Bleidioxyd	PbO ₂	—	< 3,8 · 10 ⁻⁶	< 2,3 · 10 ⁻⁵
Bleiphosphat	Pb ₃ (PO ₄) ₂	19,95	9,6 · 10 ⁻⁷	1,3 · 10 ⁻⁵

Die in der Zahlentafel zuletzt stehenden Verbindungen kommen als Deckschichten vor allem in Betracht. Als leicht lösliches Salz sei außer den hier angeführten noch das Nitrit genannt. Einigermaßen löslich sind ferner noch die Salze verschiedener organischer Säuren. Milchsäures, ameisensaures, weinsaures und zitronensaures Blei z. B. lösen sich in einer Menge von über 0,1 g in 1 Liter Wasser.

Blei steht unter den elektronegativen Elementen dem Wasserstoff am nächsten, da sein Potential bei 25° C in einer Lösung normaler Ionenkonzentration gegenüber der normalen Wasserstoffelektrode nur —0,1264 V beträgt (384, 375). Blei sollte demnach aus Säuren normaler Konzentration Wasserstoff freimachen. Dies geschieht bei reinem Blei wegen der hohen Überspannung des Wasserstoffes nur in unbedeutendem Maße.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, vorliegen, durch die der Wasserstoff in statu nascendi aufgezehrt wird oder wenn die Oxydation des Wasserstoffes durch den in der Flüssigkeit gelösten und aus der Luft nachgelieferten Sauerstoff erfolgt. Der letzte Fall ist für das allgemeine Problem der Metallkorrosion und besonders auch für die Korrosion von Blei von grundlegender Bedeutung. Nach den heutigen Anschauungen bilden zwei Bezirke eines im übrigen beliebig homogenen Metalles, die sich nur durch verschiedene Belüftung unterscheiden, bereits ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, wobei die weniger belüfteten Teile meist Anode, die stärker mit Sauerstoff versorgten Kathode sind (169). An der Anode geht Metall in Lösung, an der Kathode findet eine Oxydation der

entladene Wasserstoffionen statt. Gleichzeitig steigt hier durch den Verbrauch an Wasserstoffionen die Alkalität der Lösung. Die Auflösungs-geschwindigkeit des Metalles an der Anode hängt nur von der Versorgung der Kathode mit Sauerstoff, etwa durch Diffusion, ab, wenn nicht, wie dies häufig der Fall ist, das Reaktionsprodukt eine Deckschicht bildet, die den weiteren anodischen Angriff hemmt oder ganz unterbindet.

Der geschilderte Sauerstoffabsorptionstyp der Korrosion liegt im Falle des Bleies z. B. bei Wasserleitungsrohren vor. Da die Potentialunterschiede zwischen verschiedenen Teilen des metallischen Werkstoffes, die im Sinn der elektrochemischen Korrosionstheorie für den Beginn und den Fortgang der Korrosion maßgebend sind, hier in der Hauptsache durch verschiedene Belüftung zustande kommen, ist zu erwarten, daß der Reinheitsgrad des Metalles von untergeordnetem Einfluß auf seine Beständigkeit ist. Diese Annahme wird durch die Erfahrung im großen und ganzen bestätigt. Ausschlaggebend ist dagegen die Zusammensetzung des Wassers, da es von ihr abhängt, ob eine Deckschicht mit genügender Schutzwirkung gebildet wird oder nicht.

Potentialunterschiede in Blei, die Korrosion mit sich bringen, können aber auch ohne Mitwirkung von Luft entstehen. Es sei an die oben besprochene Frage der Wasserstoffentwicklung in verdünnten Säuren angeknüpft. Die Wasserstoffentwicklung an reinem Blei ist mit Rücksicht auf die hohe Überspannung des Wasserstoffes unbedeutend. Eine andere Sachlage ist gegeben, wenn im Blei Einschlüsse eines Metalles mit geringer Wasserstoffüberspannung, etwa von Kupfer, vorhanden sind. Der Wasserstoff kann ja grundsätzlich an einer Kathode frei werden, wenn die elektromotorische Kraft des Lokalelementes, d. i. die Potentialdifferenz von Wasserstoff und Blei, $E_H - E_{Pb}$, in der gegebenen Lösung größer ist als der Wert der Überspannung E_U von Wasserstoff an der Kathode. Die Bedingung ist um so eher erfüllt, je niedriger E_U und E_{Pb} und je höher E_H ist. Die folgende Zahlentafel enthält die Werte von E_U einiger Kathodenstoffe (169).

Zahlentafel 18. Kathodische Überspannungen von Wasserstoff für den Beginn der Blasenentwicklung.

	Caspari(104)	Thiel (590)		Caspari(104)	Thiel (590)
Quecksilber	0,78	0,57	Kupfer	0,23	0,19
Zink	0,70	0,48 ¹	Nickel	0,21	0,14
Blei	0,64	0,40	Silber	0,15	0,10
Kadmium	0,48	0,39	Eisen	—	0,17 ³
Zinn	0,53	0,40	Palladium	—	0,00
Wismut	—	0,39	Gold	0,02	0,02
Aluminium	—	0,30	Platin (blank)	—	0,08
Graphit ²	—	0,33	Platin		
Kohlenstoff	—	0,14	(platinert)	0,005	0,00

¹ In 0,01 molarem Zinkacetat. ² Überspannungswert an Graphit vielleicht negativ. ³ In 0,1 molarer Schwefelsäure, die mit Eisen (II)-Sulfat gesättigt ist.

Die Überspannungen hängen von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode und der Stärke der Blasenentwicklung ab. Sie sind insbesondere nach unten hin nicht streng begrenzt. Es handelt sich somit nicht um Naturkonstanten (410). Die Angaben der Zahlentafel sind dementsprechend zu werten.

E_U ist besonders gering an Edelmetallen, Nickel, Eisen, Kupfer und Kohle. Der Wert E_H ist für die normale Wasserstoffionenkonzentration 0 und erhöht sich mit jeder Zehnerpotenz zunehmender Konzentration um 0,058 V. Die Erhöhung der Konzentration der Bleiionen um eine Zehnerpotenz veredelt dagegen unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit von Blei dessen Potential E_{Pb} nur um 0,029 V. Bei Abnahme der Konzentrationen um je eine Zehnerpotenz vermindern sich die Gleichgewichtspotentiale um die angegebenen Werte. Wasserstoffentwicklung an kathodischen Einlagerungen in Blei mit niedriger Überspannung ist demnach am ehesten an stärkeren Säuren wegen des höheren Wertes von E_H zu erwarten.

Die Korrosion von Blei in starker Salzsäure verläuft in der Tat im wesentlichen nach dem Wasserstoffentwicklungstyp und wird daher durch Einschlüsse der genannten Art in Blei beschleunigt. Hierbei wirkt aber auch noch die dritte der obengenannten Größen mit. In starker Salzsäure gelöstes Blei bildet nämlich einen Bestandteil komplexer Anionen, wodurch dauernd eine niedrige Konzentration der Kationen von Blei und damit ein niedriger Wert E_{Pb} aufrechterhalten bleibt. Besonders ausgeprägt ist die Komplexbildung in stärkster Bromwasserstoffsäure wegen ihrer hohen Konzentration von etwa 65 Gew.-%. Daher wurde hier eine 15mal so starke Wasserstoffentwicklung festgestellt als in konzentrierter Salzsäure (514). In hochkonzentrierter Schwefelsäure tritt wohl ebenfalls Komplexbildung ein. Eine vollständige Behandlung dieser Fragen erfordert aber die Mitberücksichtigung der Deckschichtenbildung und wird daher erst in den einzelnen Abschnitten erfolgen (s. vor allem S. 152).

Einen besonderen Angriffstyp stellt die interkristalline Korrosion dar. Sie ist an das Vorhandensein leicht zersetzlicher Ausscheidungen auf den Korngrenzen gebunden und wurde vor allem bei Blei-Magnesium (S. 43) und Blei-Kalzium-Lithium (254, Abb. 187) beobachtet. Sie tritt

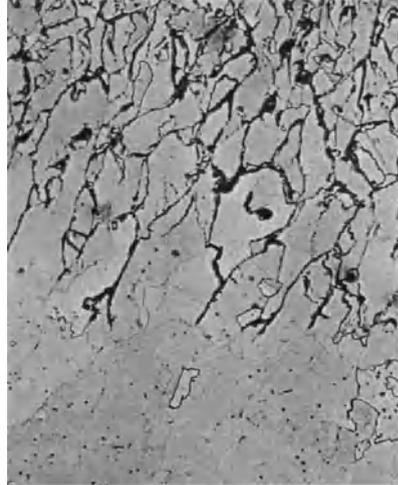


Abb. 187. 0,10% Ca, 0,07% Li, Guß, 5 Monate an der Luft gelegen. Randschicht mit zwischenkristalliner Korrosion. 100:1.

in bestimmten Lösungen schon an Weichblei ein (S. 7) und ist vermutlich auch am Dauerbruch von Blei mitbeteiligt (S. 136).

2. Beständigkeit gegen Schwefelsäure.

a) **Grundlagen.** Apparate, Behälter, Rohrleitungen, Armaturen, in denen Schwefelsäure aufbewahrt oder umgesetzt wird, werden bevorzugt in Blei hergestellt. Es kommen meist Arbeitstemperaturen unter 130°, nur in besonderen Fällen darüber in Betracht. Die Schwefelsäurebeständigkeit des Bleies beruht auf der geringen Löslichkeit des Bleisulfates in Wasser und der starken weiteren Erniedrigung der Löslichkeit durch Sulfationen (vgl. Zahlentafel 19).

Zahlentafel 19. Löslichkeit von Bleisulfat in Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Temperatur (127).

% H ₂ SO ₄		0	0,005	0,01	0,10	1,0	10,0	30,0	60,0	70,0	75,0	80,0
mg PbSO ₄	0°	33,0	8,0	7,0	4,6	1,8	1,2	0,4	0,4	1,2	2,8	6,5
in 1 Liter	25°	44,5	10,0	8,0	5,2	2,2	1,6	1,2	1,2	1,8	3,0	11,5
Lösung	50°	57,7	24,0	21,0	13,0	11,3	9,6	4,6	2,8	3,0	6,6	42,0

Das durch den Angriff der Schwefelsäure entstehende Bleisulfat bildet eine Deckschicht auf dem Blei, wodurch der weitere Angriff bei mäßig hohen Temperaturen praktisch zum Stillstand kommt (Abb. 188) (267).

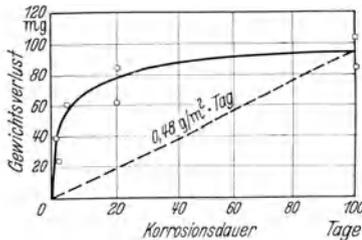


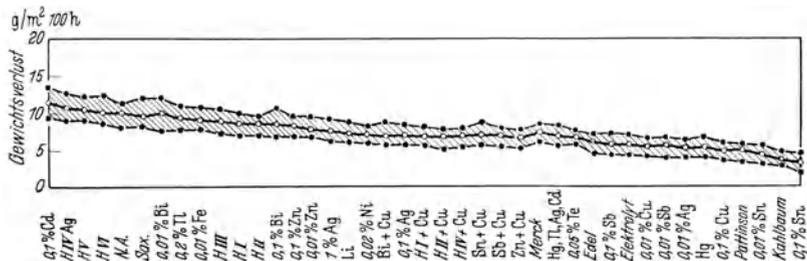
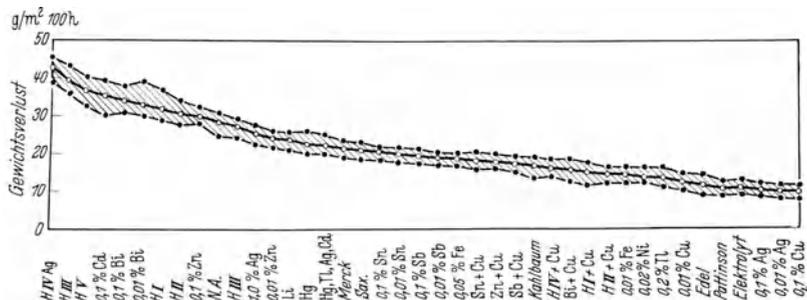
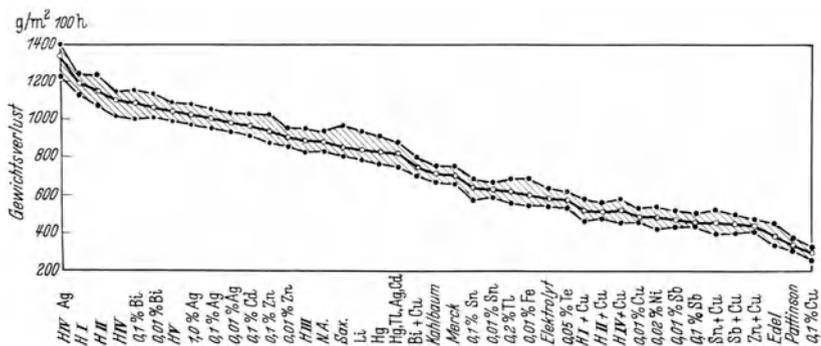
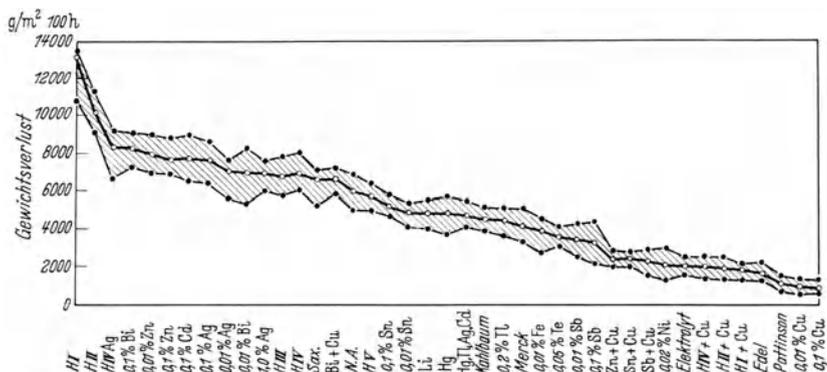
Abb. 188. Zeitlicher Verlauf der Korrosion von Blei in 80%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur.

Nach Heckler und Hanemann.

Die Ausbildung des Schutzfilmes ist somit für die Frage der Beständigkeit von ausschlaggebender Bedeutung.

In Säure sehr hoher Konzentration tritt wieder infolge Bildung komplexer Anionen eine Zunahme der Löslichkeit von Bleisulfat ein. Dies erklärt, unter Berücksichtigung des am Ende des vorigen Abschnittes Gesagten, die geringere Beständigkeit von Blei in hochkonzentrierter Schwefelsäure. Auch eine grobe Beschaffenheit des Schutzfilmes und die zunehmende Löslichkeit von Sauerstoff in starken Säuren — im Sinne der Belüftungstheorie (S. 145) — wurde für die geringere Korrosionsbeständigkeit verantwortlich gemacht. Der Angriff schreitet hier fast proportional der Zeit vorwärts (514), ein Zeichen für die nicht mehr vollkommene Wirkung der Schutzschicht. An Stelle von Blei wird für konzentrierte Schwefelsäure, zumal in der Wärme, siliziumreiches Gußeisen verwandt.

b) **Wirkung kleiner Beimengungen in Blei.** Auf Grund eines umfangreichen Schrifttums kann sehr reinem Blei gute Schwefelsäure-



beständigkeit zugesprochen werden. Seit langem wird auch kupferhaltigem Blei besondere Widerstandsfähigkeit nachgerühmt, sodaß dieses im angelsächsischen Schrifttum als Säureblei oder chemisches Blei erscheint. In neuerer Zeit sind nickel-¹ und zuletzt tellurhaltige Bleisorten für Schwefelsäureapparaturen eingeführt worden. Über letzteres werden in englischen und amerikanischen Zeitschriften günstige Erfahrungen, vor allem bei hohen Temperaturen, mitgeteilt (112, 283).

In den Abb. 189—192 sind die Ergebnisse umfangreicher Korrosionsversuche der Metallgesellschaft dargestellt (86). Die Versuchsdauer betrug bei 170° 4 Stunden, bei 130° 2 Tage, bei 90° 10 Tage, bei Raumtemperatur 10 oder 20 Tage. Die angewandte Schwefelsäure war 70 % ig. Die Zusammensetzung der Bleisorten in Prozenten war nach der spektroskopischen Bestimmung folgende:

Gehalt an	Kahlbaum	Elektrolyt	N. A. (Harris)	Pattinson	Edelblei (S. 47)	Handelsblei I	Handelsblei IV	Saxonia	Handelsblei III
Cu	0,001	0,004	0,004	0,068	0,001	0,002	0,004	0,006	0,006
Ag	—	—	0,0003	0,002	0,0005	0,0003	0,0005	0,002	0,0005
Bi	0,0005	0,003	0,015	0,032	0,002	0,010	0,028	0,032	0,020
Ni	—	—	—	—	0,035	—	—	—	—
Sb	—	0,001	0,001	0,001	0,003	0,0005	0,001	0,001	0,001
Cd	—	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005
Sn	—	0,0005	0,0005	0,020	—	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Tl	—	—	—	0,001	—	—	—	—	—
Fe	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Die Legierungen wurden mit Elektrolytblei der angegebenen Zusammensetzung erschmolzen.

Als besonders bemerkenswert sei erwähnt, daß bei höheren Temperaturen die Unterschiede zwischen den verschiedenen Bleisorten grundsätzlich größer sind als bei Raumtemperatur. Bei 170° verhalten sich am besten kupfer- und nickelhaltige Bleisorten. Das schlechte Verhalten von Blei-Wismut entspricht hier jahrzehntelangen Erfahrungen. Ausgesprochen nachteilig ist bei 170° ferner eine Beimengung von Zink, Kadmium und Silber. Die Wirkung des letzten Elementes scheint aber in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten bei etwas tieferen Temperaturen in das Gegenteil umzuschlagen. Die reinen Bleisorten, Kahlbaum- und Elektrolytblei, erscheinen im Schaubild auf der Seite der geringen Gewichtsverluste. Bei 90° besteht, wie vorher, die nachteilige Wirkung der Beimengungen von Wismut, Kadmium und Zink. Sie ist auch noch bei Raumtemperatur vorhanden, aber hier nur noch von geringer Bedeutung. Der Einfluß von kleinen Zinn- und Antimongehalten ist bei hohen Temperaturen, z. B. 90°, weder ausgesprochen günstig, noch ungünstig, verschiebt sich aber bei Raumtemperatur nach der Seite der vorteilhaften Begleitelemente und hat im übrigen hier nur noch geringe Bedeutung. Eine ähnliche, geringe Verschiebung im günstigen Sinn

¹ Vor allem auf Grund von Patenten der I.G. Farbenindustrie.

erfahren auch die reinen Bleisorten mit sinkender Temperatur. Tellur ist zu den Beimengungen mit günstiger Wirkung zu rechnen, Eisen scheint zum mindesten unschädlich zu sein. Der schädliche Einfluß von Wismut und Zink wird durch kleine Kupfergehalte weitgehend ausgeglichen. Weitere Korrosionsversuche in 98%iger Schwefelsäure ergaben naturgemäß einen bedeutend stärkeren Angriff als in 70%iger Säure. Das relative Verhalten der einzelnen Bleisorten war jedoch ähnlich wie in den vorigen Versuchen.

Bevor auf weitere Arbeiten eingegangen wird, soll die Art der Legierung betrachtet werden, die von den verschiedenen untersuchten Beimengungen mit dem Blei gebildet wird. Vollständig in fester Lösung sind geringe Gehalte von Antimon, Zinn, Thallium, Quecksilber, Kadmium, Wismut, Lithium, während Eisen, Tellur, Kupfer, Nickel, Silber, Zink, wenn sie in nicht zu kleinen Mengen vorliegen, Einschlüsse eines zweiten Gefügebestandteiles bilden. Sie geben somit Anlaß zur Entstehung von Lokalelementen, wobei im Falle des Kupfers und Silbers und bei weiteren, unten behandelten Beimengungen Blei die Anode bildet. Daß gerade in diesen Fällen die Schwefelsäurebeständigkeit besonders gut ist, wenn man von dem Verhalten von Silber bei sehr hohen Temperaturen absieht, steht in Widerspruch zu Erfahrungen bei anderen Legierungen, wie etwa Duralumin, wo durch edle Einschlüsse in einer unedlen Grundmasse die Beständigkeit verringert wird. Die Verhältnisse sind jedoch bei Blei in Schwefelsäure anders gelagert, insofern als durch anodisches Inlösengehen der Bleigrundmasse auf dieser ein unlösliches Korrosionsprodukt, das Bleisulfat, entsteht, das den weiteren Angriff hemmt oder aufhebt (626). In grundlegenden Arbeiten unter Einbeziehung von Blei wurde gezeigt, daß der Passivierungsvorgang sich im allgemeinen in zwei Schritten vollzieht:

1. Seitliches Wachstum des Filmes bei nahezu gleichbleibender Dicke.
2. Dickenwachstum des Filmes.

Der erste Vorgang erfolgte bei Blei in Schwefelsäure innerhalb 0,1 sec (439).

Eine weitere Klärung dieser Verhältnisse erfolgte durch eine umfangreiche Versuchsreihe der Bleiforschungsstelle (267). Das Ausgangsblei hatte einen Reinheitsgrad von 99,997 bis 99,998%. Es wurden Beimengungen von Silber, Arsen, Wismut, Kalzium, Kadmium, Kupfer, Nickel, Antimon, Selen, Zinn, Tellur und Zink in Mengen von 0,005 bis 0,16% zulegiert. Die Legierungen wurden homogenisiert, bei 100° gewalzt und gelagert, so daß sie sich in einem genau definierten Zustand, der ungefähr dem Gleichgewicht bei Raumtemperatur entspricht, befanden. Die Korrosionsversuche wurden in ruhender 80%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur, in konzentrierter Säure bei 120° während 14 Tagen und bei 180° während 2 Tagen durchgeführt. Bei Raumtemperatur zeigten sich in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen nur

geringfügige Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen. Dagegen verhielten sich die Proben bei 120° sehr unterschiedlich. Man konnte schon nach dem Aussehen der Proben zwei Arten des Angriffs unterscheiden:

Korrosionsart A: Die Legierungen sahen schwarz aus. Ein Bodensatz von Bleisulfat hatte sich nicht gebildet. Der schwarze Überzug besteht aus blättchenförmigen, durchsichtigen Kristallen von Bleisulfat. Diese Art der Korrosion trat auf bei Blei mit Silber, Kupfer, Nickel, Tellur, Wismut (0,02%) + Kupfer (0,05%), Wismut (0,02%) + Nickel (0,05%).

Korrosionsart B: Die Legierungen waren mehr oder weniger stark in weißes Bleisulfat zerfallen. Die Säure hatte sich zum Teil unter Ab-scheidung von elementarem Schwefel zersetzt. Neben Reinblei verhielten sich grundsätzlich so die Legierungen mit Arsen, Wismut, Antimon, Selen, Zinn und Zink. Im einzelnen zeigten sich allerdings unter diesen Legierungen Unterschiede. Völlig zerfallen war Blei-Wismut, weitgehend Blei-Arsen und Blei-Zink sowie höherprozentiges Blei-Kalzium. Teilweise zerstört waren Blei-Zinn, Blei-Kadmium und Reinblei, während der Gewichtsverlust von Blei-Antimon am geringsten war.

Bei 180° zeigten sich wieder die beiden Korrosionsarten A und B, in ähnlicher Verteilung auf die einzelnen Legierungen wie bei 120°.

Der unterschiedlichen Ausbildung des Bleisulfates bei den einzelnen Legierungen entsprechend wurde eine Bildung entweder auf elektrochemischem Wege oder durch direkten chemischen Angriff angenommen. Die elektrochemische Bildungsweise nach Korrosionsart A wird auf die niedrige Überspannung von Wasserstoff an Silber, Kupfer, Nickel (und Tellur) zurückgeführt. Es bestehen Lokalelemente etwa der Art —Blei/Schwefelsäure/ von gasförmigem Wasserstoff bespültes Nickel +. Die elektromotorische Kraft eines derartigen Elementes soll überschlägig berechnet werden, indem man z. B. die Konzentration der Schwefelsäure mit 10 n, d. h. knapp 40%, und an Stelle der Nickelkathode eine platinierete Platinkathode (reversible Wasserstoffelektrode) annimmt. Die Löslichkeit von Bleisulfat in obiger Säure kann mit 1,2 mg/l, entsprechend $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ n} \sim 10^{-5} \text{ n}$, zugrunde gelegt werden. Dann beträgt die EMK des Elementes Blei-Lösung-Platin $E_H - E_{Pb} = 0,058 + 0,13 + 5 \cdot 0,029 = 0,33 \text{ V}$. Wasserstoff wird unter den gemachten Annahmen nicht nur an Platin gasförmig frei, sondern an allen Stoffen, deren Überspannung für Wasserstoff unter 0,33 V liegt, also etwa an Kupfer, Nickel, Silber, Eisen. Diese Elemente bilden in Kontakt mit Blei die Kathode, an der Wasserstoff entwickelt wird, während Blei Anode ist und in Lösung geht. Zu obiger Berechnung sei noch bemerkt, daß sich ein größerer Potentialunterschied ergibt, wenn man der Bildung komplexer Anionen in konzentrierter Schwefelsäure Rechnung trägt. Bei der angenommenen Konzentration dürfte dies aber noch nicht der Fall sein.

Für die nach Korrosionsart B angegriffenen Legierungen wird Bildung der Bleisulfatschicht durch unmittelbaren chemischen Angriff ange-

nommen. Die erwähnte teilweise Zersetzung der Schwefelsäure bei hohen Temperaturen kann in diesem Sinn gedeutet werden. Die Schwefelsäure wirkt bei diesem Vorgang oxydierend. Lokalelemente, wie die oben beschriebenen, sind nicht vorhanden, da die Begleitelemente des Bleies entweder gelöst sind oder den unedleren Gefügebestandteil bilden. Das so gebildete Bleisulfat haftet bis zu Temperaturen von rund 100° genügend fest, um das darunter liegende Metall vor weiterem Angriff zu schützen. Bei höheren Temperaturen ist dagegen die Wirkung dieser Schutzschicht nicht mehr ausreichend. Hier bietet nur die nach Korrosionsart A, d. h. elektrochemisch, gebildete Schutzdecke genügenden Widerstand. Eine wichtige Stütze für die angegebene Deutung der Korrosionserscheinungen in heißer Schwefelsäure bildete folgender Versuch: Eine Blei-Wismut-Legierung, deren normale Zerfallstemperatur bei 100 bis 120° lag, war bis 260° beständig, wenn man in die Oberfläche Pulver metallischen Wismuts mechanisch eindrückte oder die Probe durch einen Draht leitend mit einer Hilfskathode aus Wismut verband. Im Draht floß ein Strom entsprechend dem Inlösengehen von Blei als Anode. Wurde bei diesen hohen Temperaturen die Verbindung unterbrochen, so trat plötzlicher Zerfall ein. Hilfskathoden aus Graphit, Kupfer, Nickel, Platin, die sämtlich niedrige Wasserstoffüberspannung aufweisen, leisteten den gleichen Dienst. Blei-Wismut-Legierungen waren in dieser Verbindung tagelang bei 180° beständig. Das Aussehen der Proben entsprach dem nach Korrosionsart A. In ähnlicher Weise konnten Blei-Arsen- und Blei-Kadmium-Legierungen bei höheren Temperaturen schwefelsäurebeständig gemacht werden. Die besonders schlechte Korrosionsbeständigkeit von wismuthaltigem Blei unter normalen Umständen wurde mit einer geringen Lokalstromtätigkeit infolge besonders großer Homogenität dieser Legierung erklärt. Dies wurde aus der Tatsache geschlossen, daß diese Legierungen die geringste Auflösungsgeschwindigkeit in Salpetersäure zeigten.

Es sei noch erwähnt, daß grundsätzlich auch bei der Korrosionsart B ein elektrochemischer Angriff, allerdings in anderer Art als bei den Legierungen der Korrosionsart A, beteiligt sein kann. Potentialunterschiede und damit Lokalströme können auch in völlig homogenen Legierungen durch unterschiedliche Belüftung auftreten. Daß auch die Belüftung bei der Schwefelsäurekorrosion eine Rolle spielt, ergibt sich z. B. aus älteren Korrosionsversuchen in Nitrose mit und ohne Luftzutritt. Im ersten Fall war regelmäßig ein stärkerer Angriff zu verzeichnen (400). Auch die allgemeine Art der Abhängigkeit der Gewichtsverluste von Blei von der Konzentration der angewandten Säure (Abb. 193) ist mit der Wirkung des gelösten Sauerstoffes in Zusammenhang gebracht worden, da die Löslichkeitskurve von Sauerstoff in Schwefelsäure ähnlich verläuft. Der Zusammenhang ist aber nicht gesichert, da die Löslichkeit des Bleisulfates in Schwefelsäure verschiedener Konzentration den gleichen Gang

aufweist (S. 148). Vielleicht spielt die Belüftung auch eine Rolle bei dem Zustandekommen des Lochfraßes in Abb. 194 und Abb. 195. Die reihenförmige Anordnung der Anfrassungen deutet auf eine Entstehung in Kratzern hin, deren Boden schlechter belüftet und daher anodisch ist.

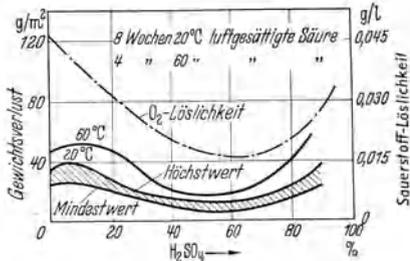


Abb. 193. Sauerstoff-Löslichkeit und Blei-Löslichkeit in Schwefelsäure verschiedener Konzentration (112).

Grundsätzlich kann auch bei der oben dargestellten Korrosionsart A der Einfluß von gelöstem Sauerstoff in Rechnung gestellt werden. Die Wirkung, vor allem der Nickelschlüsse, kann dann noch in etwas anderer Weise erklärt werden.

Statische Messungen an Ketten von Zink und Nickel in verdünnter, mit Sauerstoff, Luft oder Wasserstoff gespülter Schwefelsäure ergaben für das kathodische Nickel in Luft und noch mehr in Sauerstoff ein positives Potential gegenüber der normalen Wasserstoffelektrode (567). Bei zunehmender Stromstärke verschob sich das Potential nach unedleren Werten hin. Solange die Stromstärke niedrig blieb, wurde aller Wasserstoff an der Nickel-



Abb. 194. Bleiblech mit Lochfraß. Boden eines Behälters, in dem Fette mit Schwefelsäure verseift wurden. 0,5:1.

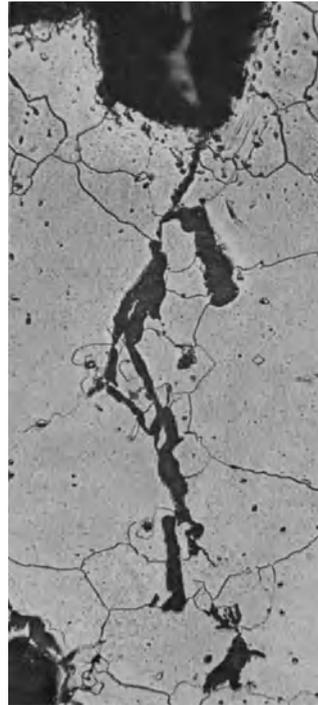


Abb. 195. Wie vorige Abbildung. Schnitt durch ein Loch. Risse dringen auf den Korngrenzen und im Korninneren vor. 150:1.

kathode durch den gelösten Sauerstoff unter dem katalytischen Einfluß des Nickels oxydiert, sodaß also kein Gas frei wurde. Ähnlich wie Nickel verhielten sich Platin und Eisen. Wenn man die Ergebnisse auf Blei mit Nিকেleinschlüssen überträgt, besteht somit die Möglichkeit, daß hier Lokalströme zwischen anodischem Blei und kathodischem Nickel allein durch die Wirkung des gelösten Sauerstoffs zustande kommen, ohne daß am Nickel Wasserstoff frei wird. Ähnliches könnte auch für Eiseneinschlüsse gelten. Überschlägige Potentialmessungen an Ketten Blei-Nickel und Blei-Eisen mit Schwefelsäure und Salzsäure als Elektrolyt ergaben für die Eisen- und vor allem Nickelkathoden sehr edle Werte (629).

Die Versuche der Bleiforschungsstelle stimmen, vor allem was die Wirkung von Wismut, Kadmium und Zink einerseits, von Kupfer, Nickel, Tellur andererseits betrifft, mit den oben beschriebenen Beobachtungen der Metallgesellschaft überein. Dagegen trat in diesen ein weit günstigeres Verhalten von reinem Blei zutage, als von der Bleiforschungsstelle festgestellt wurde. Mag sein, daß der unterschiedliche Reinheitsgrad reiner Bleisorten noch eine wichtige Rolle spielt. Das von der Bleiforschungsstelle angewandte Blei enthielt nur einige Zehntausendstel Prozent Cu, während das von der Metallgesellschaft angewandte Elektrolytblei einen Kupfergehalt von 0,004% aufwies.

Im Gegensatz zu den genannten Arbeiten ergab die ein halbes Jahr lang durchgeführte Prüfung von Platten verschiedener Bleisorten an der heißesten Stelle des Gloverturmes einer Schwefelsäurefabrik bei 130° keinen Vorteil eines Kupfergehaltes und anderer Beimengungen. Auch die schädliche Wirkung von Wismut trat hier kaum zutage. Kupferhaltiges Blei wird auf Grund dieser Ergebnisse und vor allem auf Grund des Verhaltens in der Nitrose des Gay-Lussac-Turmes (S. 158) nur an Stellen empfohlen, wo hohe Wechselfestigkeit erwünscht ist. Sonst wird reines Parkes-Blei vorgezogen (532).

In einer australischen Arbeit wurde in dem Eisengehalt von Blei das schwarze Schaf bei der Schwefelsäurekorrosion vermutet (594). Die Annahme gründete sich in erster Linie auf Potentialmessungen gegen die Kalomelektrode. Hierbei wurde, bezogen auf die Wasserstoffelektrode, vielfach ein Potential des Bleies von ungefähr $-0,4$ V beobachtet. Es wurde als Potential der Eiseneinschlüsse aufgefaßt, obwohl das Elektrodenpotential $E_{Fe} = -0,43$ V nur für eine normale Eisenlösung gilt. Die oben erwähnten Messungen an Ketten Blei-Schwefelsäure-Eisen zeigten im Gegenteil, daß Eisen passiv wird und Kathode ist (629). Ähnliches wurde für Ketten Blei-Ölsäure-Eisen bei Luftzutritt gefunden (278, s. dagegen 190). Der Tatsache, daß mit einem sehr empfindlichen chemischen Reagens in allen Bleisorten auch Eisen nachgewiesen wurde, ist daher keine große Bedeutung beizumessen, zumal keine Korrosionsversuche durchgeführt wurden und es auch nicht gelang, durch sorgfältige Herrichtung der Proben aus reinstem Blei mit einem Eisengehalt von

nur 0,00026% das erwähnte Potential zum Verschwinden zu bringen. Es ist im Gegenteil denkbar, daß Eiseneinschlüsse, ähnlich solchen von Nickel, die Schwefelsäurebeständigkeit von Blei eher verbessern als verschlechtern.

Wenn die Schwefelsäurebeständigkeit von Bleilegerungen im Laboratorium bestimmt werden soll, werden zweckmäßigerweise Dauerversuche bei den in Frage kommenden, möglichst konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt. Vielfach bedient man sich der Zündprobe als Kurzversuch (399, 34). Als Zündpunkt wird hierbei die Temperatur bestimmt, bei der ein blanker Bleistreifen in Schwefelsäure spontan in Bleisulfat zerfällt, wobei gleichzeitig eine Zersetzung der Säure zu Schwefeldioxyd und Schwefel eintritt. Die Zündprobe muß sorgfältig und unter genau eingehaltenen Bedingungen durchgeführt werden, wenn man reproduzierbare Ergebnisse erhalten will. Sie hat im übrigen nur beschränkte Brauchbarkeit, da sie nur Aussagen über das Verhalten von Blei bei den höchsten, praktisch kaum auftretenden Temperaturen liefert, nicht aber in dem wichtigen mittleren Temperaturgebiet. Es soll hier grundsätzlich auf die starke Streuung der Ergebnisse von Korrosionsversuchen hingewiesen werden, die Vorsicht in der praktischen Anwendung erfordert. Beim Zustandekommen der Schutzschichten in chemischen Apparaturen spielen manche Einflüsse, wie die Strömung der Flüssigkeit (S. 171), eine Rolle, die sich im Laboratorium schwer reproduzieren lassen. Man wird daher in der Korrosionsforschung immer die praktische Erfahrung mitsprechen lassen.

c) Schwefelsäurebeständigkeit von Hartblei. Da Teile von Pumpen, Ventilen, Rührwerken u. a. infolge der notwendigen mechanischen Widerstandsfähigkeit bevorzugt aus Hartblei hergestellt werden, ist die Schwefelsäurebeständigkeit der Blei-Antimon-Legierungen von Interesse. Umfangreiche Versuche wurden in verdünnter (5%, 20%) und konzentrierter (96%) Säure durchgeführt (629). Die Antimongehalte wurden von 0,1 bis 25% abgestuft, die Versuchstemperaturen waren 20°, 50° und 100°. Die Ergebnisse sind schwer auf einen einzigen Nenner zu bringen, zumal die Messungen stark streuen. Es sollen daher vor allem die für Schwefelsäureapparate wichtigen Antimongehalte von 2 bis 10% berücksichtigt werden. Bei Raumtemperatur wurde in den beiden verdünnten Säuren eine Vergrößerung, in der konzentrierten Säure dagegen eine Verringerung des Angriffes gegenüber Weichblei um Beträge festgestellt, die sich praktisch nicht sehr auswirken können. Bei 50 und 100° war die Korrosion in der konzentrierten Säure so verstärkt, daß eine Verwendbarkeit von Hartblei nicht in Frage kommt. Dagegen war dieses bei den genannten Temperaturen in den verdünnten Säuren gut beständig. Versuche in Säuren mittlerer Konzentration wurden nicht durchgeführt. Die geringere Beständigkeit von Hartblei in heißen, konzentrierten Säuren erscheint mit Rücksicht auf das in Schwefelsäure nachgewiesene

edle Potential von Antimon zunächst befremdend. Die Korrosion wird auf die ungleichmäßige Verteilung der Antimoneinlagerungen in diesen Legierungen, insbesondere auf die reichlichen Mengen von Eutektikum, zurückgeführt (629, S. 195).

In älteren Arbeiten wurde das Verhalten von Weichblei (99,983%) mit dem von Blei-Antimon (0,2% Sb) in Schwefelsäure und Nitrose verglichen. Hierbei zeigte die Legierung bei Raumtemperatur etwas geringere, bei höheren Temperaturen dagegen mehr oder weniger stärkere Gewichtsverluste. Ferner wurde Weichblei mit 0,04% Bi als wichtigster Beimengung zwei Hartbleisorten mit 1,8% Sb, 0,10% As, 0,05% Cu sowie mit 18,1 bis 18,3% Sb, 1 bis 3,1% As und 0,1 bis 0,3% Cu gegenübergestellt. Bei Raumtemperatur zeigten sich in 96%iger Schwefelsäure und der gleichen Säure mit 1% N_2O_3 keine großen Unterschiede zwischen Weich- und Hartblei, desgleichen bei 100° in Säuren mit 83% und 79%. Dagegen verhielt sich Hartblei bei 100° in Säure und Nitrose von 1,84 (96%) bedeutend schlechter als Weichblei, obwohl dieses wismuthaltig war.

Es scheint somit Hartblei bei niedrigen Temperaturen ebenso schwefelsäurebeständig zu sein wie Weichblei. Dagegen muß in konzentrierten Säuren bei höheren Temperaturen mit einem verstärkten Angriff gerechnet werden. Verwendung von Blei-Antimon-Tellur soll hier Vorteile bieten (112).

d) Die Korrosion in Nitrose. Im Bleikammerprozeß wird Schwefeldioxyd durch Luft und Wasserdampf unter Mitwirkung von N_2O_3 zu Schwefelsäure oxydiert¹. N_2O_3 löst sich in starker Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure HSO_4NO auf. Umgekehrt spaltet die Nitrosylschwefelsäure unter der Einwirkung von Wasser wieder N_2O_3 ab. Da dieses in schwächeren Säuren unter Abtrennung von NO und Bildung von Salpetersäure in Lösung geht, stellt die Säure der Bleikammern somit ein Gemisch dar, dessen mengenmäßige Zusammensetzung vor allem vom Wassergehalt abhängt. In einer älteren, eingehenden Arbeit wurden Nitrosen mit Dichten von 1,30 bis 1,77 und einem Stickstoffgehalt von 0,1% hergestellt, indem zu Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure oder Salpetersäure oder ein Gemisch beider gegeben wurde. Weitgehend unabhängig von der Art dieser zugegebenen Säuren stellte sich im Endprodukt ein bestimmtes Verhältnis $N_2O_3:N_2O_5$ ein, wobei in verdünnten Säuren N_2O_5 , in konzentrierten Säuren N_2O_3 überwog. Das heißt, die Nitrosylschwefelsäure ist nur in konzentrierten Säuren beständig, während in verdünnten Säuren mit steigendem Wassergehalt eine zunehmende Zersetzung unter Bildung von Salpetersäure eintritt (400).

Die Korrosionsversuche wurden bei Temperaturen bis 70° durchgeführt. Es zeigte sich ein Minimum des Angriffes bei Dichten zwischen 1,44 und 1,58, d. s. die Konzentrationen, wo die Nitrosylschwefelsäure

¹ Der Mechanismus dieses Vorganges kann hier unberücksichtigt bleiben.

nur noch in kleinen Mengen beständig ist. Der Angriff stieg sowohl mit abnehmender als auch mit zunehmender Dichte. Im ersten Fall macht sich die relative Zunahme freier Salpetersäure bemerkbar, im zweiten Fall vereinigt sich die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure. Die in der Praxis auftretenden Konzentrationen der Kammerzäure entsprechen nun ungefähr dem angegebenen Minimum des Korrosionsangriffes.

In anderen Versuchsreihen wurde die Korrosion in reinen Säuren der Dichte 1,84 bis 1,725 mit dem Verhalten in den gleichen, mit 1% N_2O_3 versetzten Säuren bei 20 bis 200° verglichen. Hart- und Weichblei wurden untersucht. Während in der stärksten Säure durch einen Gehalt an N_2O_3 die Korrosion allgemein gesteigert wurde, trat in den weniger konzentrierten Säuren mitunter das Umgekehrte ein. Bei noch stärkerer Verdünnung ist aber nach der oben zuerst beschriebenen Versuchsreihe wieder eine Zunahme des Angriffes durch N_2O_3 zu erwarten.

Korrosionsversuche an anderer Stelle (333), in konzentrierter Säure der Dichte 1,72, mit und ohne Zusatz von 2,5% N_2O_3 bei 52° ergaben schlechtere Haftbarkeit des in der Nitrose gebildeten Bleisulfates. Bleche aus kupferhaltigem Blei gaben ferner in der Nitrose stärkere Gewichtsverluste als solche aus Weichblei, im Gegensatz zum Verhalten in reiner Säure. In Nitrose der angegebenen Zusammensetzung erwies sich nur noch ein Kupfergehalt von 0,01% als zulässig. Auch die Versuche des Hüttenwerkes Oker im Harz zeigten keinesfalls ein günstiges Verhalten von kupferhaltigen Bleisorten in Nitrose, falls die Beobachtungsdauer genügend lang war (532, S. 155).

Von verschiedenen russischen Forschern wurde die Bleikorrosion bei der Schwefelsäurefabrikation vor allem im Hinblick auf die günstigsten Arbeitsbedingungen des Prozesses behandelt (7, 8). Die Eignung von Blei und Eisen als Werkstoff wurde verglichen (336). Einige Arbeiten befassen sich mit der Entstehung lokaler Anfressungen (Pittings) in den Bleikammern. Sie werden auf die Wirkung unterschiedlicher Mengen freier Salpetersäure in der Kammerzäure zurückgeführt, wodurch Lokalelemente $+ Pb/H_2SO_4$ oder Nitrose/ $HNO_3 + H_2SO_4$ oder $HNO_3 + Nitrose/Pb-$ entstehen (465). Solche Unterschiede in der Zusammensetzung der Säure sollen z. B. durch mechanische Unvollkommenheit der Bleibekleidung, wie Falten, Säume u. ä. entstehen. Die Salpetersäure löst Blei anodisch auf und entsteht durch Ausfällung von Bleisulfat immer von neuem. Wenn das gebildete Bleisulfat lockere Beschaffenheit hat und zu Boden fällt, kann der Vorgang ungehemmt weiterschreiten. Korrosionsversuche in künstlich hergestellten Ketten der obigen Art neben einigen orientierenden Potentialmessungen bilden eine Stütze der angegebenen Vorstellungen. Auch die anderwärts gemachte Beobachtung, daß Pittings bei einem stärkeren Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure auftreten, soll hier angeführt werden (333).

e) **Weitere Erscheinungen, Zusammenfassung.** Neben den metallischen Beimengungen des Bleies wurde auch dem Sauerstoffgehalt eine besondere Bedeutung für die Schwefelsäurebeständigkeit zugeschrieben. In einer älteren Arbeit wurde kein derartiger Einfluß festgestellt (400). Dies kann an den geringen vorhandenen Sauerstoffgehalten von maximal 0,005% gelegen haben. In dem Buch „Die Korrosion metallischer Werkstoffe“ (629) wird jeder mikroskopisch nachweisbare Sauerstoff und im übrigen ein Sauerstoffgehalt von über 0,006% abgelehnt. Daß Einschlüsse von Bleioxyd in Blei ungünstig wirken, wird auf die bevorzugte Auflösung des Oxyds zurückgeführt, wobei das aus diesem gebildete Bleisulfat vermutlich keine dichte Schutzschicht bildet. Wenn Bleioxyd in zusammenhängenden Fäden vorliegt, etwa in Schweißnähten oder homogenen Verbleiungen, ist der Schwefelsäure somit Gelegenheit gegeben, tiefer in das Blei einzudringen. Neben dieser Auffassung des Einflusses des Oxydes wurde auch die Möglichkeit elektrochemischer Wirkungen erörtert.

Vielfach wird grobkörniges Gefüge von Blei als ungünstig für die Schwefelsäurebeständigkeit angesehen (79). Es wird die Entstehung von Furchen auf den Korngrenzen — wohl vor allem bei höheren Temperaturen — beschrieben, die unter Umständen so tief gehen, daß die Bleikristalle auseinanderfallen (629). In den Versuchen der Bleiforschungsstelle und auch anderwärts (532) wurden solche Erscheinungen nicht beobachtet. Als ungünstig wird auch die Ausbildung eutektischer Strukturen betrachtet (626, 629), da ein leichter korrodierendes Eutektikum zwischen den Korngrenzen zu interkristalliner Korrosion führen kann. Während Blei mit gleichmäßig verteilten Silbereinlagerungen sich günstig verhielt, war dies bei einer Gußlegierung wegen des Eutektikums nicht der Fall. Eine Zunahme der Zahl der Pittings wurde in den oberen Teilen aufgehängter Bleche beobachtet. Das Blei befindet sich hier unter Spannung, sodaß der Film poröser wird (419, 391).

Die Schwefelsäurebeständigkeit von Blei wird durch einen Salzsäuregehalt der Säure stark herabgesetzt (94a). Auch abwechselnde Füllung von Bleibehältern mit Salz- und Schwefelsäure ist nachteilig, da das in Schwefelsäure gebildete Bleisulfat durch starke Salzsäure gelöst wird.

Zusammenfassend kann über die Frage der Schwefelsäurebeständigkeit von Blei gesagt werden, daß die noch offenen Fragen sich weniger auf Raumtemperatur als auf höhere Temperaturen und stickstoffhaltige Säuren beziehen. Beimengungen in Blei spielen bei Raumtemperatur eine viel geringere Rolle als in der Wärme. Die schlechte Korrosionsbeständigkeit einer reinen Blei-Wismut-Legierung schon bei mäßig hohen Temperaturen steht außer Zweifel. Ob im übrigen reinem Blei oder Blei mit geringen Kupfer-, Nickel- oder Tellurgehalten der Vorzug gegeben werden muß, ist noch nicht vollständig geklärt und kann vielleicht auch nicht allgemein entschieden werden. Die genannten

Legierungen bringen einen Vorteil bei sehr hohen Temperaturen, sie bieten ferner erhöhte Schwingungsfestigkeit und eine wenig erhöhte Härte. Andererseits wurden auch mit reinem Blei sehr gute Erfahrungen gemacht. Eine Zusammenstellung von 9 Bleisorten, die sich in Bleikammern 5 bis 20 Jahre lang bewährten, weist neben reinen Bleisorten nur zwei mit Kupfergehalten von 0,033 bzw. 0,04% auf, was hier mehr zugunsten des reinen Bleies spricht (333, vgl. 523).

3. Beständigkeit gegen anorganische und organische Säuren sowie weitere Chemikalien.

a) **Halogensäuren.** Blei besitzt nur verdünnter Salzsäure gegenüber, vor allem bei tiefen Temperaturen, eine gewisse Beständigkeit, während konzentrierte Säure stark angreift (94a). Der Angriff verläuft proportional der Zeit, ein Zeichen für die unvollkommene Wirkung der gebildeten Deckschicht (vgl. Zahlentafel 17). Durch Luftzutritt wird die Korrosion erheblich beschleunigt (632). Blei wird daher nur in beschränktem Maße als Werkstoff für Salzsäure verwandt. Reines Blei verdient den Vorzug gegenüber solchem, das mit Kupfer legiert ist (452). Die Lokalelemente Blei-Kupfer haben also nicht die günstige Wirkung wie bei Schwefelsäure. Dies liegt an der unvollkommenen Schutzwirkung des elektrochemisch gebildeten Bleichlorids. Ähnliches wurde bei Blei-Antimon beobachtet (629). Dagegen wird Blei-Antimon-Legierungen mit hohen Antimongehalten verbesserte Salzsäurebeständigkeit zugeschrieben (483).

Gegenüber Flußsäure verhalten sich Hart- und Weichblei gerade umgekehrt. Als Werkstoff für Flußsäure wird daher nur Weichblei angewandt.

b) **Salpetersäure und Mischsäuren.** Über die Einwirkung von Salpetersäure und von Mischungen aus Salpeter- und Schwefelsäure auf Blei berichtet eine ältere, eingehende Arbeit (400), der eine Versuchsdauer von 30 Tagen bei Raumtemperatur zugrunde lag. Danach nimmt die Korrosion in Salpetersäure mit zunehmender Konzentration bis zu einem Minimum bei 65 bis 70% HNO_3 ab. Bei noch stärkeren Konzentrationen stieg der Angriff wohl etwas, war aber keinesfalls höher als der von 96%iger Schwefelsäure. Eine Wiederholung der Messungen zeigte das leichte Wiederansteigen des Angriffs bei den höchsten Konzentrationen nicht (514). Potentialmessungen in Säuren verschiedener Konzentration stimmen mit dem Ergebnis der genannten Arbeiten überein (236). Somit könnte Blei in der Kälte zur Aufbewahrung von Salpetersäure von etwa 60% an verwandt werden (334). Dagegen kommen Bleigefäße nicht für verdünnte Säuren und nicht für höhere Temperaturen in Betracht.

Der Angriff eines Gemisches gleicher Volumina stärkster Schwefelsäure (98,85%) und stärkster Salpetersäure von 1,50 oder rauchender Salpetersäure von 1,52 auf Blei ist erstaunlich gering (400). Ist der

Wassergehalt der Mischsäuren über 25%, so ist dagegen Blei nicht mehr zu verwenden (111).

e) Phosphorsäure. Blei wurde als Werkstoff für Sättiger zur Gewinnung von Ammoniumphosphat aus Ammoniak und konzentrierter Phosphorsäure empfohlen, obwohl die diesbezüglichen Versuche keine vollkommene Beständigkeit zeigten (113). Korrosionsversuche in reiner, auf trockenem Wege hergestellter Phosphorsäure von 75% und 40% zeigten einen starken Angriff von Blei. Dagegen war dieses in einer auf nassem Wege aus Kalziumphosphat und Schwefelsäure hergestellten Säure von 40% völlig beständig (477). Dies liegt daran, daß die auf nassem Wege gewonnene technische Säure einen geringen Gehalt an Schwefelsäure, entsprechend 0,44% CaSO_4 , enthielt. Die in der schwefelsäurehaltigen Phosphorsäure gebildete Schutzschicht gewährte aber keinen Schutz gegenüber reiner Phosphorsäure, da sie hier offenbar aufgelöst wird. Blei kommt somit als Werkstoff in erster Linie für die in der Kunstdüngerindustrie auf nassem Weg gewonnene Phosphorsäure in Betracht (623). Falls diese Säure viel Fluor enthält, wird Blei als ungeeignet angesehen (495). Auch in Phosphorsäureanlagen soll Blei-Tellur Vorzüge vor Weichblei besitzen (112).

d) Schweflige Säure. Blei ist gegen Schwefeldioxyd und wässrige schweflige Säure beständig (111). Es wird in dafür bestimmten Rohrleitungen, Waschtürmen, Pfannen, ferner in Sulfitzellstoffapparaturen als Werkstoff angewandt (603).

e) Organische Säuren. Blei wird von den meisten schwachen organischen Säuren bei Luftzutritt angegriffen, worauf schon die beträchtliche Löslichkeit der betreffenden Salze schließen läßt (S. 145). Blei darf daher nicht in Berührung mit Nahrungsmitteln verwandt werden. Ferner dürfen die Teerprodukte der Bewehrung von Bleikabelmänteln, soweit sie mit dem Blei in Berührung sind, keine Phenole enthalten (329). Manche organischen Säuren in Wasser verhindern die Fällung von Blei als Karbonat und damit die Bildung einer Schutzschicht, worauf bei der Frage der Wasserleitungsrohre hingewiesen wird (S. 168).

Korrosionsversuche in Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure zeigten einen in der genannten Reihenfolge steigenden Angriff. Da die Reihenfolge gleichzeitig die der Löslichkeit der betreffenden Bleisalze ist, besteht somit zwischen dieser und der Korrosionsgeschwindigkeit ein eindeutiger Zusammenhang (514). Der Angriff von Blei durch Essigsäure verschiedener Konzentration sowie die Wirkung von Beimengungen des Bleies (94a, 51) wurden eingehend untersucht. Für die Aufbewahrung von Eisessig wird Blei in Betracht gezogen (111). Dieses wird wegen seiner Beständigkeit gegen höhere Fettsäuren ferner in der Fettsäureindustrie verwendet (634). Interessante Korrosionsfälle von undichten Bleiblechhauskleidungen wurden auf Ketten Blei-Fettsäure-Eisen (S. 155) zurückgeführt (278).

In diesem Zusammenhang soll auch der Angriff von Blei durch manche harten Hölzer, vor allem Eichenholz, erwähnt werden, der im Bauwesen (73, 556) oder bei der Aufbewahrung von Buchdrucklettern in Holzkästen (531) beachtet werden muß. Die Mitwirkung von Feuchtigkeit ist entscheidend. Weiche Hölzer, wie Kiefernholz, sind harmlos.

f) Alkalien und Ammoniak. Da die Bleioxyde amphoterer Charakter besitzen und mit Alkalien lösliche Plumbite bzw. Plumbate bilden, ist eine weitgehende Beständigkeit des Bleies gegen Alkalien nicht zu erwarten. Immerhin ist der Angriff erst beträchtlich, wenn die Konzentration des Alkalis über 10 bis 15% liegt und die Temperatur erhöht ist (111). Dagegen korrodiert Blei sehr stark in Ätzkalk und darf daher nicht in Berührung mit frischem Mörtel, Zement oder Beton gebracht werden. Die besondere Wirkung von Ätzkalk auf Blei im Vergleich mit Natronlauge wurde im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem geklärt (514).

In 0,044 n-NaOH wurde die Entstehung einer Schutzschicht aus der allmählichen Abnahme der Angriffsgeschwindigkeit geschlossen. Die Schutzschicht aus Bleikarbonat bildet sich aus dem gelösten Blei an der Oberfläche der Probe durch Umsetzung mit Natriumkarbonat, das seinerseits durch die Kohlensäureaufnahme der Lauge aus der Luft entsteht. In Kalziumhydroxydlösung der gleichen Konzentration war der Angriff stärker. Insbesondere zeigte die Kurve der Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Zeit keine Abflachung, d. h. eine Schutzschicht wird hier nicht gebildet. Dies liegt daran, daß bei der Aufnahme von CO_2 durch die Ätzkalklösung praktisch unlösliches Kalziumkarbonat gebildet und so die Versorgung der Bleioberfläche mit Karbonationen verhindert wird. Es liegen somit ähnliche Verhältnisse vor wie sie bei der Angriffsart II von Blei in dest. Wasser (S. 166) beschrieben werden. In der Tat konnten in dest. Wasser und Ätzkalklösung fast übereinstimmende Kurven der Gewichtsverluste gewonnen werden.

Die Einwirkung von Ätzkalk oder ätzkalkhaltigen Baustoffen auf Blei wurde in weiteren Arbeiten eingehend beschrieben (142, 74). Das Kennzeichen dieser Korrosionsart ist die Bildung von rotem und gelbem PbO (47). Welche der beiden Modifikationen von PbO gebildet wird, hängt offenbar von dem Feuchtigkeitsgrad ab, da in einem in Mörtel korrodierten Bleirohr Ringe aus abwechselnd gelben und roten Schichten, entsprechend den Jahreszeiten, gebildet worden waren (Abb. 196). Daß für den Angriff Luftzutritt notwendig ist, ergibt sich aus dem im einleitenden Teil Gesagten. Die Korrosion nimmt mit dem Abbinden des Ätzkalkes ab.

Zwecks Vermeidung derartiger Zerstörungen ist einerseits Verwendung von Gipsmörtel oder Gips-Sandmörtel (47) oder von hoch Al_2O_3 -haltigem Zement (156) in Berührung mit Blei vorgeschlagen worden. Andererseits kann auch die unmittelbare Berührung des Bleies mit Kalkmörtel durch Asphaltierung der Bleirohre, Überziehen mit Teerlack oder Ein-

betten in Lehm vermieden werden (449). Verdünnte Ammoniaklösungen, ebenso wie reines Ammoniakgas bei Temperaturen bis zu 300° C greifen Blei kaum an (111).

g) **Salzlösungen.** Die Beständigkeit von Blei in Salzlösungen hängt weitgehend von der Löslichkeit des betreffenden Bleisalzes ab. Die Widerstandsfähigkeit von Blei gegen Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat in Feuerlöschern (276) und gegen Phosphate ist daher verständlich (S. 145). Besondere Beständigkeit besteht gegenüber Ammonkarbonat (69).

Sulfatlösungen sind zum Teil als unschädlich anzusehen (111), z. B. Aluminiumsulfat, saure oder neutrale Lösungen von Ammonsulfat (69, 111), Kupfersulfat für galvanische Bäder. Bei Kaliumsulfat wurde in Laboratoriumsversuchen für bestimmte Konzentrationen ein Angriff festgestellt (588), was auf eine unvollkommene Beschaffenheit der gebildeten Schutzschicht von Bleisulfat hindeutet. Beim Vergleich der

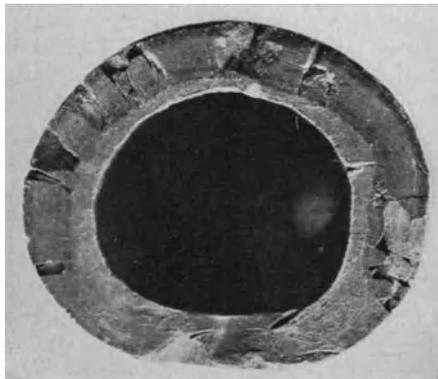


Abb. 196. Durch Kalkmörtel korrodiertes Bleirohr. Feinste Jahresringe aus gelbem und rotem PbO. Nach Kohlmeier (356).

Beständigkeit von Blei in Kaliumsulfat mit der in dest. Wasser spielt der CO₂-Gehalt der Lösung eine ausschlaggebende Rolle. In zwei Versuchsreihen (514) wurde die Kaliumsulfatkonzentration von 0 bis zur Sättigung gesteigert. Der Kohlensäuregehalt des verwendeten dest. Wassers war in einem Fall Null, im anderen 51 mg/l, d. h. Blei wurde von dem dest. Wasser nach Korrosionsart II bzw. I (S. 166) angegriffen. Ein beliebiger Kaliumsulfatgehalt verringerte den Angriff im kohlenstoffsaurefreien Wasser, während der von vornherein geringere Angriff im kohlenstoffsaurehaltigen Wasser erst bei Sättigung mit Kaliumsulfat weiter nachließ. Die Versuchsdurchführung erlaubt keinen strengen Vergleich zwischen Kaliumsulfatlösungen gleicher Konzentration, aber verschiedenen Kohlensäuregehaltes, doch scheinen die kohlenstoffsaurehaltigen Lösungen weniger anzugreifen. Entsprechende Versuche wurden mit Kaliumchlorid durchgeführt und führten zu ähnlichen Ergebnissen. Der Angriff von Blei in kohlenstoffsaurefreiem dest. Wasser wurde durch alle Chloridkonzentrationen verringert, der in kohlenstoffsaurehaltigem dest. Wasser durch alle Chloridgehalte verstärkt. Widersprüche im Schrifttum (188) erklären sich nunmehr dadurch, daß im einen Fall von kohlenstoffsaurereichem, im anderen von kohlenstoffsaurearmem Wasser ausgegangen wurde, d. h. Blei korrodierte in dem angewandten dest. Wasser nach

Angriffsart I bzw. II. In Magnesiumchlorid wurde besonders starke Korrosion festgestellt (237), ebenso in Chloridlösungen, die als Kühlsole Verwendung finden (430).

h) Sonstiges. Die Beständigkeit von Blei gegenüber Kraftstoffen wird nicht einheitlich beurteilt. Verbleite Tanks wurden von Monopolin unter Bildung von Bleisulfid angegriffen. Nur in Spirit bzw. absolutem Alkohol war das verbleite Eisen beständig (140). Da Kraftstoffe vielfach aggressiven Schwefel enthalten und die Bildung von Bleisulfid zu Betriebsstörungen führt, wird allgemein von der Verwendung verbleiteter Tanks abgeraten (228, 409, 453). Dagegen haben sich feuerverbleite Brennstoffkanister, ferner verbleite Tanks für Kleindieselmotoren, in der Praxis bewährt. Blei wird ferner für Isolierölbehälter empfohlen (455). Beständigkeit gegen 96%igen Alkohol zeigten orientierende Versuche der Bleiforschungsstelle, während anderwärts schlechtere Erfahrungen gemacht wurden (150). Ein der Bleiforschungsstelle vorliegender Fall von Korrosion in Benzol konnte auf einen Salpetersäuregehalt zurückgeführt werden. Es sei noch die Beständigkeit von Blei gegenüber Chlor erwähnt, die z. B. in Chlorkalkkammern ausgenutzt wird. Bezüglich weiterer Anwendungen von Blei in der chemischen Industrie wird vor allem auf das Nachschlagebuch „Werkstoffe und Korrosion“ hingewiesen (482).

4. Bleianoden.

Von den Positiven der Akkumulatoren soll hier abgesehen werden, da sie anderwärts behandelt werden. Es sei in erster Linie die Anwendung des Bleies als Anodenwerkstoff bei der Gewinnung von Elektrolytzink genannt. Eine untereutektische (arsenhaltige) Blei-Silber-Legierung, das sog. Taintonblei, hat sich hier am günstigsten erwiesen (573, 148, S. 51). Daneben zeigte unter 28 geprüften Legierungen Blei-Thallium im Laboratorium gute Beständigkeit, wenn auch kein erniedrigtes Anodenpotential. Besonders günstig verhielten sich Blei-Kalzium-Silber-Legierungen (258).

Die Korrosion der Anoden der Zinkelektrolyse wurde in zwei neueren Arbeiten eingehend untersucht. In der einen Arbeit wurde gegossenes und gewalztes Weichblei (99,965%), Elektrolytblei (99,995%), Blei mit 0,96% Ag und mit 2% Ag, ferner eine Legierung mit 0,22% Cd + 0,05% Ag berücksichtigt (95). Die Korrosion wurde mikroskopisch untersucht, der Bleidioxyschlamm, der Bleigehalt des kathodisch abgeschiedenen Zinks und das Anodenpotential nach kurzem Ausschalten des Stromes wurden bestimmt. Blei-Silber-Legierungen zeigten das günstigste Verhalten, d. h. geringe Verunreinigung der Kathoden, geringe Korrosion der Anoden und niedriges Anodenpotential, also verminderte Sauerstoffüberspannung. Die PbO_2 -Schicht auf den Anoden hat hier einen besonders guten Zusammenhalt. Gegossenes Elektrolytblei im Gegensatz zu nicht umgeschmolzenem, etwas weniger ausgeprägt

gegossenes Weichblei, zeigten bei Stromdichten über 10 A/dm^2 zwischenkristallinen Angriff. Günstig wirkt sich bei der Elektrolyse ein kleiner Gehalt des Bades an Mangan- und Kobaltsalzen aus. Bleigehalte in den Kathoden entstehen bei Stromdichten unter 3 A/dm^2 durch den Bleisulfatgehalt der Lösung. Bei höheren Stromdichten gelangt suspendiertes PbO_2 mechanisch oder durch Elektrophorese in die Kathoden.

In der anderen Arbeit (490) wurde nur Reinblei (99,994%) und Blei-Silber berücksichtigt. Der gesamte Korrosionsvorgang der Anoden wurde in seine Teilvorgänge zerlegt, indem z. B. das gelöste und suspendierte Blei bestimmt, sowie mit und ohne Strom gearbeitet wurde. Frische und gebrauchte Anoden sowie solche aus mit Bleidioxid bedecktem Platin wurden geprüft. Blei-Silber-Legierungen erwiesen sich ebenfalls dem Reinblei weit überlegen. Vor allem zeigten sie schon im frischen Zustand kaum einen Angriff, die Bildung von suspendiertem PbO_2 wurde ganz unterbunden. Geringe Beimengungen von Kobalt im Elektrolyten verminderten die Bildung dieses Schlammes auch aus reinem Blei. Kobalt soll hierbei ein leichteres Entweichen von Sauerstoff bewirken, sodaß dieser nicht bis zum Blei vordringt.

Anoden aus Blei oder Hartblei werden ferner bei der elektrolytischen Fällung von Kupfer aus schwefelsauren Lösungen im Zuge der Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege angewandt. Die Verwendung von Blei bringt Schwierigkeiten, wenn die Laugen Chlor oder Salpetersäure enthalten (177, 570). Auch in der Verchromungsindustrie sind gewalzte Anoden aus Blei oder Hartblei im Gebrauch. Der Elektrolyt besteht aus Chromsäure mit verschiedenen Zusätzen. Die Bleianoden überziehen sich wie üblich mit einer Schicht von Bleidioxid. Weichblei soll sich bei ununterbrochenem, Blei-Antimon bei einem Betrieb mit Zwischenpausen am günstigsten verhalten (24). Auch Blei-Zinn-Legierungen, tellurhaltige Legierungen (316, 438) usw. werden angewandt.

5. Das Verhalten von Blei gegenüber Wasser.

a) **Destilliertes Wasser ohne Luftzutritt.** Da Blei unedler als Wasserstoff ist, sollte es, wenn man von der Überspannung absieht, aus reinstem Wasser etwas Wasserstoff freimachen. Der Vorgang sollte dann zum Stillstand kommen, wenn etwas Blei in Lösung gegangen ist, wodurch das Potential der Metallelektrode edler wird, und gleichzeitig wenige Wasserstoffionen entladen werden, was das Potential der Wasserstoffelektrode unedler macht. Der Vorgang kommt theoretisch zum Stillstand bei einer Konzentration der Bleiionen von $10^{-9,44} \text{ g-Atom/l}$ und einer Alkalität der Lösung entsprechend $p_{\text{H}} = 7,00146$ (629). Die experimentellen Ergebnisse, die man etwa einer älteren Zusammenstellung des Schrifttums (203) entnehmen kann, bestätigen im großen und ganzen den geforderten geringen Angriff von Blei durch reinstes, luftfreies

Wasser. In einigen Arbeiten wurde dagegen ein beträchtlicher Angriff von Blei festgestellt (601). Er wurde der Entstehung einer kolloidalen Bleilösung zugeschrieben, da bei Belüftung die klare Lösung sich augenblicklich unter Ausscheidung von Bleihydroxyd trübte. Die Versuche sind nicht einwandfrei, da das Vakuum offenbar unzureichend war, und bedürfen einer Nachprüfung, falls man sie nicht von vornherein ablehnt.

b) Destilliertes Wasser unter Luftzutritt. Blei wird von dest. lufthaltigem Wasser stark angegriffen. Nach den Untersuchungen des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem spielt bei dem Vorgang der Kohlen-

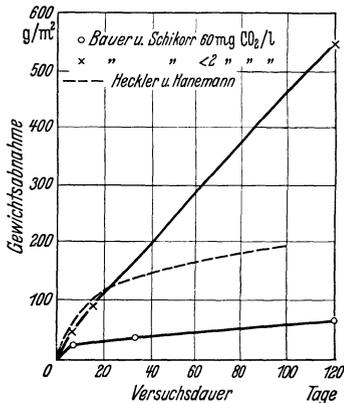


Abb. 197. Angriff von Blei in destilliertem Wasser nach verschiedenen Bearbeitern.

liter [vgl. Zahlentafel 17 (645)]. Sie reagiert alkalisch, entsprechend einem p_H -Wert von 9,5 bis 9,7. Die Oberflächenschicht zieht infolge dieser alkalischen Reaktion die wenige CO_2 der Luft an und verhindert ihr Eindringen in die Flüssigkeit. Die Haut sinkt mit zunehmendem Dickenwachstum von Zeit zu Zeit zu Boden und wird immer wieder ersetzt. Eine Schutzschicht kann sich auf dem Metall nicht bilden. Seine Oberfläche erscheint geätzt, sie ist bedeckt mit Kriställchen von Bleihydroxyd und Bleioxyd. Am meisten werden vorher mechanisch beanspruchte Stellen auf dem Blei angegriffen.

Ist das Wasser reicher an Kohlensäure, so ist der Angriff schwächer, da sich auf dem Blei eine Schutzschicht bildet (Angriffsart I). Die Kurve der Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Zeit hat dementsprechend eine Abflachung (Abb. 197). Das grau angelaufene Blei zeigt weiße Ausblühungen, vermutlich von basischem Bleikarbonat. Sie setzen sich mit Vorliebe an mechanisch beanspruchten Stellen an.

Die Angriffsart II konnte in I durch Vergrößerung der Wasseroberfläche übergeführt werden. Das in Lösung gehende Bleihydroxyd genügt nun nicht, um die Oberflächenschicht auf dem Wasser zu erzeugen und dauernd nachzuliefern. Eine ähnliche Wirkung wird von einer Bewegung des Wassers erwartet (514).

Die Angriffsart I kann auch in kohlenensäurearmem Wasser eintreten, wenn das Blei schon vor dem Einbringen in die Flüssigkeit eine Schutzschicht besitzt (43). Diese wird durch die Einwirkung von Feuchtigkeit bei Vorhandensein des normalen Kohlenensäuregehaltes der Luft gebildet. Der Schutzfilm wird bei mechanischer Beanspruchung zerstört und kann dann in kohlenensäurefreiem Wasser nicht mehr nachgebildet werden, so daß die Korrosion nach Angriffsart II an diesen Stellen besonders kräftig verläuft.

Das Vorhandensein einer Schutzschicht auf Grund verschiedener Vorbehandlung konnte durch Potentialmessungen in kohlenensäurearmem dest. Wasser geprüft werden. Das berechnete Potential von Blei in gesättigter $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Lösung gegen die Normal-Wasserstoffelektrode wurde zu $-0,23$ V angegeben. Die Messungen an Bleiprobe ohne Schutzschicht oder mit einer durch Biegen zerstörten Schutzschicht ergaben Werte, die dauernd unedler waren. Der Grund könnte in einer geringeren als der angenommenen Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ liegen. Die Proben mit Schutzschicht dagegen hatten dauernd ein um etwa $0,09$ V edleres Potential. Der geschilderte Einfluß der Kohlenensäure auf den Angriff von Blei durch dest. Wasser wurde auch von anderen Beobachtern bestätigt (645). Es wurde hierbei festgestellt, daß bei sehr hohen Kohlenensäuregehalten der Angriff wieder zunimmt, da nunmehr Bleikarbonat bzw. basisches Bleikarbonat als Bikarbonat in Lösung geht (203).

Auch Korrosionsversuche der Bleiforschungsstelle (267) bestätigten im wesentlichen die angeführten Ergebnisse. Reinstes Blei zeigte in gewöhnlichem dest. Wasser ein zwischen der Korrosionsart I und II liegendes Verhalten (vgl. Abb. 197). Durch einen höheren Kohlenensäuregehalt des Wassers wurde der Angriff vermindert. Die Prüfung der verschiedenen im Abschnitt Schwefelsäurekorrosion aufgezählten Legierungen ergab keine besonderen Unterschiede. Lediglich die Blei-Wismut-Legierungen fielen durch einen etwas stärkeren, die Blei-Kalzium-Legierungen durch einen bedeutend geringeren Angriff auf. Zusätzliche Versuche ergaben aber, daß dieses günstige Verhalten von Blei-Kalzium bei sehr niedrigem CO_2 -Gehalt nicht mehr vorhanden ist.

Der Einfluß von Beimengungen des dest. Wassers auf die Löslichkeit von Blei wurde im Abschnitt Salzlösungen behandelt.

c) Leitungswasser. Meerwasser. Über den Angriff von Bleirohren durch Wasserleitungswasser besteht mit Rücksicht auf die hygienische Bedeutung dieser Frage ein großes Schrifttum. Es soll daher nur das Ergebnis einiger ausgewählter Arbeiten besprochen und bezüglich weiteren Schrifttums auf diese hingewiesen werden.

Kaltwasserleitungen aus Blei werden vor allem angegriffen (352):

1. Von weichen, lufthaltigen Wässern. Der Angriff ist um so stärker, je weicher und sauerstoffreicher das Wasser ist. Unterstützend wirkt die Gegenwart von organischen Säuren, deren Bleisalze wasserlöslich sind.

Diese kommen vor allem in Wasser aus Moorgegenden vor (266). Die Wurzelfasern der Blaubeere und des Heidekrauts enthalten Chinasäure, die die Ausfällung von Bleikarbonat und damit die Bildung eines schützenden Überzuges auf den Bleirohren verhindert (169).

2. Von allen Wässern, die aggressive Kohlensäure enthalten, d. h. Kohlensäure, die Kalk auflöst. Aggressive Kohlensäure ist nicht identisch mit freier Kohlensäure, da diese bis zu einem gewissen Betrag Kalk nicht angreift. Zwecks Erläuterung dieser Begriffe sei darauf hingewiesen, daß die Auflösung von Kalk in Kohlensäure zur Bildung von löslichem Bikarbonat führt: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Der Vorgang ist umkehrbar und verläuft bei einem vorhandenen Überschuß an Kalk nicht bis zum völligen Verbrauch der Kohlensäure. Ein bestimmter Betrag von H_2CO_3 bzw. CO_2 ist als freie, sog. zugehörige, Kohlensäure vorhanden. Nur der die Menge der zugehörigen Kohlensäure überschreitende Betrag ist aggressive Kohlensäure, hat also die Fähigkeit, weiteren Kalk aufzulösen. Die Konzentration der zugehörigen Kohlensäure hängt von dem Betrag des in Lösung befindlichen Kalziumbikarbonates (halbgebundene Kohlensäure) ab, gemäß der Beziehung: zugehörige $\text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{[(\text{HCO}_3)^-]^3}{K}$ (101). Die schädliche Wirkung aggressiver Kohlensäure auf Bleirohre beruht vor allem auf der Auflösung von Kalk, da die Schutzschicht, falls gebildet, zum größten Teil aus kohlen-saurem Kalk besteht. Daneben besitzt überschüssige Kohlensäure die Fähigkeit, auch Bleikarbonat bzw. basisches Bleikarbonat, das sich auf dem Blei niedergeschlagen hat, wieder aufzulösen (S. 167). Es soll noch bemerkt werden, daß Punkt 1 und 2 sich zum Teil überschneiden.

3. Ganz allgemein von Wässern, die nicht allmählich auf dem Blei einen festhaftenden dichten Wandbelag von kohlen-saurem Kalk erzeugen. Im allgemeinen bildet sich dieser Belag bei einer Karbonathärte des Wassers von über 7 Grad. Er kann aber bei alkalischem Charakter des Wassers auch noch bei niedrigeren Härtegraden erzeugt werden (S. 169). Eine Karbonathärte von rund 7,5 deutschen Härtegraden besitzt z. B. das Wiener Hochquellwasser (428). Da es etwas aggressive Kohlensäure enthält, stellt es bezüglich der Verwendung von Bleirohren einen Grenzfall dar. Die Bleiaufnahme aus den Leitungsrohren übersteigt nicht das zulässige Maß, wie in der erwähnten Arbeit geschildert wurde (S. 169).

Die Bildung einer Kalk-Bleikarbonat-Schutzschicht in Wasser mit genügender Karbonathärte kann man sich gemäß der elektrochemischen Korrosionstheorie etwa in folgender Weise vorstellen (169). Die Bleioberfläche ist, z. B. infolge unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit des Wassers, nicht gleichmäßig mit Luft versorgt. Infolgedessen bilden sich sog. Belüftungselemente, wobei die sauerstoffreicheren Gebiete Kathode

sind. An den anodischen Stellen geht Blei in Lösung. An der Kathode wird eine äquivalente Menge Wasserstoffionen entladen und durch den gelösten Sauerstoff zu Wasser oxydiert. Da die Alkalität der Lösung somit an der Kathode steigt, wird hier das oben dargestellte Kalziumbikarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht gestört und kohlenaurer Kalk ausgefällt. Hierdurch wird die kathodische Reaktion auf andere Stellen abgedrängt und so allmählich die ganze Innenwand des Rohres mit Kalk überzogen. In ähnlicher Weise wie die Ausfällung von Kalziumkarbonat kann man sich auch die von Bleikarbonat aus gelöstem Bleibikarbonat vorstellen. Die Entstehung von Kalziumkarbonat auf dem geschilderten elektrochemischen Weg wurde für eine belüftete Platinelektrode durch quantitative Versuche nachgewiesen (513). Es besteht somit große Wahrscheinlichkeit, daß auch die Vorgänge in Bleirohren in ähnlicher Weise verlaufen.

4. Von allen gegen die Indikatoren Lackmus und Rosolsäure nicht alkalisch reagierenden Wässern. Diese Bedingung ist im wesentlichen in den bisher behandelten enthalten. Denn sowohl weiche, lufthaltige Wässer nach Punkt 1 als auch Wässer mit viel überschüssiger Kohlensäure nach Punkt 2 reagieren kaum alkalisch. So hatten z. B. 4 Wässer, die stark bleilösend waren und zu Gesundheitsschädigungen führten (441), p_H -Werte zwischen 4,7 und 6,8. Die obige Formulierung, die etwa mit einem p_H -Wert von 8 identisch ist, dürfte aber etwas zu streng gefaßt sein. An anderer Stelle wird ein p_H -Wert von 8 nur für Wasser mit 0 bis 3 Grad Karbonathärte verlangt. Der für die Ausfällung von Kalziumkarbonat notwendige p_H -Mindestwert sinkt mit zunehmender Karbonathärte und beträgt bei über 7 Härtegraden nur noch 7,4 bis 7,5 (441). Es sei bemerkt, daß von dem obenerwähnten Wiener Wasser alkalische Reaktion (d. h. $p_H > 7$) angegeben wird (428, S. 168).

Gewisse Beimengungen im Wasser begünstigen die Bleilöslichkeit, sofern kein dichter Schutzfilm von Kalziumkarbonat gebildet wird. Es werden angegeben Chloride, Sulfate, H_2S , vor allem Nitrate, Nitrite und Ammonsalze (240). Da die Angaben offenbar auf ältere Untersuchungen zurückgehen, in denen mit dest. Wasser gearbeitet wurde, erfolgte eine Nachprüfung, wobei Wasserleitungswasser der verschiedensten Zusammensetzung verwendet wurde (302). Es bewirkten weder Chloride, Nitrite, Nitrate noch Ammonsalze in Mengen, wie sie praktisch in Trinkwasser vorkommen können, vermehrte Bleilöslichkeit. Bei sehr hohen Gipsgehalten von über 250 mg SO_4/l trat ein leicht vermehrter Angriff auf (vgl. 47). Eine Erdung von Rundfunkantennen an Bleirohren hatte keinen Einfluß auf die Bleilöslichkeit. Die Versuche wurden in einem Bleirohr durchgeführt, das, offenbar nacheinander, mit Wässern verschiedener Zusammensetzung einen Tag lang gefüllt wurde. Dieses Verfahren ist nicht ganz einwandfrei, da das Bleirohr offenbar schon eine Schutzschicht besaß.

Die Beurteilung des Sauerstoffs ist nicht einheitlich. Da zur Auflösung von Blei auf alle Fälle Sauerstoff notwendig ist, kann dieser in aggressiven Wässern den Angriff befördern, daher wird vielfach ein Leerstehen der Leitungen wegen des Eindringens von Luft abgelehnt (441). Andererseits ist der Sauerstoff, wie sich z. B. aus den oben angeführten elektrochemischen Vorstellungen ergibt, auch notwendig für die Bildung einer Schutzschicht. Auf die verschiedenartige Beurteilung der Kohlensäure wurde bereits hingewiesen.

Die Gegenmittel gegen die bleilösende Wirkung von Trinkwasser können am Wasser oder am Rohrwerkstoff angesetzt werden. Dem Wasser kann in erster Linie der aggressive Charakter durch Entsäuern genommen werden. Dies geschieht durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Ätzkalk, wobei letzterer nicht mit dem Blei in Berührung kommen darf, bei hartem Wasser auch durch Entlüften (240). Zur Erhöhung der Beständigkeit der Bleirohre wurden diese früher häufig geschwefelt. Es besteht aber die Gefahr, daß das gebildete, schwer lösliche Bleisulfid durch Sauerstoff zu Bleisulfat oxydiert wird, dem in Wasser eine beträchtliche Löslichkeit zukommt (S. 148). Durch Legieren kann die Beständigkeit des Bleies kaum erhöht werden. Höchstens den Blei-Kalzium-Legierungen kommt unter gewissen Umständen größere Beständigkeit zu (267). Andererseits wird durch geringe Beimengungen anderer Metalle in Blei nach dieser Untersuchung der Bleiforschungsstelle die Korrosionsbeständigkeit — in Berliner Leitungswasser — auch kaum herabgesetzt. Ähnliches wurde für Hartbleirohre mit 1% Sb (42, 443) mit 0,5% Sb + 0,25% Cd und 0,8% Sb + 0,2% Sn + 0,03% Na (72), ferner für Rohre aus Blei-Natrium und Blei-Kalzium¹, sowie für Blei-Arsen-Kadmium-Legierungen festgestellt (555).

Ein sicheres Mittel, um Bleigehalte des Wassers zu verhindern, ist die Verwendung von Bleirohren mit Zinneinlage (S. 234). Diese dürfen aber keine Beschädigungen aufweisen, da sonst das Blei lochartig angefressen wird (240).

Die zulässige Grenze des Bleigehaltes wird allgemein mit 0,3 mg im Liter, etwa „nach 9stündigem Stehen in einem bereits längere Zeit durchflossenen Bleirohr üblicher Weite“ angegeben (194).

Blei ist gegen Meerwasser verhältnismäßig beständig, wie mehrjährige Versuche an Ort und Stelle (187) und auch Laboratoriumsversuche (47) ergeben haben. Es bilden sich Schutzschichten, etwa von Bleichlorid, -oxychlorid, -sulfat oder -chlorokarbonat, die den weiteren Angriff hemmen (241). Blei wird daher für Seekabel und im Schiffbau angewandt. Immerhin ist nicht mit einer Beständigkeit des Bleies in Meerwasser durch säkulare Zeiträume hindurch zu rechnen, wie an verschiedenen historischen Beispielen gezeigt wurde (241).

¹ Nach freundlicher Mitteilung des Bleiwerks Goslar, K.G.

In der erwähnten Arbeit wird die Korrosion eines armierten Wasserleitungsrohres aus Blei in der Bucht von Rio de Janeiro beschrieben, das nach 20 Jahren infolge stellenweiser Durchfressung ausgebaut werden mußte. Hierbei scheinen aber außerordentlich große Schwankungen im Zinngehalt des legierten Rohres mitgespielt zu haben, da auch auf der mit Süßwasser bespülten Innenseite reihenweise zahlreiche kleine Anfrassungen aufgetreten waren, was sonst bei Wasserleitungsrohren eine Seltenheit ist. Einen weitgehenden Schutz gegen Korrosion bildet nach dieser Arbeit Bedeckung des Bleies mit Sand oder Schlick. Andererseits ist die Korrosionsgefahr an nicht eingeschlickten Bleirohren in den oberen Meeresschichten besonders groß, da durch Luftblasen und Wellengang die Ausbildung der Schutzschicht beeinträchtigt wird.

6. Das Verhalten von Blei im Erdboden.

a) **Bodenkorrosion.** Die Frage der Bodenkorrosion ist vor allem für Erdkabel (S. 216) und Wasserleitungsrohre von Wichtigkeit. Für die in Röhren eingezogenen Kabel gelten etwas andere Bedingungen, die in Absatz b) behandelt werden. Die Behandlung der Bodenkorrosion unter Mitwirkung vagabundierender Ströme erfolgt in Absatz c).

Über die Bodenkorrosion liegen vor allem Arbeiten des Deutschen Reichspost-Zentralamtes, ferner der Purdue Universität, des Bureau of Standards und der Bell Telephone-Company vor. Vom Bureau of Standards (389) wurden seit dem Jahre 1922 bandförmige Proben aus Handelsblei mit 0,013 %

Cu + 0,037 % Bi, sowie Hartblei mit 0,82 % Sb + 0,062 % Cu in mehr als 40 analysierte Böden verschiedener Beschaffenheit stehend eingegraben. Die Gewichtsverluste der Proben und die Tiefe der etwa auftretenden Anfrassungen wurden in Abständen von einigen Jahren untersucht.

Es zeigte sich grundsätzlich, daß mit einer genügenden Beständigkeit von Blei in unmittelbarer Berührung mit dem Erdboden nicht überall zu rechnen ist, wenngleich die Korrosionsgefahr bedeutend geringer ist als bei Eisen. Viele Bleiprobe wiesen lochartige Anfrassungen auf. Allerdings nur in einem einzigen Boden durchdrangen die Pittings die ganze Probendicke (388). Dieser Boden und andere stark angreifende Böden hatten als Besonderheit nur einen sehr geringen Sulfatgehalt (386). Das Tiefenwachstum der Pittings einiger Proben ist in Abb. 198 dargestellt.

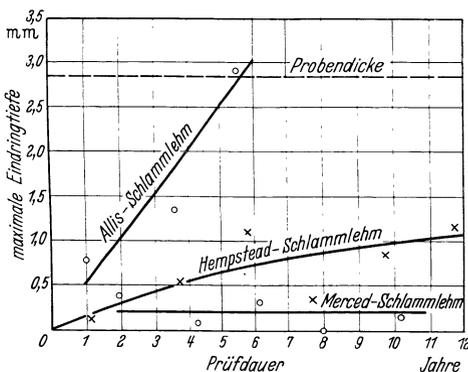


Abb. 198. Tiefenwachstum von Pittings in Blei in verschiedenen Böden. Nach Logan (386).

Das Wachstum erfolgt in sulfatfreiem Boden ohne Hemmung, also ungefähr proportional der Zeit, während es in sulfathaltigem Boden infolge Ausbildung einer Schutzschicht allmählich zum Stillstand kommt. Die Beobachtungen an einer größeren Zahl von Böden ergaben den in Abb. 199 dargestellten Zusammenhang, wonach die Korrosion mit zunehmendem Salzgehalt, ausgedrückt durch $\text{Cl}^- + (\text{HCO}_3)^{1-} + (\text{SO}_4)^{2-}$, abnimmt.

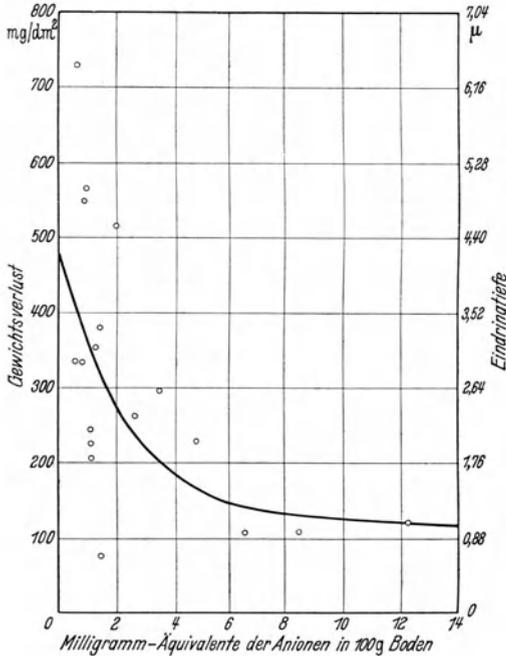


Abb. 199. Beziehung der Korrosion von Blei zu dem Anionengehalt ($\text{Cl}^- + (\text{HCO}_3)^{1-} + (\text{SO}_4)^{2-}$) des Bodens. Nach Logan (386).

Hierzu sei bemerkt, daß hoher Chloridgehalt sicher für Blei ungünstig ist. So wurde an Museumsgegenständen, die aus salzhaltigem Boden stammten, starker interkristalliner Zerfall beobachtet (414). Die Kurve der Abb. 199 bezieht sich allerdings auf Böden, in denen die Sulfate relativ vorwiegen. Die Darstellung ist insofern nicht voll befriedigend als die Art des Wachstums der Pittings entsprechend den in Abb. 198 dargestellten Fällen nicht berücksichtigt ist. Es wird grundsätzlich vermerkt, daß man schwer allgemeine Schlüsse aus den Versuchen ziehen kann, da die Zahl der Variablen zu groß ist. Außerdem zeigten zwei Proben in dem gleichen Boden schon Unterschiede im Korrosions-

angriff bis zu 50%, was übrigens auch sonst bei Korrosionsversuchen nicht ungewöhnlich ist. Im großen und ganzen war der Angriff bei Hartblei etwas stärker als bei Handelsblei. Die Unterschiede zwischen beiden Bleisorten waren aber weit geringer als die Unterschiede in verschiedenen Böden.

Ein etwas stärkerer Angriff von Blei mit 1% Sb, verglichen mit dem von Weichblei, ergab sich auch an anderer Stelle (14). Günstiger noch als Weichblei verhielt sich hier eine Legierung mit 3% Sn.

Die Versuche der Bell Telephone-Company (89) erstreckten sich nur auf 5 Böden, 4 Jahre lang. Dafür wurden zahlreiche Legierungen berücksichtigt. Die in Abb. 200 dargestellten Gewichtsverluste zeigen, daß der Boden von weit größerem Einfluß auf die Korrosion ist als die Art der Legierung. Ähnliches folgte auch aus der Beobachtung der Pittings.

Nur die Blei-Zinn-Legierung wurde vollständig durchfressen (vgl. jedoch oben). Der gleiche Schluß wurde aus den Versuchen des Bureau of Standards gezogen. Während dort aber immerhin noch systematische Unterschiede zwischen Weichblei und Hartblei zu erkennen waren, erwies sich die Unterschiede zwischen den Legierungen hier als nur zufällig. Blei-Antimon-Legierungen erscheinen nicht mehr gefährdet als unlegiertes Blei.

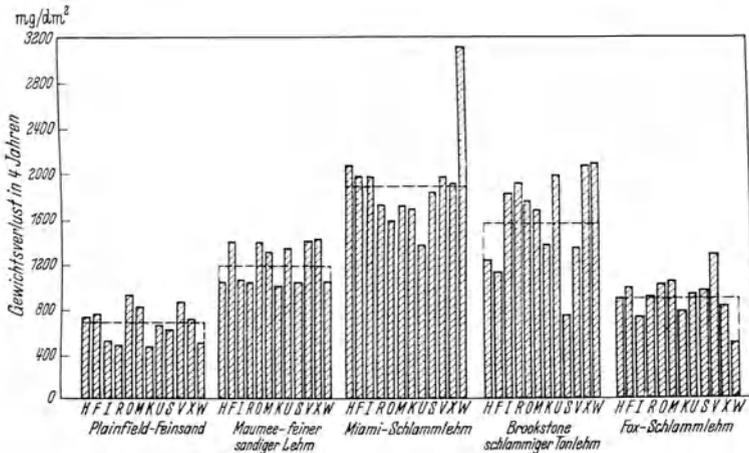


Abb. 200. Korrosion von Bleilegierungen in verschiedenen Bodenarten. Gestrichelt: Mittelwerte für einen Boden. Nach Burns.

H A.S.T.M. Grad I-Blei (99,94%); *F* „Chemisches Blei“ (0,06% Cu); *T* A.S.T.M. Grad III-Blei 99,85%, Rest Bi); *I* H + 0,8% Sb; *R* T + 0,8% Sb; *O* F + 1% Sb; *M* F + 1% Sb, 24 Std. bei 107°; *K* H + 1% Sb; *U* H + 1% Sb + 0,06% Cu; *S* T + 1% Sb; *V* T + 1% Sb + 0,06% Cu; *X* F + 2,5% Sb, hinter der Presse abgeschreckt; *W* F + 3% Sn.

Von den untersuchten Böden (89) verhielten sich sandige am günstigsten, tonige am ungünstigsten. Als korrodierende Bestandteile des Bodens werden angegeben Nitrat- und Chlorionen (diese in größerer Konzentration), Alkalien, organische Säuren, als schützende Silikate, Sulfate, Karbonate, Kolloide und gewisse organische Verbindungen. In den beiden letzten Fällen soll kathodische Polarisation eintreten. Diese Angaben ermöglichen aber nicht, etwa die Wirkung eines bestimmten Bodens mit Sicherheit vorherzusagen, da immer eine große Zahl von Bedingungen zusammenwirkt.

Ähnliche Angaben über die Wirkung verschiedener Böden fanden sich schon in den Arbeiten des Deutschen Reichspost-Zentralamtes. Dort werden weitere Beobachtungen mitgeteilt (243, 246a). Besonders günstig ist ein niedriger Feuchtigkeitsgehalt des Bodens, da ja Feuchtigkeit eine der grundsätzlichen Voraussetzungen der (elektrochemischen) Korrosion ist. Auf der guten Wasserdurchlässigkeit beruht daher wohl vor allem das günstige Verhalten von Sandböden, auf dem größeren Wassergehalt

die Korrosion in Ton. Weitgehender Ausschluß der Luft, die die andere Voraussetzung der Korrosion bildet, durch tiefes Eingraben der Bleirohre, kann sich ebenfalls günstig auswirken. Mergel und Kalkboden sind ungünstig. Das besonders schädliche Verhalten von Kalkmörtel, Beton u. a. wurde an anderer Stelle behandelt. Nachteilig ist ein starker Kohlensäuregehalt der feuchten Bodenluft, Humusgehalt des Erdbodens, Berührung mit Koks und Schlacke (243, 14). Ähnliche Gesichtspunkte sind in einer neueren russischen Arbeit enthalten (131).

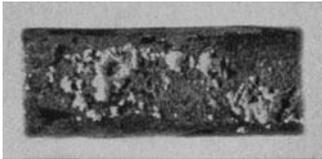


Abb. 201. Im Boden korrodiertes Bleirohr. Lochförmiger Angriff. Weißes Korrosionsprodukt von basischem Bleikarbonat. 0,8 : 1.

Korrosionsschnellprüfungen verschiedener Kabelmantellegerungen mit 2%iger Ammoniumnitratlösung (108) lassen sich wohl kaum auf die Verhältnisse in der Praxis anwenden.

Die Korrosion von Blei im Erdboden kann auf Grund der elektrochemischen Korrosionstheorie mit Elementen unterschiedlicher Belüftung in Zusammenhang gebracht werden (90). Zu den Berüh-

rungsstellen von Blei mit den Körnern des Bodens hat die Luft beschränkten Zutritt. Diese Stellen sind anodisch und werden angefressen. Dadurch erklärt sich wohl die ungleichmäßige, manchmal lochartig ausgehöhlte Oberfläche solcher Bleiprobe (Abb. 201). Wenn erst einmal Löcher gebildet sind, ist die Voraussetzung für ihr weiteres Tiefenwachstum dadurch gegeben, daß der Grund des Loches am schlechtesten mit Sauerstoff versorgt wird, zumal wenn sich an seinen Wänden eine Deckschicht bildet. Der Angriff war in grobkörnigem Boden stärker als in feinkörnigem (90). Auf der gleichen Linie liegt auch die Beobachtung, daß die tiefer eingebetteten Stellen der Versuchsstreifen stärker angegriffen wurden als die höher gelegenen Teile (389). Neben Ketten unterschiedlicher Belüftung werden auch Konzentrationsketten in Betracht gezogen. Auf solche wurde z. B. die starke Korrosion von Blei in einem Kalk-Ton-Gemisch zurückgeführt (75), ferner die Korrosion eines nackten Telephonkabels, das in der Nähe von Mineralquellen lag (339). Das Element war hier von der Art Blei/salziger Boden/gewöhnlicher Boden/Blei.

Vom Bureau of Standards wurden auch bewehrte Kabel (Parkway-Kabel) in ihrem Verhalten im Erdreich untersucht (387). Hierbei zeigte sich durchweg ein gutes Verhalten der Bleimäntel. Diese waren nach vielen Jahren höchstens leicht angefressen.

b) Das Verhalten von Röhrenkabeln. Die Korrosion von Röhrenkabeln wurde an Hand der mit dem Rheinlandkabel gemachten Erfahrungen von dem Deutschen Reichspost-Zentralamt grundlegend untersucht (245). Das Rheinlandkabel, das das Berliner Fernsprechnetz mit dem des Westens verbindet, wurde als erstes größeres Überlandkabel Deutschlands vor dem Weltkrieg begonnen und nach dessen Beendigung vollendet.

Es wurde in Betonröhren verlegt, die den Nachteil der Wasserdurchlässigkeit haben. Bereits 5 Jahre nach der Fertigstellung des Kabels zeigten sich stellenweise ernsthafte Zerstörungen. Die Untersuchung ergab, daß die Korrosion ausschließlich von Stromaustritten an den betroffenen Stellen begleitet, also elektrochemischer Natur war. Dieses Ergebnis entspricht vollkommen den heutigen Vorstellungen. Wenn vagabundierende Ströme, die im folgenden Absatz behandelt sind, ausgenommen werden, kommen als Ursache der Korrosion in erster Linie Ketten Blei/Wasser der einen Zusammensetzung/Wasser der anderen Zusammensetzung/Blei in Frage. Solche Ketten treten bevorzugt an geologischen Formationsgrenzen auf, wobei die Grenzen gegen Kalkformationen besonders gefährdet sind (245). Blei ist hierbei in kalkhaltigem Wasser Anode und geht hier in Lösung. Die Verteilung anodischer und kathodischer Stellen wechselt stark mit der Jahreszeit bzw. dem Stand des Grundwasserspiegels. Wenn der Kabelkanal am oberen Rande des schwankenden Grundwasserspiegels liegt und abwechselnd sehr oft feucht und trocken wird, ist der Bleimantel stärker gefährdet als wenn das Kabel dauernd im Grundwasser liegt und dadurch der Zutritt des Sauerstoffs erschwert ist (246a).

Außer den schon erwähnten Vorgängen können bei der Korrosion noch mitwirken ungleichmäßige Verteilung der Legierungselemente im Blei, Berührung des Bleimantels mit den eisernen Pupinkästen sowie Erdströme¹, die ähnlich wie vagabundierende Ströme den Bleimantel als Leitung benutzen. Zwecks begrifflicher Unterscheidung von den oben erwähnten, mit der Korrosion verbundenen Strömen, sei bemerkt, daß diese erst durch die Berührung von Blei mit Wasser oder Boden verschiedener Zusammensetzung entstehen, während Erdströme — ebenso wie vagabundierende Ströme — auch ohne das Blei vorhanden sind.

Zementformstücke werden auf Grund der gemachten Erfahrungen heute nur in Städten als zulässig betrachtet, wo durch die Straßendecke bzw. den Bürgersteig der Zutritt von Sickerwasser weitgehend unterbunden ist. Der Zement muß genügend abgebunden sein, da er sonst freien Ätzkalk enthält (246a).

Die Bedingungen von Röhrenkabeln in Städten unterscheiden sich dadurch von denen eingegrabener Bleirohre, daß bei jenen die Feuchtigkeit im allgemeinen geringeren, die Luft stärkeren Zutritt hat als bei diesen. Die Bodenluft enthält weit mehr Kohlendioxyd, weniger Sauerstoff als die Atmosphäre. Die Umgebung des Röhrenkabels ist ferner im allgemeinen einheitlicher als die eines blanken, eingegrabenen Bleirohres, wo man ja auf Grund mehr oder weniger inniger Berührung mit der Umgebung Belüftungselemente annimmt. Mit dieser einheitlichen Umgebung des Röhrenkabels, die Belüftungselemente nur unter

¹ Erdströme wurden nach mündlicher Mitteilung in unveröffentlichten Versuchen von O. Haehnel gemessen.

besonderen Umständen zuläßt, ist seine größere Beständigkeit, verglichen etwa mit der von nackten Erdkabeln — die kaum verlegt werden — in Zusammenhang gebracht worden (89). Soweit Röhrenkabel mit Erde in Berührung kommen, ist es nur der feine Schlamm, der sich aus dem Wasser absetzt. Wichtiger erscheint allerdings der geringere Zutritt von Feuchtigkeit zum Röhrenkabel.

In der schon erwähnten Arbeit der Bell Telephone-Company (89) sind weitere Gesichtspunkte zur Korrosion von Röhrenkabeln enthalten. Als Röhrenwerkstoff wird glasierter Ton oder Kiefernholz genannt, das mit Kreosot aus Steinkohlenteer imprägniert wird. Kreosot aus Holztee wird wegen des Essigsäuregehaltes nicht empfohlen. Essigsäure kann allerdings unter ungünstigen Umständen, z. B. bei Erwärmung, auch aus dem Holz selbst entstehen. Zementrohre werden bei Bell Telephone nicht verwendet. Sie sollen für Starkstromkabel geeigneter sein als für Fernmeldekabel, da dort mit Erwärmung zu rechnen ist. Als Elektroden galvanischer Elemente, die die Korrosion veranlassen, wird Legierungseinschlüssen in Blei oder Lötverbindungen oder Oxydanhäufungen nur geringe Bedeutung zugesprochen.

e) **Fremdstromkorrosion.** Während bei der normalen Bodenkorrosion die EMK vorwiegend durch die Wechselwirkung des Bleies mit seiner verschiedenartigen Umgebung entsteht, hat die Korrosion durch vagabundierende Ströme (429) ihre Ursache in äußeren Stromquellen, wie Starkstromkabeln mit Isolationsfehlern oder unisolierten Schienen von Gleichstrombahnen. Der durch die Schienen zur Kraftstation zurückfließende Strom verläßt zum Teil diese Leitung und benutzt dafür streckenweise in der Nähe der Straßenbahn liegende (Abb. 202) Bleimäntel von Erdkabeln (169). An den Bleimänteln sind somit kathodische Stellen, an denen der Strom eintritt, und anodische Stellen des austretenden Stromes zu unterscheiden. Nur an den anodischen Stellen tritt im allgemeinen Korrosion ein. Die Stärke der Korrosion hängt von der Stromdichte an den anodischen Stellen ab. Blei gilt als gefährdet, wenn diese mehr als $0,25 \text{ mA/dm}^2$ beträgt (246a). Die Stromdichte ist unter sonst gleichen Umständen um so größer je besser das Erdreich leitet, also vor allem je feuchter es ist, und je schlechter die Schienenstöße untereinander leitend verbunden sind. Streuen von Salz im Winter ist nachteilig. In einer Entfernung von mehr als 100 m von der Stromquelle ist praktisch keine Korrosion mehr zu befürchten. Nach neueren Erfahrungen ist diese Grenze eher zu hoch als zu tief gegriffen (246a).

Das Aussehen der korrodierten Stellen hängt von der Größe der Berührungsflächen der anodischen Stellen mit dem Elektrolyten ab. Je nach den Umständen entstehen glatte, lochartige Anfressungen oder eine mehr allgemeine, rauhe Ätzung. Die korrodierten Stellen sind mit dem Korrosionsprodukt von im allgemeinen weißlicher Farbe bedeckt.

Der Nachweis der Fremdstromkorrosion wird einerseits durch Rohrstrommessungen (429), andererseits durch chemische Untersuchung des Korrosionsproduktes geführt (241, 242, 246a). Dieses enthält fast ausnahmslos, auch bei geringem Gehalt des Bodens — von z. B. 0,01% — an löslichen Chloriden, Bleichlorid in beträchtlicher Menge, das nach Auflösen des Korrosionsproduktes in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Daneben kommen je nach der Zusammensetzung des Erdbodens Bleinitrat, -sulfat, -dioxid als Korrosionsprodukt vor. Bleikarbonat, das das Hauptkorrosionsprodukt bei

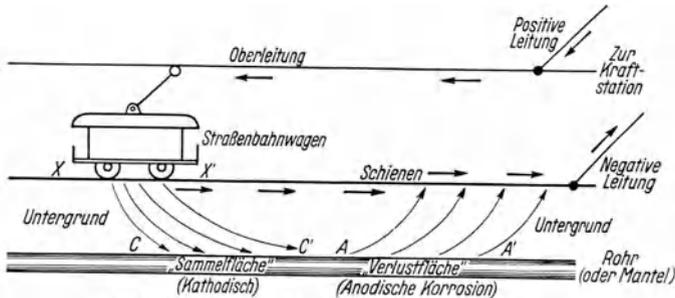


Abb. 202. Korrosion durch Fremdströme. Nach Evans.

der Selbstkorrosion im Boden darstellt, tritt dagegen bei der Fremdstromkorrosion in den Hintergrund. Die Fremdstromkorrosion hält unter den Verhältnissen in Amerika der Selbstkorrosion ungefähr die Waage (108), während sie diese nach den Erfahrungen der Deutschen Reichspost zahlenmäßig erheblich übertrifft. Wenn Fremdströme zu befürchten sind, werden an Stelle von asphaltierten Kabeln bewehrte Kabel verwendet. Weitere Gegenmaßnahmen sind im Schrifttum eingehend behandelt (246a, 169, 488, 65). Auf die Erfahrungen der britischen Post (484) sei hingewiesen.

Es soll endlich noch eine Art der elektrolytischen Korrosion erwähnt werden, die auf der Innenseite von Kabeln auftritt. Sie ist durch Ströme bedingt, die vom Kabelmantel auf die Kabeladern übergehen. Bleidioxid tritt hierbei als Korrosionsprodukt auf (246a).

7. Tierfraß.

Die Beschädigung von Bleigegegenständen durch Tiere, die infolge der Weichheit des Metalles möglich ist, ist nicht etwa nur eine eigenartige Naturerscheinung, sondern stellenweise ein durch die Schwere der Schädigungen hervorgerufenes ernstes Problem, namentlich für die Kabelindustrie. So haben z. B. Anfressungen von Röhrenkabeln durch Ratten dazu geführt, daß man diesen durch besondere Maßnahmen den Zutritt zu den Kabeltrögen verwehrt. Ein Beispiel von Rattenfraß ist in Abb. 203 dargestellt. Ähnliche Schäden werden von anderen Nagetieren, wie Mäusen und Hamstern, berichtet.

Sehr verschiedenartig sind die Schäden, die durch Insekten hervorgerufen werden. Die diesbezüglichen Beobachtungen gehen um viele Jahrzehnte zurück. Allerdings wurde erst in den letzten Jahren durch unmittelbare Beobachtung der Tiere bei ihrer Tätigkeit der endgültige Beweis für die richtige Deutung der Erscheinungen erbracht (46). Grundlegende Arbeiten sind namentlich vom Deutschen Entomologischen Institut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft durchgeführt worden (310—312, vgl. 68).

Schäden dieser Art an unterirdischen Kabeln sind vor allem in wärmeren Ländern durch die Termiten hervorgerufen worden. Es handelt sich allerdings hier nicht um Tierfraß, sondern um eine durch die

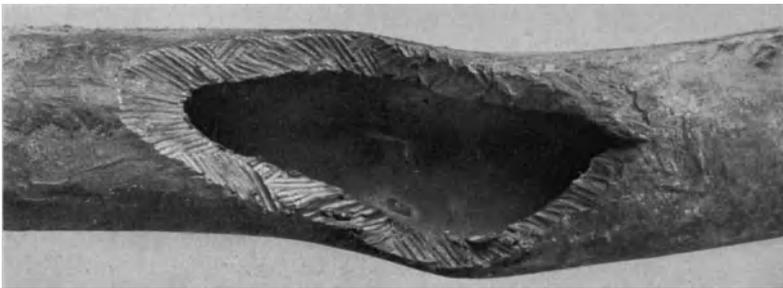


Abb. 203. Wasserleitungsrohr, durch Amagen von Ratten zerstört. 1:1.

Ameisensäure der Tiere bewirkte chemische Korrosion (II). Anfressungen von Wasserleitungsrohren in Kellerräumen durch Käfer sind in diesem Zusammenhang ebenfalls zu erwähnen (46).

Ein weiteres Kapitel bilden „sekundäre“, d. h. aus benachbarten Holzgängen fortgeleitete Beschädigungen durch Insekten. Die Schäden betreffen z. B. durch Holz gestützte Bleikammern, an Holzmasten aufgehängte Luftkabel, auf Holztrommeln aufgewickelte Bleikabel. Sie entstehen dadurch, daß sich Larven oder Imagines von Insekten in Holzgegenständen entwickeln und an die Oberfläche durchfressen. Stoßen sie hier zufällig auf einen Bleigegegenstand, so bleibt ihnen nichts anderes übrig, als diesen zu durchfressen. Die Beschädigungen bilden entweder Kanäle, die sich vom Holz unmittelbar auf das Blei fortsetzen, oder unregelmäßige, zackige, größere Hohlräume. Für die ersten Schäden kommen in Deutschland z. B. Holzwespen in Frage, für die letzten der Hausbock und Mulmbock. Schäden dieser Art sind verhältnismäßig einfach zu vermeiden, z. B. durch Imprägnierung des Holzes.

Häufig sind Insektenschäden an Luftkabeln beschrieben worden, vor allem in wärmeren Ländern. Der Anflug der Insekten ist hierbei eine reine Zufälligkeit. Da die betreffenden Schädlinge gewohnt sind, in Holz zu nagen, versuchen sie, auf Blei dasselbe zu tun. Es handelt

sich entweder um rundliche Löcher, die entwickelte Käfer entsprechend ihrem Körperdurchmesser herstellen, oder um Löcher, die von Käferlarven genagt werden, nachdem sie aus den an die Oberfläche der Luftkabel gelegten Eiern geschlüpft sind, oder um Löcher, die zwecks Eiablage im Kabelinneren genagt werden. In Deutschland wurde nur der erste Fall beobachtet, und zwar vorwiegend in der oberrheinischen Tiefebene.

Der Nachweis von Insektenfraß in Blei dürfte, wenn man die Erscheinung überhaupt kennt, im allgemeinen keine Schwierigkeiten bieten, vor allem wenn eine Besichtigung des Kabels zusammen mit seiner Umgebung möglich ist. Meist wird man an der Innenwand des Bohrganges Furchen erkennen, die den Eindrücken der Kauwerkzeuge der Tiere entsprechen. Der Rand der Löcher ist nicht verformt, Korrosionsprodukte fehlen.

Ein Allheilmittel gegen Insektenfraß besteht nicht. Neben den gemachten Hinweisen soll erwähnt werden, daß Bewehrung der Kabel, Oxydation der Kabeloberfläche, geeignete Konstruktion der Aufhängevorrichtungen von Luftkabeln, in warmen Ländern auch Beschmierungen mit Talg und weitere in den erwähnten Arbeiten geschilderte Maßnahmen in Frage kommen. Dagegen hat sich ein Legieren des Bleies, etwa mit dem giftigen Arsen, nicht bewährt, da das Blei von den Insekten nicht in die Verdauungskanäle aufgenommen wird.

C. Die technische Verarbeitung von Blei.

I. Gußlegierungen.

1. Schmelzen und Gießen.

a) **Schmelzen.** Das Schmelzen von Blei wird großenteils mit Koks- oder Steinkohlenfeuerung durchgeführt. Wo eine bessere Regelbarkeit der Temperatur notwendig ist oder infolge der Nähe anderer Industrien besondere Verhältnisse vorliegen, kommt Gas- oder Ölfuehrung in Betracht¹. Die Öfen werden mit voller Leistung beim Niederschmelzen der Charge betrieben, zum Warmhalten genügt die Zufuhr kleiner Gas- oder Ölmengen. Öl- und gasbeheizte Öfen können auch mit automatischer Temperaturregelung versehen werden.

Auch die elektrische Beheizung von Bleischmelzen hat ein größeres Anwendungsgebiet gefunden. Elektrisch beheizte Bleischmelzöfen mit 75 kW Anschlußleistung und einem Fassungsvermögen von etwa 3600 kg Blei werden vor allem für Kabelpressen geliefert² (305). Von besonderer Bedeutung ist die Unterteilung der Heizwicklung über Höhe und Länge in drei getrennte, für sich automatisch geregelte Gruppen, sodaß einerseits

¹ Selas Industrieofenbau, Werner Schleber, Berlin.

² Siemens-Schuckert Werke A.G., Berlin-Siemensstadt, Abt. Industrie.

beim Sinken des Badspiegels die obere Randzone schwächer, andererseits beim Chargieren die Beschickungsseite stärker geheizt wird. Ein zusätzliches Pyrometer im Blei selbst schaltet den gesamten Heizstrom bei Überschreiten der gewünschten Badtemperatur — von 450°C — ab. Durch diese Maßnahme wird örtliche Überhitzung und dort eintretende Oxydation, die gerade beim Kabelpressen unerwünscht ist, vermieden. Auch Bleibäder, wie sie beim Patentieren, Anlassen und Härten von Stahl verwandt werden, sind vielfach elektrisch beheizt (306).

Das Schmelzen von Blei erfolgt fast durchweg in eisernen Gefäßen. Mit einer Abnutzung der Schmelzwannen, vor allem durch Bleioxyd (305), ist zu rechnen (S. 203). Die Abflußöffnungen befinden sich üblicherweise am Boden der Schmelzwanne. Falls die Öfen zum Legieren dienen sollen, sind Rührwerke oder ist Rühren von Hand vorgesehen.

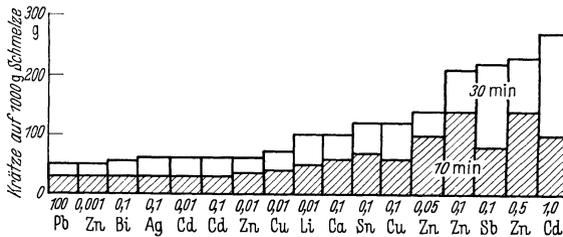


Abb. 204. Wirkung von Beimengungen (in %) auf die Verkrätzung von Braubacher Weichblei. Nach Burkhardt.

Geschmolzenes Blei überzieht sich in Luft mit einer dünnen Oxydhaut. Ihre Dicke kann aus den auftretenden Interferenzfarben geschätzt werden. Bei geringer Dicke herrschen gelbliche, bei größerer blauviolette Farbtöne vor, die bei weiterem Dickenwachstum in das Grau der Krätze übergehen. Die genaue Aufeinanderfolge der Farben ist tabellarisch niedergelegt (169). Die Beobachtung der Anlauffarben erlaubt schon eine rohe Schätzung der Badtemperatur. Über den Aufbau des Oxydfilms liegen mehrere Arbeiten vor (454, 61). Der Film auf flüssigem Reinblei besteht aus PbO . Der dem Metall zugewandte Teil des Films kristallisiert in der tetragonalen Modifikation von PbO , der rote Farbe zukommt. Die der Luft zugewandte Schicht ist rhombisches PbO , das bei Raumtemperatur gelb aussieht. Die (001)-Ebene der Kristalle liegt der Metalloberfläche parallel. Das Wachstum des Oxydfilms erfolgt nach einem parabolischen Gesetz (367, 61).

Der Einfluß von Beimengungen des Bleies auf die Krätzebildung wurde eingehend untersucht (87). Ausgangsstoff für die Herstellung der Legierungen war Braubacher Weichblei von nicht angegebener Zusammensetzung, das wenig Krätze bildet. Durch 1000 g Schmelze wurde Luft mit einer Geschwindigkeit von 4 Liter je min hindurchgeblasen. Wie die Abb. 204 zeigt, wurde durch keine Beimengung die

Krätzebildung erniedrigt. Ohne merklichen Einfluß sind 0,1% Bi, Ag, Cd. Besonders gesteigert wird die Oxydation durch Beimengungen von Zinn, Kupfer, Zink, Antimon und Kadmium, in der aus dem rechten Teil der Abbildung ersichtlichen Menge. Bei größeren Beimengungen von Antimon ist die Verkrätzung wieder rückläufig (Abb. 205). Die Verkrätzung von Blei-Kalzium wird eigenartigerweise durch einige Hunderstel Prozent Na oder Li herabgesetzt (211).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Krätzebildung an reinsten Bleisorten untersucht. Es zeigte sich, daß Kahlbaumblei (99,996%) und vor allem reinstes N.A.-Blei (99,999%) stark verkrätzen, das letzte rund dreimal so stark wie Braubacher Weichblei. Um nun zu ermitteln, durch welche Beimengungen die schwache Verkrätzung dieser Bleisorte bedingt ist, wurden zu reinstem Blei (99,999%) Beimengungen verschiedener Art und Menge zugegeben. Eine merkliche Erniedrigung der Krätzebildung wurde durch wenige Tausendstel Prozent Ag erzielt. Von den übrigen in der Versuchsreihe dem Reinstblei zugesetzten Beimengungen bewirkten nur 0,1% Bi eine geringfügige Abnahme der Verkrätzung. Das Problem erscheint trotz dieser wichtigen Feststellungen noch nicht restlos geklärt, da das reinste bisher hergestellte Blei wieder eine besonders geringe Verkrätzung zeigen soll (523).

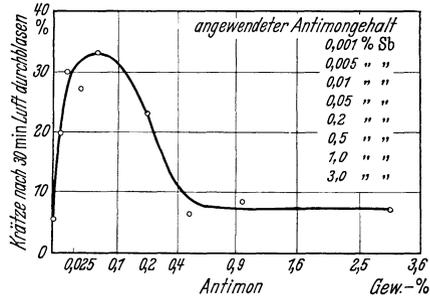


Abb. 205. Wirkung verschiedener Antimongehalte auf die Verkrätzung von Braubacher Weichblei. Nach Burkhardt.

Der Oxydfilm auf geschmolzenen Bleilegierungen enthält neben Bleioxyd auch Oxyde der Legierungselemente. Bei Legierungen mit leicht oxydierenden Metallen, vor allem Alkali- und Erdalkalimetallen, aber auch bei Legierungen mit Antimon und Zinn, tritt in der Krätze eine Anreicherung von Oxyden dieser Metalle ein. Es besteht die Gefahr, daß durch längeres Stehen der Schmelze oder durch wiederholtes Umschmelzen die Zusammensetzung der Legierung sich ändert. Verwendung einer hohen Tiegelform, Einschränkung des Luftzutrittes durch Zudecken der Schmelze, Abdecken mit trockener Holzkohle oder mit Sand sind geeignete Maßnahmen gegen den Abbrand, die auch bei anderen Bleilegierungen mit Vorteil angewandt werden (211).

Das Schmelzen von Bleilegierungen bietet keine Schwierigkeiten, insoweit als die Legierungselemente selbst bei niedriger Temperatur schmelzen. Im Falle die Legierungspartner hohen Schmelzpunkt besitzen, wie Kupfer, Nickel, Tellur, Kalzium, geht man zweckmäßigerweise von einer Vorlegierung mit bekannter Zusammensetzung aus. Dies empfiehlt sich vor allem bei den Alkali- und Erdalkalimetallen

Das Schmelzen von Bleilegierungen bietet keine Schwierigkeiten, insoweit als die Legierungselemente selbst bei niedriger Temperatur schmelzen. Im Falle die Legierungspartner hohen Schmelzpunkt besitzen, wie Kupfer, Nickel, Tellur, Kalzium, geht man zweckmäßigerweise von einer Vorlegierung mit bekannter Zusammensetzung aus. Dies empfiehlt sich vor allem bei den Alkali- und Erdalkalimetallen

mit Rücksicht auf deren leichte Oxydierbarkeit und die daraus entspringende Schwierigkeit, durch unmittelbares Legieren mit Blei die gewünschte Zusammensetzung zu erreichen. Auch bei Verwendung von Vorlegierungen kommt man kaum auf die der Einwaage entsprechende Zusammensetzung. Genaue Angaben hierüber wurden für Blei-Kalzium gemacht (211). Danach setzt sich der Kalziumverlust aus einem Verlust durch Abbrand von Kalzium und Ausseigern von Pb_3Ca — infolge zu niedriger Schmelztemperatur — und einen Verlust durch Verkrüftung der gesamten Legierung (Blei und Kalzium) zusammen.

b) Gießen. Es seien zunächst die Gießeigenschaften von Weichblei angeführt. Die Schwindung wurde für Sandguß zu 0,75% und Kokillenguß zu 0,94% bestimmt (39). Eine andere Bestimmung ergab 0,90 bis 0,99% (309). Hierbei wurde nachgewiesen, daß dieser Wert der thermischen Zusammenziehung bei der Abkühlung von der Erstarrungstemperatur auf Raumtemperatur entspricht (vgl. 141). Die bei der Erstarrung erfolgende Volumen- bzw. Längenänderung (155) von 1,15% wird bei der Schwindung nicht mitgemessen. Dies gilt aber in gleicher Weise auch für andere Metalle. Angaben über die Schwindung von Blei-Antimon-Legierungen finden sich auf S. 18.

Vergleichende Bestimmungen der Korngröße gegossener Bleilegierungen ergaben in den meisten Fällen grobes Gußkorn (Abb. 207). Mit einer stärkeren Kornverfeinerung im gegossenen Zustand ist daher im allgemeinen erst bei höheren Konzentrationen der Legierungselemente zu rechnen (327, 328). Niedrige Gießtemperatur begünstigt die Entstehung eines feinen Kornes (512).

Die Gießbarkeit eines Metalles, d. i. seine Fähigkeit, eine Form vollständig zu füllen, kann entweder an praktisch angewandten Gießformen (S. 191) oder in einer Spiralkokille bestimmt werden, indem man hier die Länge der ausgelaufenen Spirale mißt. Eine vergleichende Untersuchung niedrig schmelzender Metalle einschließlich Aluminium mittels einer Spiralkokille der Anfangstemperatur 18° ergab ungefähr lineare Abhängigkeit der Länge der Gußspirale von der Überhitzungstemperatur, d. i. Gießtemperatur — Schmelztemperatur (476). Die Steigung der Geraden war bei Blei und Zinn geringer als bei den höher schmelzenden Metallen Zink und Aluminium. Die Kurve für Blei verflachte gegen die Ordinate zu, sodaß die Länge der Spirale sich zwischen 400° , der niedrigsten untersuchten Gießtemperatur, und 520° nur um 10%, dagegen oberhalb stärker änderte. Eine analytische Behandlung der erhaltenen Kurven zeigte eine gleichzeitige Abhängigkeit der Gießbarkeit sowohl von verschiedenen Eigenschaften des gegossenen Metalles wie spezifische Wärme, Schmelzwärme, Dichte, Viskosität als auch des Formwerkstoffes, sodaß sich ein näheres Eingehen hierauf erübrigt.

Dagegen sind die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Gießbarkeit und Erstarrungsablauf für die Kenntnis der Bleilegierungen von großer

Wichtigkeit. So wurde in binären Legierungsreihen mit Eutektikum allgemein ein Verlauf der Gießbarkeit gefunden, wie ihn Abb. 206 für Blei-Antimon darstellt. Maxima der Gießbarkeit kommen den bei konstanter Temperatur schmelzenden Zusammensetzungen zu, also dem reinen Metall und der eutektischen Legierung. Ein Minimum liegt in der Nähe der Grenze der festen Löslichkeit, d. h. da wo das Erstarrungsintervall, in der Abbildung durch die Länge der Striche des schraffierten Teiles dargestellt, theoretisch am größten ist. Entsprechende Ergebnisse

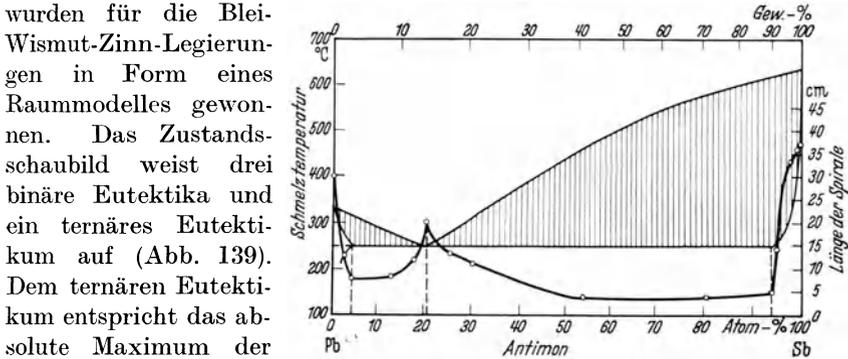


Abb. 206. Gießbarkeit der Blei-Antimon-Legierungen. Nach Portevin und Bastien.

weiter Maxima werden durch die reinen Metalle und die Eutektiken der Randsysteme dargestellt. Die letztgenannten Maxima sind durch je einen Grat mit der Spitze der ternär eutektischen Zusammensetzung verbunden. Die Grate haben Minima an den Stellen, wo das Temperaturintervall der binär eutektischen Kristallisation am größten ist, d. h. wo die Begrenzung der ternär eutektischen Vierphasenebene von der eutektischen Rinne in der Projektion geschnitten wird. Absolute Minima der Gießbarkeit sind nahe den Verbindungslinien der die reinen Metalle darstellenden Eckpunkte mit dem ternären Eutektikum an der Stelle vorhanden, wo das primäre Erstarrungsintervall am größten ist, d. h. in den Eckpunkten der eutektischen Vierphasenebene. Ein ähnlicher Verlauf der Gießbarkeit wurde in dem technisch wichtigen Dreistoffsystem Blei-Antimon-Zinn gefunden und in Abb. 218 dargestellt.

Das Gießen erfolgt entweder als Blockguß für das Pressen und Walzen oder als Formguß. Beim Gießen von Blöcken für Bleipressen besteht insofern ein Unterschied gegenüber anderen Metallen als meist unmittelbar in den Aufnehmer vergossen und anschließend, also in einer Hitze, verpreßt wird. Der Querschnitt der erstarrten Aufnehmerfüllung einer Kabelpresse (Abb. 207) zeigt Stengelkristalle in einer Anordnung und Verteilung wie sie allgemein bei gegossenen Metallen üblich ist. Die Längsachse der Stengel steht einer Würfelkante der Elementarzelle, d. i. die Richtung der größten Kristallwachstumsgeschwindigkeit, parallel (445).

Es handelt sich hier um die bei den kubischen Metallen übliche Gußtextur. In Blöcken von Legierungen ist die Zusammensetzung infolge Blockseigerung nicht an allen Stellen gleich. Bei Blei-Antimon z. B. sind die zuletzt erstarrten Gebiete antimonreicher (565).

Formguß von Blei wird sowohl in Kokille als auch in Sand ausgeführt. In Kokille werden z. B. Bleikugeln, Plomben, Klaviaturblei gegossen.

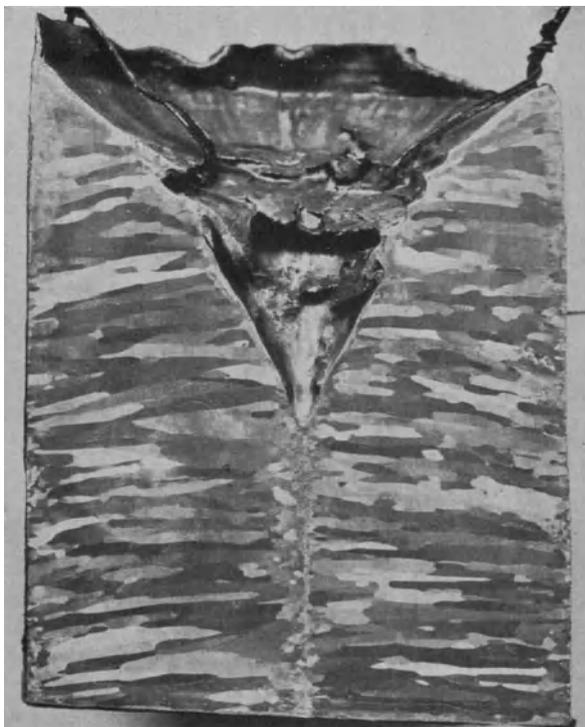


Abb. 207. Schnitt durch die erstarrte Aufnahmeform einer Kabelpresse. Nach Prümm (479).

Eine Gießform für Bleiplomben ist in Abb. 208 dargestellt. Die Form ist zweiteilig. Das eingegossene Blei verteilt sich durch Öffnungen in der Gießrinne auf die Einzelformen. Die Gießrinne ist als Abschneidevorrichtung ausgebildet und kann zu diesem Zweck nach vorn geschlagen werden. Bleiplomben werden in Weich- oder Hartblei (369) ausgeführt.

Das Gießen von Figuren, Schmuckgegenständen und Galanteriewaren aus Hartblei ist weit verbreitet. Bekannt sind z. B. die aus Japan kommenden Kästchen und Schalen, in denen eine erstaunlich gute Wiedergabe aller Einzelheiten der Formoberfläche erzielt wird. Verfasser konnte diese Anwendung des Bleigusses in einem handwerksmäßigen Betrieb besichtigen. In die Kokillen aus Messing wird hier eine Schicht

von Röteln eingebrannt. Je nach der mehr oder weniger hohen Kokillentemperatur unterscheidet man Kalt-, Mittel- oder Heißguß. Durch langsames Drehen der Form nach erfolgtem Gießen läßt man die Luft vollständig entweichen. Figuren werden als Hohlguß hergestellt, indem man nach teilweiser Erstarrung das noch flüssige Metall ausgießt. Flachguß wird in überhitzten Formen erzeugt, indem man die Erstarrung durch Auflegen nasser Tücher von unten nach oben fortschreiten läßt. Die Gußstücke werden meist galvanisch verkupfert oder vermessingt und vergoldet (553), bzw. erhalten eine chemische Metallfärbung (359a).

Als weiteres Beispiel für den Kokillenguß sei das Gießen von Anodenplatten aus einer Blei - Silber - Legierung für die Zinkelektrolyse genannt. Das Gießen der großen Platten erfolgt fallend. Mutterbleche aus Weichblei für die Bleielektrolyse werden ohne vollständige Form vergossen, indem man die Schmelze

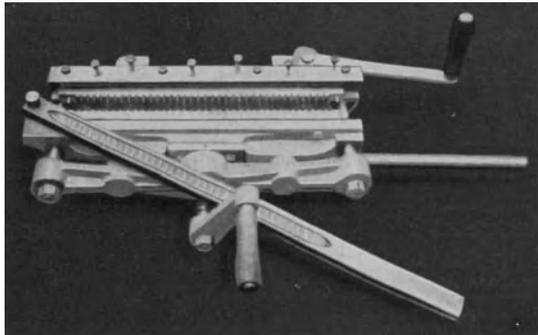


Abb. 208. Gießform für Bleiplomben. Juhl u. Söhne, Berlin.

auf einer schiefen Ebene herunterlaufen läßt. Kabelmuffen können durch Eintauchen eines Kernes aus Stahl in flüssiges Blei hergestellt werden. Das Blei kristallisiert als Mantel an den Kern an.

Auch die Herstellung von Jagdschrot kann als Gießen ohne Form in diesem Zusammenhang erwähnt werden. Der sog. Weichschrot besteht aus Blei mit bis zu 0,5% As, Hartschrot enthält außerdem bis zu etwa 2% Sb. Die Wirkung von Arsen beruht nicht, wie meist angenommen, auf einer Erhöhung der Oberflächenspannung, sondern auf der oxydlösenden Wirkung der oberflächlich gebildeten arsenigen Säure (578, 631). Das Gießen erfolgt von der Höhe eines Turmes oder dem oberen Ende eines Bergwerksschachtes aus. Die Legierung wird im breiigen Zustand in einen eisernen, gasbeheizten Topf gegeben, dessen Boden Reihen von Löchern, entsprechend dem gewünschten Schrottdurchmesser, enthält. Beim Durchrühren des Metallbreies quellen Kugeln der flüssigen Legierung durch das Sieb hindurch oder es bilden sich zusammenhängende Flüssigkeitsstrahlen, die sich aber sofort in einzelne Tropfen zerteilen. Die Kugeln werden, nachdem sie im freien Fall erstarrt und abgekühlt sind, am unteren Ende des röhrenförmigen Schachtes in Wasser aufgefangen. Nach Trocknen des Schrotes werden die Zwillinge, d. s. zusammengewachsene Körner, entfernt, indem man sich etwa die Fähigkeit der kugeligen Körner, auf einer schiefen Ebene abzurollen,

zunutze macht. Der Schrot wird nun in Trommeln mit durchlöchernten Wänden nach Durchmessern sortiert, da stets neben den großen auch kleinere Körner vorhanden sind, und endlich in einer Trommel mit Graphit poliert. Das Verfahren arbeitet schnell und wirtschaftlich. Von Schrot mit kleinerem Durchmesser, sog. Vogeldunst, können etwa in einer Anlage mehrere Tonnen täglich hergestellt werden.

Das Verbleien von Armaturen aus Grauguß, Temperguß, Stahlguß, Rotguß, Bronze, Sondermessing oder Stahl geschieht häufig durch Ausoder Umgießen mit Hartblei. Durch Anwärmen der zu umgießenden Körper auf 100 bis 180° wird eine spannungsfreie Verbindung ermöglicht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind ausführlich beschrieben (49).

Weitere Anwendungen des Kokillengusses, nämlich die Herstellung von Lagerausgüssen und Akkumulatorenplatten sind in besonderen Abschnitten behandelt. Das gleiche gilt für die Erzeugung von Spritzgußteilen und Buchdrucklettern.

In Sandguß werden Teile für säurefeste Verdampfungsgefäße, Ventile, Pumpen, Rührwerke usw. für die chemische Industrie angefertigt. Man verwendet meist Blei mit 2 bis 10% Antimon. Das Gießen eines Verdampfers für Titansulfat im Gesamtgewicht von 16 Tonnen, dessen Einzelteile bis zu 4 Tonnen wogen, wurde eingehend beschrieben (403). Form und Kerne waren in trockenem Sand hergestellt. Die Form war gerade fest genug, um den Druck des spezifisch schweren Metalles auszuhalten, im übrigen wurde zwecks Entfernung der freiwerdenden Gase möglichste Durchlässigkeit angestrebt. Die Gießtemperatur war 340° C. Die Schwindung betrug 1,04%. Auch Gießen in grünen Sand kommt für Blei in Betracht (172).

Auf die gesundheitlichen Gefahren des Bleischmelzens und überhaupt des Arbeitens mit Blei kann im Rahmen dieses Buches nicht näher eingegangen werden. Neben den Schutzmaßnahmen des Werkes spielt hier auch die persönliche Reinlichkeit des Mitarbeiters eine ausschlaggebende Rolle. Einige Schrifttumshinweise sollen gegeben werden (340, 376, 442, 585).

2. Bleiakumulatoren¹.

a) **Allgemeiner Aufbau.** Der wichtigste Bestandteil der Akkumulatoren sind die Platten, die die aktive, positive oder negative, Masse enthalten. Grundsätzlich sind zu unterscheiden die Grobflächenplatten, bei denen die aktive Masse nur durch die Formierung gebildet wird (Verfahren nach Planté) und die übrigen Arten von Platten, die als gemeinsames Merkmal die Verwendung einer Füllmasse besitzen (Verfahren nach Faure).

Man unterscheidet ferner ortsfeste und bewegliche Akkumulatoren. Das Gewicht der Bleisammler spielt bei ortsfesten Anlagen keine aus-

¹ Zusammenfassende Werke z. B. (143, 10, 145).

schlaggebende Rolle, vielmehr steht die Betriebssicherheit und Lebensdauer an erster Stelle. Daher kommen als Positive praktisch nur die Groboberflächenplatten, als Negative die Kastenplatten in Betracht. Soweit bei beweglichen Batterien das Gewicht und der Raumbedarf im Verhältnis zur Kapazität niedrig sein müssen, sind Platten mit Füllmasse angebracht. Ihre Lebensdauer ist allerdings nicht so groß wie die der Groboberflächenplatten, vor allem, wenn sie Erschütterungen ausgesetzt sind.

Die Formierung der Groboberflächenplatten erfolgt anodisch in Schwefelsäure mit Zusätzen, z. B. von Salpetersäure oder Überchlorsäure, die Blei lösen. Blindplatten bilden die Gegenelektrode. Bei geeigneten Arbeitsbedingungen wandelt sich die Bleioberfläche in lockeres und doch festhaftendes Bleisulfat um, das an Ort und Stelle in PbO_2 übergeht und in die Tiefe wächst. Die formierten Platten werden sorgfältig ausgewaschen.

Die übrigen Arten von Akkumulatorenplatten werden mit einer Füllmasse geschmiert. Diese wird in erster Linie aus Bleiglätte und Bleistaub hergestellt, wobei häufig für die Positiven Mennige zugesetzt wird. Der Bleistaub wird in den Akkumulatorenfabriken aus gegossenen Weichbleikugeln in Kugelmöhlen erzeugt. Er besteht zum kleineren Teil aus metallischem Blei, in der Hauptsache aus Oxyden. Für die negative Masse werden sauerstoffärmere, für die positive Masse sauerstoffreichere Mischungen angewandt. Als Bindemittel zur Erzeugung der teigigen Paste dient verdünnte Schwefelsäure. Die Platten werden von Hand mit dem Spatel oder in Maschinen, die die Handarbeit weitgehend nachahmen, geschmiert. Anschließend erfolgt das Trocknen in feuchtheißen Räumen mit Temperaturüberwachung. Als Temperatur wird z. B. 70°C bei 24 Stunden Dauer angegeben. Das Formieren, das im Gegensatz zu den Groboberflächenplatten sich nur in der Masse abspielt, erfolgt in Schwefelsäure von etwa 1,14, in die die positiven und negativen Platten abwechselnd eingehängt werden. Die Behälter sind z. T. mit Blei ausgeschlagene Holzgefäße. Die Zusammensetzung der fertigen positiven Masse entspricht manchmal der Zusammensetzung 90% PbO_2 , 7% PbO , 3% PbSO_4 , die der negativen Masse 95% Pb , 3% PbO , 2% PbSO_4 . Die formierten Platten werden meist gewässert, getrocknet und sind nun fertig zum Versand, bzw. zum Zusammenstellen der Batterien.

Hierzu werden die Polfahnen an die Polbrücke angelötet, d. h. mit ihr verschweißt, oder die Polbrücken werden bei ihrer Herstellung um die Fahnen herumgegossen. Hierbei verschweißen ebenfalls, sauberes Arbeiten vorausgesetzt, die beiden Teile (288). Die Berührung zwischen positiven und negativen Platten wird durch Glasstäbe oder durch Scheider verhindert. Diese bestehen aus Holzbrettchen oder aus porösem säurefesten Kunststoff.

b) **Die Akkumulatorenplatten.** Die Akkumulatorenplatten werden fast ausschließlich durch Gießen hergestellt. Das Gießen bis zu den dünnsten Abmessungen, z. B. in Grobflächenplatten, hat jahrelange Entwicklungsarbeit erfordert.

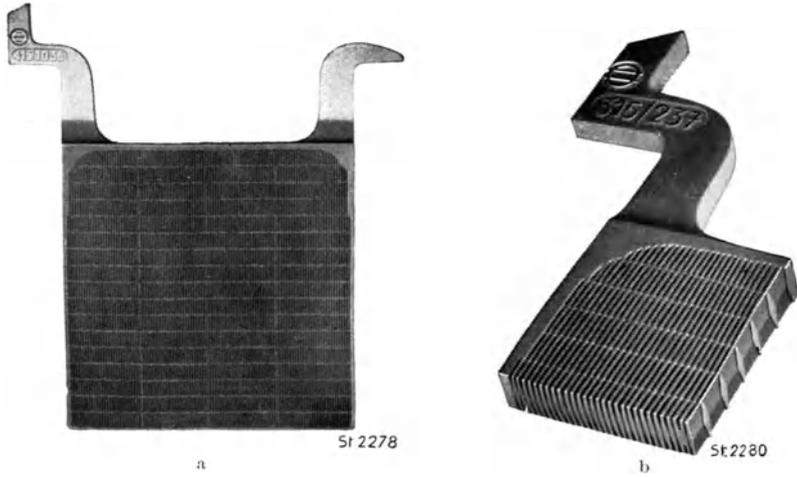


Abb. 209 a und b. Grobflächenplatte der AFA.

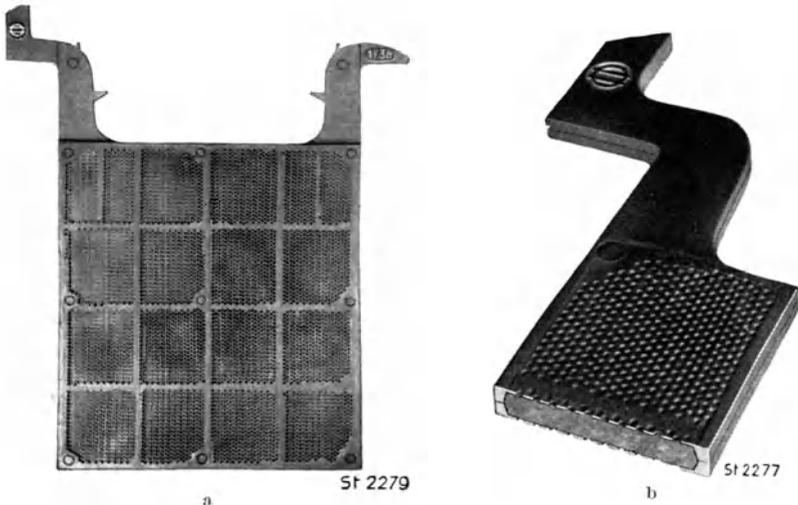


Abb. 210 a und b. Kastenplatte der AFA.

Abb. 209 zeigt eine Grobflächenplatte normaler Bauart in drei verschiedenen Schnitten und in der Gesamtansicht. Die Oberfläche einer derartigen Platte beträgt das 12fache der Fläche der Breitseite. Die Platte trägt oben zwei sog. Fahnen, mit denen sie auf dem Rande des

Zellengefäßes aufliegt. Die Verlängerung der einen Fahne, der sog. Fahnenfortsatz, dient der Stromleitung. Die Gießform aus Messing ist zweiteilig. Der Einguß liegt an der Längsseite der Platten. Kanäle zwischen Vorder- und Hinterrahmen dienen der Luftabführung. Zwecks Vermeidung eines Verbiegens der Platten beim Herausnehmen schieben sich Teile des Hinterkastens nach vorn und wirken als Ausstoßer. Im größten englischen Akkumulatorenwerk wird ein Teil der Groboberflächenplatten aus Bleibandspiralen (sog. Rosetten) zusammengesetzt (404).

Als Negative zu den Groboberflächenplatten werden die Kastenplatten verwandt (Abb. 210). Ein durchlöcherntes Blech aus Weichblei wird in die Form eingelegt und ein großfeldriges Gerippe aus Hartblei

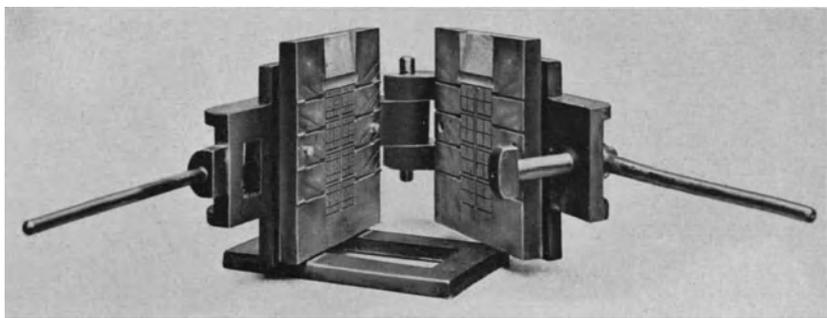


Abb. 211. Gießform für eine kleine Gitterplatte. Holzapfel und Hilgers, Berlin.

zwecks Versteifung herum gegossen. Von zwei derartigen Platten bildet die eine die Loch-, die andere die Stiftplatte. Die Masse wird in die eine Platte so hoch eingebracht, daß die andere leer aufgesetzt werden kann. Die Stifte werden durch die Löcher hindurchgeschoben und das Ganze wird durch Schlag zusammengenietet. Ein Herausfallen der Masse ist bei der Kastenplatte nicht möglich. Man kann daher der Masse chemisch inaktive Stoffe, sog. Treibstoffe, z. B. Bariumsulfat, zusetzen, um dem Sintern der negativen Masse (S. 192) entgegenzuwirken. Dadurch wird die notwendige Lebensdauer in ortsfesten Anlagen erreicht.

Gitterplatten enthalten, in einem rechteckigen Rahmen eingeschlossen, zwei Systeme von sich kreuzenden Gitterstäben, die entweder Geradzellen, parallel zu den Kanten der Platte, oder Diagonalzellen bilden. Die Gitterstäbe erstrecken sich von der oberen bzw. unteren breiten Endfläche der geschmierten Platte aus nur bis in die Mitte, nicht durch die ganze Dicke der Platte hindurch. In einem System paralleler Gitterstäbe sind die benachbarten Stäbe abwechselnd in der Höhe gegeneinander versetzt. Durch diese Anordnung wird bewirkt, daß die gesamte Masse einer Platte in sich zusammenhängt. An der Gießform (Abb. 211) sind besonders die Luftlöcher in den einzelnen Feldern bemerkenswert, die durch feinste Rinnen mit den Kanälen für das Blei in Verbindung stehen.

Bei den Rahmen- oder Masseplatten ist das Gewicht des Bleigitters auf ein Minimum verringert. Das Bleigitter bildet nur den Rahmen und wenige Querstege. Die Masse wird durch besondere Zusätze fast steinhart gemacht. Sie wird durch ein U-förmiges Profil des Rahmens am Herausfallen gehindert.

Ein Gegenstück gewissermaßen im Aufbau zu den negativen Kastenplatten bilden die positiven Röhren- oder Panzerplatten. Die aktive Masse ist in durchbrochenen Röhren aus Hartgummi eingeschlossen.

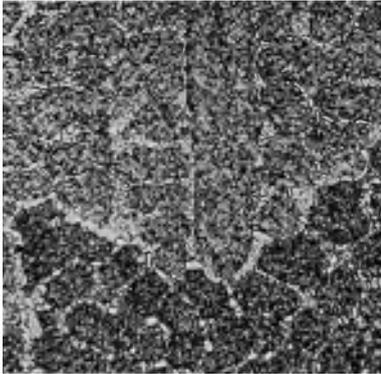


Abb. 212. 6% Sb. Guß. Tannenbaumkristalle von Blei mit feinem Segregat von Antimon. Eutektikum Blei-Antimon in den Restfeldern. 1200:1.

Die Achse der Röhre wird von einem Hartbleidraht gebildet, der der Stromleitung dient.

Als Werkstoff für Grobflächenplatten wird Weichblei, für Gitterplatten meist Hartblei mit 5 bis 13% Sb verwandt. Die Gießbarkeit und Härte von Hartblei nimmt mit steigendem Antimongehalt bis zur eutektischen Zusammensetzung zu (Abb. 13, 206). Daher sind für den Guß stärkerer Querschnitte, z. B. von Polbrücken oder von Rahmenplatten, Legierungen mit 5 bis 6% Sb, dagegen für Starterbatterien solche mit 8 bis 9% Sb üblich. Legierungen mit höheren Antimon-

gehalten, wie sie z. B. in den Vereinigten Staaten angewandt werden, haben den Nachteil starker Selbstentladung der daraus hergestellten Batterien. Das Gefüge einer Akkumulatorenlegierung ist in Abb. 212 dargestellt. Die Blei-Antimon-Legierungen werden in besonderen Öfen bei höheren Temperaturen unter Holzkohle hergestellt. Die Schmelzbäder, aus denen vergossen wird, werden dagegen im allgemeinen nicht abgedeckt.

Es wird fallend vergossen, entweder von Hand mittels Schöpfkellen oder in Gießmaschinen, die das Blei mittels eines in der Schmelze eingebauten Flügelrades hochheben. Die Formen werden angerußt, wobei die Rußschicht eine große Zahl von Schmelzen aushält, oder vor dem jedesmaligen Gießen mit Bärlappsamen oder Talkum eingepudert. Die Kokillentemperatur beträgt rund 200 bis 220°. Sie stellt sich entweder im Verlauf des Gießens von selbst ein, wobei die zuerst in die kalte Kokille vergossenen Platten Ausschluß sind, oder wird durch Anheizen erreicht. Je nach dem Wärmehalt des Bleies und der Form sowie der Arbeitsgeschwindigkeit wird die Formtemperatur grundsätzlich durch Kühlung mit Luft oder Wasser oder durch Heizen auf gleicher Höhe gehalten. Der Einguß, der ebenso wie der Ausschluß wieder mit ein-

geschmolzen wird, muß so hoch sein, daß das flüssige Blei in der Form sich unter einem gewissen Druck befindet. Lunker können sich vor allem an den größeren Querschnitten des Rahmens bilden. Sie sind oft schon äußerlich an einer weißlichen Farbe der Oberfläche zu erkennen.

Die mechanischen und Gießeigenschaften von Hartblei und Blei-Kalzium wurden in Hinblick auf die Verwendung für Akkumulatoren in einer eingehenden, vergleichenden Untersuchung behandelt (211). Die Ergebnisse, soweit sie das Erschmelzen von Blei-Kalzium-Legierungen und die Frage der Verkrätzung betreffen, sind an anderer Stelle behandelt (S. 181). Als Maßstab der Gießbarkeit wurde das Auslaufen in eine Form mit Stäben von 3,5 mm Durchmesser gewählt. Die Gießtemperatur wurde von 350 bis 650°, die Kokillentemperatur von 20 bis 200° verändert. Die Blei-Kalzium-Legierungen ergaben die gleiche Gießbarkeit wie Blei mit 5,5% Sb. Versuche mit einer Spiralkokille zeigten, daß das Formfüllungsvermögen bei Blei bis zu 0,1% Ca kaum gegenüber dem von Weichblei erniedrigt ist. Bei größeren Kalziumgehalten ist das Formfüllungsvermögen nur für stärkere Überhitzung über dem oberen Schmelzpunkt gegen Weichblei verringert, da es, wohl infolge der Bildung von Oxydhäuten, nicht so stark mit der Gießtemperatur ansteigt wie bei diesem. Eine Legierung mit 6% Sb hat bei einer Überhitzungstemperatur von 50° bedeutend geringeres Formfüllungsvermögen als Weichblei, bei der praktisch angewandten Gießtemperatur von 450° ist die Unterlegenheit nur noch gering (S. 183).

Die Härte von Akkumulatorenplatten muß, wenn vergleichbare Werte erhalten werden sollen, nach einer bestimmten Lagerzeit gemessen werden, da mit Aushärtung zu rechnen ist. Diese ist aber geringfügig, verglichen etwa mit der von wärmebehandeltem Hartblei mit 2 bis 3% Sb (S. 22 und 141) oder gegossenem Blei-Kalzium (S. 35). Da die Gitter somit bereits beim Herausnehmen aus der Form nahezu ihre endgültige Festigkeit besitzen, ist die Gefahr des Verbiegens gering. Immerhin scheint sich auch die Aushärtung der Blei-Antimon-Legierungen der Akkumulatorenplatten praktisch auszuwirken. Sie führt vielleicht zu einer gewissen Versprödung nach sehr langem Lagern, wodurch Rahmenbrüche auftreten können. Arsenbeimengungen könnten hierbei eine Rolle spielen (S. 23). Nach praktischen Erfahrungen¹ neigen vor allem Legierungen mit etwa 3% Sb zu Brüchen. Dies kann durch das erwähnte Aushärtungsmaximum bei dieser Konzentration erklärt werden. Rahmenbrüche können aber auch durch zu schnelles Herausnehmen der Gitter aus der Form entstehen. Abb. 213 enthält die Härte von Akkumulatorgittern aus Blei-Antimon und aus Blei-Kalzium in einer Häufigkeitsdarstellung (211). Die unterschiedlichen Werte innerhalb einer Legierungsgattung hängen mit der mengenmäßigen Zusammensetzung, mit der Gieß- und Kokillentemperatur und

¹ Mündliche Mitteilung der Firma Holzapfel und Hilgers, Berlin.

der dadurch bedingten verschiedenen Korngröße und Abkühlungsgeschwindigkeit zusammen. Da die Wirkung dieser Einflüsse bei dem schwach aushärtenden Hartblei kaum ausreicht, um die tatsächlichen Härteunterschiede zu erklären, müssen hier auch noch etwaige Beimengungen mitwirken (S. 23).

e) **Besondere Erscheinungen und Fehler.** Beim Entladen von Akkumulatorenplatten treten erhebliche Volumenänderungen der aktiven Masse ein. Die der Negativen schwillt um 164%, entsprechend dem

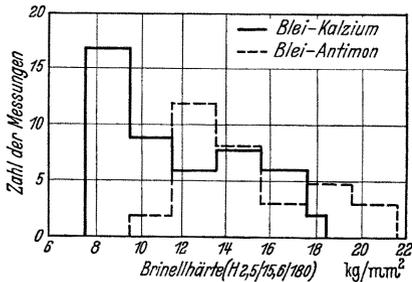


Abb. 213. Härte von Akkumulatorenplatten aus Blei-Antimon und Blei-Kalzium. Nach v. Göler.

Übergang von Blei in Bleisulfat, die der Positiven um 82%, gemäß der Umwandlung von PbO_2 in Bleisulfat, an. Die Konzentration der Säure in den Poren der Masse, der sog. inneren Säure, nimmt hierbei ab; da sich außerdem die Masse mit einer Schicht von Bleisulfat überziehen, unterbleibt ihre vollständige Umsetzung und Ausnützung. Diese kann bei schwachen Entladungen während längerer Zeiträume weiter getrieben

werden, da innere und äußere Säure während der Ruhepausen ihre Konzentration ausgleichen können.

Die Volumenänderungen beim Laden und Entladen bewirken eine erhebliche mechanische Beanspruchung des Gitters und vor allem der Masse selbst. Erfahrungsgemäß machen sich die Wirkungen bei den Positiven stärker bemerkbar als bei den Negativen, sodaß die Positiven durch Herausfallen der Masse, als normaler Todesursache, zugrunde gehen. Die negativen Platten neigen mit der Zeit zum Schrumpfen, da sich einerseits Bleiteilchen durch Sintern zu größeren Kristallen vereinigen und andererseits bei häufigem Stehen der Batterien im entladenen Zustand als Folge der Selbstentladung gröberes Bleisulfat gebildet wird, das beim Laden nicht mehr vollständig reduziert wird. Die Lebensdauer von geschmierten Platten ist somit geringer als die von Großoberflächen- und Kastenplatten. Man rechnet bei den Großoberflächenplatten mit einer Lebensdauer von 12 Jahren, bei den letzteren mit einer 2- bis 3mal längeren.

Die Selbstentladung kommt durch Bildung von Kurzschlußelementen in den Positiven und Negativen zustande. Das Kurzschlußelement in den Positiven wird durch das Bleigerüst und das PbO_2 der Masse, das metallische Leitfähigkeit besitzt, gebildet, stellt also sozusagen einen Akkumulator im kleinen dar. Der Strom entsteht durch die gleiche Umsetzung: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, wie bei der normalen Entladung. Die Korrosion des Bleigerüstes der Positiven hat

hierin eine ihrer Ursachen. Der Vorgang ist um so wirksamer je größer die Berührungsfläche zwischen Masse und Gitter ist. Diese Berührungsfläche ist am kleinsten bei Rahmen-, am größten bei Großoberflächenplatten.

Das Kurzschlußelement der Negativen wird durch das Blei der Masse einerseits und durch die Einschlüsse von Antimon und sonstigen gegenüber Blei elektropositiven Metallen in der Masse andererseits gebildet. Hierbei wird Blei unter Wasserstoffentwicklung in Bleisulfat übergeführt, wobei der Wasserstoff am elektropositiven Metall oder an Einschlüssen mit geringer Wasserstoffüberspannung entweicht (S. 146). Der Vorgang wird beschleunigt, wenn der Wasserstoff durch Luftzutritt oxydiert wird (592). Die erwähnten Einschlüsse im Bleischwamm werden im Hinblick auf die Wasserstoffentwicklung als Nachkochmetalle bezeichnet. Soweit sie von Verunreinigungen der Säure, z. B. Kupfersulfat, herrühren, sind sie zu vermeiden. Dagegen kann die Bildung von Antimoneinschlüssen in der negativen Masse geschmierter Platten nicht verhindert werden, da Antimon aus den Positiven anodisch herausgelöst wird und sich in den Negativen niederschlägt (126). Eine Beschleunigung der Selbstentladung auf das Doppelte bewirkten folgende Anteile von Elementen auf eine Million Teile Säure (612, vgl. 201): 0,3 von Platin, 10 von Antimon, 15 von Arsen, 30 von Wolfram, 150 von Kupfer, 200 von Silber, 1000 von Zinn, 1000 von Wismut. Die Selbstentladung wurde mittels Wägung der Platten verfolgt (611). Besonders schädlich in Hinblick auf die Selbstentladung ist ein Eisengehalt der Säure. Die Wirkung kommt in anderer Weise als eben dargestellt zustande, indem die Eisenionen abwechselnd an den Positiven oxydiert und an den Negativen reduziert werden.

Die Selbstentladung bewirkt einen Kapazitätsverlust von rund 25% im Monat (261)¹ und birgt außerdem die Gefahr in sich, daß die Platten beim Stehen im ungeladenen Zustand sulfatisieren und allmählich verdorben werden. Es sind daher gerade in den letzten Jahren Versuche unternommen worden, die Selbstentladung durch Verwendung von Bleilegierungen mit elektronegativen Bestandteilen zu verringern. Aussichtsreich erschienen vor allem die Legierungen mit Kalzium, nachdem in amerikanischen Arbeiten gezeigt worden war, daß die Selbstentladung hier nur ein Fünftel der von Hartbleigittern ausmacht und die Härte genügend hoch ist. Die Platten wurden wärmebehandelt (261). Die praktischen Erfahrungen scheinen jedoch nicht voll befriedigt zu haben, da vielfach Verkrümmungen der Platten im Dauerbetrieb eintraten (vgl. 288). Eine Untersuchung der Kriechfestigkeit solcher Legierungen im Gußzustand zeigte in der Tat schlechtere Werte als bei gegossenem Hartblei mit 6% Sb (Abb. 214) (268). Auch die Härte erreichte nicht ganz den hier

¹ Dieser Wert ist nach freundlicher Mitteilung von Prof. Dr. Baars zu hoch gegriffen.

üblichen Wert. Es sind nun weitere Zusätze, z. B. von Barium (52) oder von einigen Hundertstel Prozent Mg + Zehntel Prozent Sn zu Bleikalzium empfohlen worden (13).

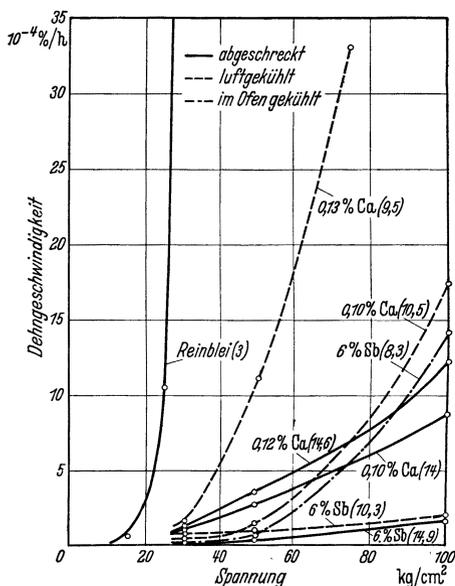


Abb. 214. Kriechfestigkeit gegossener Akkumulatorenlegierungen. Härtewerte in Klammern.

Magnesium steigert die Härte beträchtlich und soll den Abbrand beim Schmelzen beseitigen, Zinn soll die durch Magnesium gegebene Gefahr der interkristallinen Korrosion bannen. Die angegebenen Festigkeitswerte erscheinen sehr günstig, vor allem ist die Kriechfestigkeit recht hoch, sogar höher als bei einer Legierung mit 6% Sb. Man könnte daher vermuten, daß die Messungen an gekneteten oder wärmebehandelten Legierungen durchgeführt wurden und keine Beurteilung der gegossenen Legierungen zulassen. Bei gegossenem Hartblei mit 6% Sb wurden nämlich von der Bleiforschungsstelle (Abb. 214) weit geringere Kriechgeschwindigkeiten gemessen als dort angegeben.

Als Nachteil von Hartbleigittern wurde auch die Möglichkeit der Bildung von giftigem Antimonwasserstoff an den Negativen angeführt

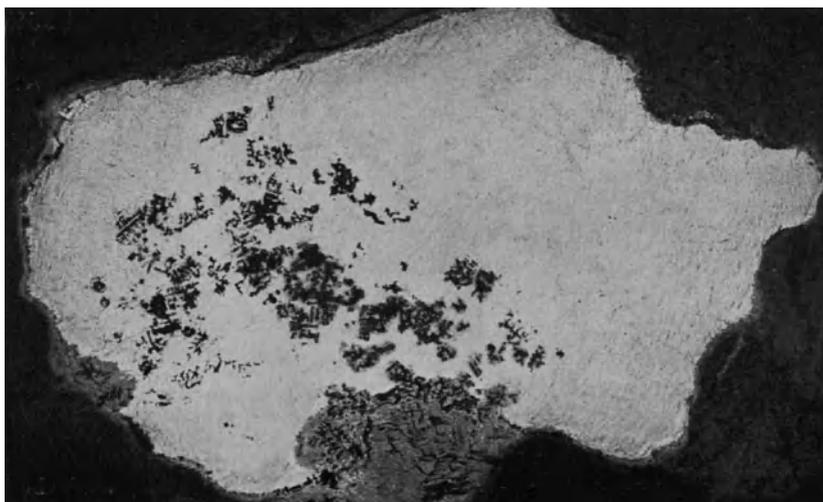


Abb. 215. Querschnitt eines korrodierten Gitterstäbchens einer positiven Akkumulatorenplatte. Etwa 40 : 1.

(592). Eine praktische Auswirkung dieser Möglichkeit ist nicht bekannt geworden.

Wie bei der Besprechung der Selbstentladung gezeigt wurde, ist diese zum Teil mit einer Korrosion des Gitters der Positiven verbunden. Die anodische Korrosion wurde metallographisch und spektroskopisch untersucht (83). Es zeigte sich, daß sie bei Hartblei bevorzugt längs des Eutektikums vordringt. Hierbei wird zunächst das Blei in Bleisulfat, bzw. beim Laden in PbO_2 , umgewandelt, während das Antimon unverändert liegen bleibt. Später wandeln sich auch die Antimoneinschlüsse in ein Korrosionsprodukt um, das als Pseudomorphose noch die eutektische Struktur erkennen läßt. Die spektrographische Prüfung von gleich behandelten Positiven, die teils wenig, teils stark angegriffen waren, zeigte in den letzten vielleicht einen Einfluß von

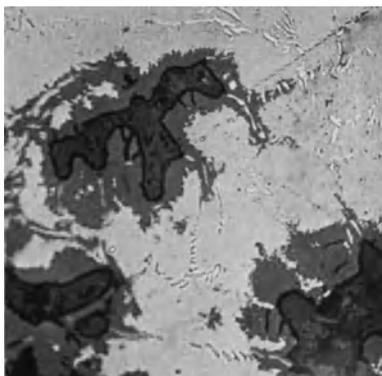


Abb. 216. Ausschnitt aus voriger Abbildung. Korrosion entlang Eutektikum fortschreitend. Eutektisches Antimon in hellgrauem Korrosionsprodukt erhalten, in dunkelgrauem verschwunden. 500:1.

Wismut an. Die Korrosion einer positiven Großoberflächenplatte (Abb. 217) bevorzugte bei ihrem Vordringen die Korngrenzen, ohne daß es dabei etwa zu einer Unterhöhnung des Plattengefüges kam. Höhlenbildung war dagegen bei Blei-Kalzium ziemlich ausgeprägt. Die anodische Korrosion der Positiven erfolgt nicht nur durch die Selbstentladung, sondern auch durch die Ladung. Sie tritt hier vor allem ein, wenn lösende Zusätze, wie sie z. B. beim Formieren der Großoberflächenplatten verwandt werden, z. B. von Salpetersäure, Essigsäure (aus Holzscheidern), Überchlorsäure als Verunreinigung in die Schwefelsäure gelangen. Die anodische Korrosion macht sich vor allem bei Platten, deren Gitter gegenüber der Masse dünn gehalten ist (vgl. 119), bemerkbar. Als weitere schädliche Verunreinigung der Akkumulatorensäure sei noch die Salzsäure genannt.

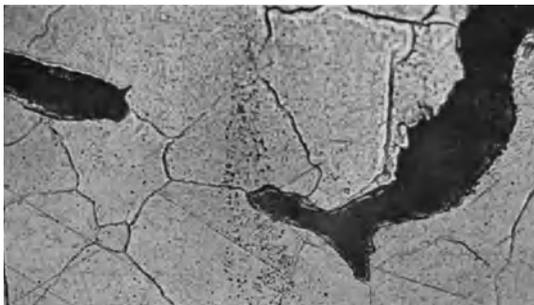


Abb. 217. Korrosion einer Großoberflächenplatte. Zwischenkristalliner Angriff angedeutet. Nach Bückle und Hanemann. 500:1.

Auf eine amerikanische Untersuchung der Korrosion von Sammlerplatten sei hingewiesen (264).

Für die Reinheit der Akkumulatorensäure und der Stoffe für Akkumulatorplatten bestehen nach dem Gesagten strenge Vorschriften. Das Antimonmetall wird in einem Reinheitsgrad von etwa 99,5% verwandt. Bei Weichblei für Grobflächenplatten wird meist auf Wismutfreiheit Wert gelegt. Zum Nachfüllen der Säure soll destilliertes Wasser genommen werden. Ob die Forderung der Wismutfreiheit auch für Gitterplatten berechtigt ist, erscheint zweifelhaft, nachdem der Einfluß von Wismut auf die Selbstentladung offenbar hinter dem von Antimon zurückbleibt und in Amerika günstige Erfahrungen mit wismuthaltigen Bleisorten gemacht wurden (363). Der Wismutgehalt der Bleioxyde darf dort 0,05% betragen, anderwärts weniger (145).

3. Spritzguß.

Buchdrucklettern werden fast ausschließlich nach dem Spritzgußverfahren hergestellt (S. 197). Die sonstige Bedeutung von Bleispritzguß ist gering, obwohl das Verfahren zuerst an Bleilegierungen entwickelt wurde. Bleispritzguß kommt z. B. für Teile von Meßgeräten oder Zählern in Betracht, wo geringe Festigkeit, aber hohe Genauigkeit verlangt wird. Hier eignet sich vor allem der Vakuum-Gießautomat¹. Die Blei-Spritzguß-Legierungen sind durch DIN 1741 vom September 1936 genormt. Danach sind folgende Zusammensetzungen vorgesehen:

Zahlentafel 20. Zusammensetzung genormter Spritzgußlegierungen.

Benennung	Kurzzeichen	Zusammensetzung in %				Zulässige Beimengungen in % Fe + Cd + As
		Pb	Sn	Sb	Cu	
Blei-Spritzguß-Legierung 97	Sg Pb 97	96—98	—	2—4	—	unter 1,5
Desgl. . . . 87	Sg Pb 87	86—88	—	12—14	—	„
„ . . . 85	Sg Pb 85	84—86	4—6	9—11	—	„
„ . . . 59	Sg Pb 59	58—60	24—26	12—14	2,5—3,5	„
„ . . . 46	Sg Pb 46	45—47	39—41	11—13	1,5—2,5	„

Die beiden ersten Legierungen sind binäre Blei-Antimon-Legierungen (S. 15). Die Legierung Sg Pb 85 entspricht in ihrer Zusammensetzung ungefähr der von Lettenmetallen. Die zinnreicheren Legierungen liegen im Primärkristallisationsfeld von SbSn. Sie sind im übrigen im Rahmen dieses Buches von geringerem Interesse. In den amerikanischen Normen sind Höchstgehalte für Arsen, Zink (0,01%), Aluminium (0,01%), z. T. Eisen und Kupfer, festgesetzt (12).

Die deutschen Normen enthalten auch Festigkeitswerte und Angaben gießereitechnischer Art sowie über die Herstellung von Probestäben.

¹ Druckschrift der Loewe-Fabriken Berlin.

Bezüglich der Gießmaschinen und der Spritzgußtechnik im allgemeinen sei auf das Buch von Frommer (189) und auf (23) hingewiesen.

4. Bleilegierungen im graphischen Gewerbe.

a) **Arbeitsverfahren im allgemeinen.** Bis vor einem Jahrhundert wurden die Lettern ausschließlich von Hand gegossen und zu einem Satz zusammengestellt. Das Gießen einzelner Buchdrucktypen für Handsatz wird auch heute noch als sog. Kompletต์guß in den Schriftgießereien oder in Hausgießereien von Druckereien durchgeführt. Es erfolgt in Schriftgießmaschinen, d. s. Einzelbuchstaben-Gießmaschinen¹, die von einer vorgelegten Matrize eine Serie von Abgüssen herstellen. Die Arbeitsgeschwindigkeit richtet sich nach der Größe der Buchstaben und beträgt bis zu 200 Abgüssen in der Minute. Genaueste Maßhaltigkeit wird gefordert.

Ein großer Teil des Letternmetalles wird in den Druckereien selbst auf Setzmaschinen zu einem Schriftbild verarbeitet. Das Setzen und Gießen ist hierbei vereinigt. Folgende Verfahren werden unterschieden:

Zeilen-Setz- und -Gießmaschine (z. B. Linotype, Intertype, Typograph). Die Matrizen aus Messing befinden sich in einem Magazin. Sie werden durch Tastendruck zu einer Zeile zusammengefügt. Hiervon wird unmittelbar ein Abguß angefertigt, wobei das flüssige Metall unter Druck in die Form gespritzt wird.

Einzelbuchstaben-Setz- und Gießmaschine (Monotype). Taster und Gießmaschine sind getrennt. Mit dem Taster werden zunächst Löcher in einen Papierstreifen gestanzt, deren Stellung einer bestimmten Reihenfolge von Buchstaben entspricht. Der Papierstreifen wird in die Gießmaschine eingesetzt. Die Löcher lassen Druckluft hindurchtreten, wodurch die Bewegung des Matrizenrahmens in zwei zueinander senkrechten Richtungen gesteuert wird. Die Matrizen gelangen hierbei einzeln vor den Gießmund. Die gegossenen Buchstaben werden in der Maschine zu Zeilen und diese zu Kolumnen zusammengestellt.

Sollen, wie etwa beim Druck von Zeitungen, Zeitschriften, Formularen usw. sehr viele Abdrücke in kurzer Zeit angefertigt werden, so ist die Stereotypie am Platze. Der Originalsatz mitsamt den darin enthaltenen Klischees wird unter einer Presse bei mäßiger Wärme in eine besonders präparierte Papiermasse abgeformt (Prägemater). Die Mater bildet die eine Seite einer Gießform. In diese werden Druckplatten, die dem Original entsprechen, sog. Flachstereos, gegossen. Für den Rotationsdruck werden an Stelle der Flachstereos Rundstereos hergestellt. Hierbei wird die Mater gebogen und in einen Sektor einer zylindrischen Form eingelegt.

Auch die Galvanoplastik muß in diesem Zusammenhang behandelt werden. Galvanos werden zum Abdruck von Bildern und bei hohen

¹ Küstermann & Co., Berlin.

Anforderungen an die Qualität des Druckes, z. B. für illustrierte Zeitschriften, Werbeschriften, Wertpapiere u. ä., an Stelle der Stereos bzw. des Originalsatzes verwandt. Das Original, z. B. ein Schriftsatz, Holzschnitt, eine Autotypie oder Strichätzung wird in Wachs, Zelluloid oder nach dem Verfahren von Albert-Fischer in Blei geprägt. Die Bleioberfläche wird vor der Prägung mit einer Graphitschicht präpariert. Kupfer und manchmal darüber noch Nickel werden als dünne Schicht galvanisch niedergeschlagen. Das fertige Galvano entsteht, indem der Kupferniederschlag von der Bleimater abgezogen, auf der Rückseite verzinkt und mit Hintergießmetall verstärkt wird.

b) Zusammensetzung, Aufbau und Festigkeitseigenschaften der Legierungen. Die Schriftmetalle sind fast ausschließlich Blei-Antimon-Zinn-Legierungen. Für ihre Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften werden im in- und ausländischen Schrifttum folgende Angaben gemacht (625, 440):

Zahlentafel 21. Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften (diese nach 440) von Legierungen für das graphische Gewerbe.

	Sb	Sn	Quetsch- grenze σ_d 0,05 %	σ_d 50 %	Zugfest- keit σ_{zB}	δ	$H_{10/500} \dots$																																																																								
	%	%	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	%	kg/mm ²																																																																								
Linotype	10	2,5—3	4,09	21,80	7,22	2,1	24,5																																																																								
	12	3						Monotype	15	3	5,18	21,02	7,75	0,7	26,5	15	8	5,06	21,38	7,98	29,9	15	3	4,725	20,80	6,08	0,7	24,3	Stereotype	15	8	5,52	22,07	7,75	0,7	30,5	19	9	5,68	21,04	7,18	31,2	15	10	5,62	22,40	7,91	31,4	15	3	4,725	20,80	6,08	0,7	24,3	Hintergießmetall	3	1						3	3						Schriftguß	24	14						28
Monotype	15	3	5,18	21,02	7,75	0,7	26,5																																																																								
	15	8	5,06	21,38	7,98		29,9																																																																								
	15	3	4,725	20,80	6,08		0,7	24,3																																																																							
Stereotype	15	8	5,52	22,07	7,75	0,7	30,5																																																																								
	19	9	5,68	21,04	7,18		31,2																																																																								
	15	10	5,62	22,40	7,91		31,4																																																																								
	15	3	4,725	20,80	6,08		0,7	24,3																																																																							
Hintergießmetall	3	1																																																																													
	3	3																																																																													
Schriftguß	24	14																																																																													
	28	5																																																																													

Als „Füllstoff“ oder „Ausschluß“ für die Zwischenräume zwischen Buchstaben, Wörtern und Zeilen in der Druckform sind endlich in Deutschland Legierungen mit 16% Sb und 1% Sn bzw. 12% Sb und 2% Sn, Rest Blei üblich (625). Für einen Überblick über die Festigkeitseigenschaften des gesamten in Betracht kommenden Gebietes der Zusammensetzungen sei neben Zahlentafel 21 auf die Härteschaubilder der Abb. 118 und 119 verwiesen. Das wesentliche Merkmal dieser Schaubilder war die Tatsache, daß die Härte im Gebiet kleiner Antimongehalte vor allem durch Steigerung dieses Gehaltes erhöht wird, dagegen bei höheren Antimongehalten, etwa von 10 bis 15% ab, vor allem durch eine Zunahme des Zinngehaltes.

Der Aufbau der verschiedenen Legierungen kann an gegossenen Lettern wegen ihrer Feinkörnigkeit schwer studiert werden. Man wird hierzu besser nicht zu schnell gekühlte Legierungen verwenden, wie dies bei der Darstellung des Dreistoffsystems Blei-Antimon-Zinn (S. 77) geschehen ist. An Hand der dort wiedergegebenen Gefügebilder läßt sich auch der Aufbau der Schriftmetalle leicht verstehen.

Die in der Zahlentafel 21 angegebenen Hintergießmetalle liegen im Primärkristallisationsgebiet von Blei. Ihr Aufbau ist daher ähnlich dem in Abb. 112 dargestellten, wenngleich das Mengenverhältnis der Bestandteile ein anderes ist. Die geringe Härte der Legierungen stört nicht, da die abzudruckende Oberfläche aus Kupfer oder Nickel besteht.

Die Linotype-Legierungen liegen in der Nähe des ternären Eutektikums, das in Abb. 113 dargestellt wurde. Sie zeichnen sich daher durch einen besonders niedrigen Schmelzpunkt und gute Gießbarkeit als Folge eines geringen Erstarrungsintervalles aus (S. 183 und Abb. 218). Es soll bemerkt werden, daß bei der eutektischen Legierung auch niemals Seigerungen auftreten können. Dieser Tatsache dürfte aber keine besondere Bedeutung zukommen, da die Erstarrung sich in sehr kurzer Zeit abspielt. Zeilen mit großem Querschnitt werden zu diesem Zweck und vor allem der Metallersparnis halber als sog. Sparguß ausgeführt, d. h. der das Schriftbild tragende Zeilenkörper ist nicht massiv, sondern durch Rippen unterteilt.

Von den in der Zahlentafel 21 angegebenen Legierungen für Monotypie und Stereotypie liegen die mit Zinngehalten bis 5 oder 6% im Primärkristallisationsgebiet von Antimon. Ihr Aufbau entspricht daher ungefähr dem in Abb. 114 dargestellten, wenn man von den Einzelheiten des Erstarrungsverlaufes absieht. Die Legierungen mit höheren Zinngehalten liegen dagegen im Primärkristallisationsgebiet von SbSn (Abb. 116). Die Monotype- und Stereotypelegierungen sind etwas höher legiert und daher härter als die Linotypelegierungen. Der Grund dürfte bei den Monotypelegierungen darin liegen, daß die mechanische Beanspruchung, vor allem durch das Prägen von Matern, bei Einzeltypen stärker ist als bei ganzen Zeilen. Für die Stereos ist andererseits die Beanspruchung auf Druck und auf Verschleiß mit Rücksicht auf die hohe Auflage von Zeitungen u. ä. besonders groß. Sie müssen ferner, soweit es sich um flache Zwischenstereos handelt, die Bleiprägung bei der Galvanoherstellung aushalten. Bei den Stereotypenlegierungen wird auch manchmal von der festigkeitssteigernden und seigerungsvermindernden Wirkung eines kleinen Kupferzusatzes, ähnlich wie bei Lagermetallen, Gebrauch gemacht (31). In Legierungen für Setzmaschinen ist eine solche Beimengung — vor allem wegen der Schmelzpunktserhöhung — unerwünscht.

Für den Schriftguß sind die Legierungen mit der größten Härte bestimmt, da die Typen nach dem Setzen nicht eingeschmolzen, sondern abgelegt und immer wieder verwandt werden. Die in Deutschland übliche

Legierung mit etwa 28% Sb und 5% Sn liegt im Primärkristallisationsfeld von Antimon. Ihr Aufbau entspricht dem in Abb. 114 dargestellten.

Bei Härtemessungen von Letternmetallen muß auch mit einer kleinen Aushärtung gerechnet werden, die sich im wesentlichen in den beiden ersten Tagen nach dem Guß abspielt. So stieg die Härte eines Stereotypenmetalles mit 13,1% Sb und 4,4% Sn in diesem Zeitraum von 29,1 auf 30,1 Brinelleinheiten (535). Die Aushärtung ist verhältnismäßig stärker bei Legierungen mit niedrigeren Antimon- und Zinngehalten, z. B. bei Hintergießmetall. Für dieses ist eine Wärmebehandlung, bestehend in $\frac{1}{4}$ stündigem Anlassen auf 235° und Abschrecken in Wasser vorgeschlagen worden. Während die Härte auf der Rückseite einer gegossenen Platte in zwei Tagen von 15,9 auf 18,2 Brinelleinheiten anstieg, wurde nach Wärmebehandlung in der gleichen Zeit ein Wert von rund 25,9 Brinelleinheiten erreicht. Die Zusammensetzung war 3,1% Sb und 2,7% Sn. Ein mögliches Wiederabsinken der Härte nach langem Lagern (S. 143) wurde nicht geprüft (535).

Es wurde auch die Auffassung vertreten, daß nicht die Brinellhärte des Letternmetalles, sondern die Mikrohärtigkeit der harten Einschlüsse maßgebend für seine Verschleißfestigkeit sei (103). Während die besten englischen Zeitungen mit primärem SbSn gedruckt werden (vgl. Zahlentafel 21), geschieht dies anderwärts¹ mit primärem Antimon, was keinen solch guten Druck geben soll. Da die Mikrohärtigkeit von Antimon und SbSn sich als nahezu gleich herausgestellt hat (S. 209), kann die vertretene Anschauung kaum zu Recht bestehen.

Druckversuche mit Feinmessungen wurden an Schriftmetall mit Rücksicht auf seine Beanspruchung beim Prägen von Matern durchgeführt (444). Hierbei sollen Drücke bis zu 100 bis 200 kg/cm² auftreten, während der Druck in der Schnellpresse auf nur 20 kg/cm² geschätzt wird. Druck-Stauchungsdiagramme zeigten, daß bei Schriftmetall keine Elastizitätsgrenze vorhanden ist, sodaß schon bei niedrigen Belastungen bleibende Verformung erfolgt. Da das Verhalten in der Wärme noch ungünstiger ist, muß für Lettern, die in der Wärme abgeformt werden, möglichst hohe Festigkeit verlangt werden. Wenn diese Voraussetzung nicht gegeben ist, kommt nur die Herstellung von sog. Handschlagmatern mittels Aufschlagens von Bürsten in Betracht.

c) Gießeigenschaften. Die Gießbarkeit der Letternmetalle ergibt sich aus dem in Abb. 218 dargestellten Schaubild. Ein Sattel guter Gießbarkeit verläuft vom binären Eutektikum Blei-Antimon aus zu höheren Zinngehalten, um dort allmählich zu verflachen (103). Das absolute Maximum fällt nicht genau, aber doch ungefähr mit dem ternären Eutektikum zusammen. Die beste Gießbarkeit ist somit bei Linotypelegierungen vorhanden (S. 198).

¹ Dies trifft übrigens nur teilweise zu, da auch in Deutschland Stereos mit 18% Sb und 9% Sn hergestellt werden.

Die genaue Wiedergabe auch von feinen Einzelheiten der Matrizen wurde vielfach auf eine angebliche Ausdehnung der Legierungen bei der Erstarrung zurückgeführt. Daß dem nicht so ist, zeigen die Messungen der Volumenänderung bei der Erstarrung. Die Kontraktion wurde bei Linotype, Monotype, Stereotype zu 2,04 bis 2,06%, bei Hintergießmetall mit 4% Sb und 4% Sn zu 2,61% bestimmt (417). Dazu sei noch bemerkt, daß die linearen Änderungen beim Erstarren den dritten Teil der Volumenänderungen ausmachen. Die Erstarrungsschrumpfung ist von der Schwindung zu unterscheiden, d. i. die Zusammenziehung nach erfolgter Erstarrung nach erfolgter Erstarrung auf Raumtemperatur. Die angegebenen Werte der Volumenänderung beim Erstarren sind verhältnismäßig niedrig. Sie wirken sich in der Entstehung von kleinen Hohlräumen bei der Erstarrung aus. Die Lunker sind nur von Nachteil, wenn sie unmittelbar hinter die Schriftoberfläche zu liegen kommen.

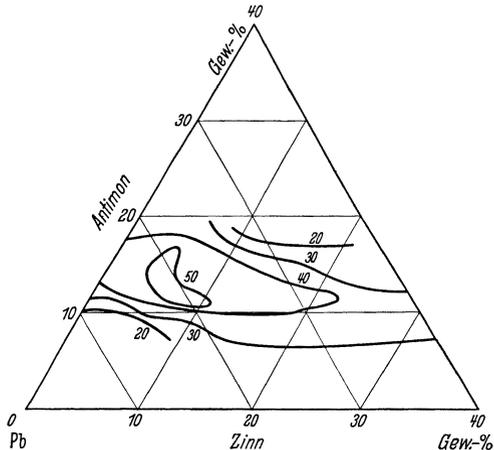


Abb. 218. Gießbarkeit von Blei-Antimon-Zinn-Legierungen in einem willkürlichen Maßstab. Nach Cartland.

Die Gießtemperatur der Letternmetalle ergibt sich aus den der Abb. 110 zu entnehmenden Liquidustemperaturen. Diese werden in dem vor allem in Frage kommenden Gebiet durch Erhöhung des Antimongehaltes emporgeschraubt, dagegen durch Erhöhung des Zinnanteiles erniedrigt oder wenig beeinflusst. Die Gießtemperatur soll rund 50° C über der oberen Schmelztemperatur liegen (159) und sorgfältig überwacht bzw. automatisch geregelt werden. Sie beträgt z. B. bei der Linotype-Setzmaschine $285 \pm 4^\circ \text{C}$. Hohe Gießtemperaturen verbessern

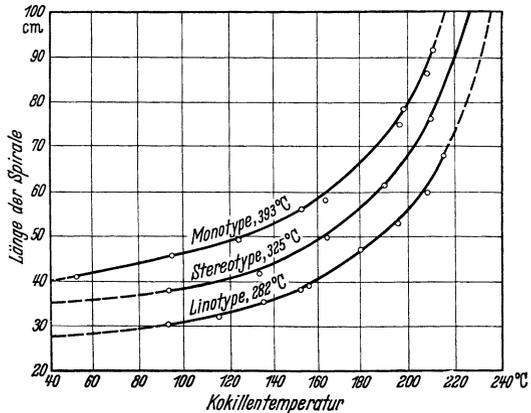


Abb. 219. Zusammenhang zwischen Formtemperatur und Gießbarkeit bei verschiedenen Schriftmetallen. Nach Epstein.

über der oberen Schmelztemperatur liegen (159) und sorgfältig überwacht bzw. automatisch geregelt werden. Sie beträgt z. B. bei der Linotype-Setzmaschine $285 \pm 4^\circ \text{C}$. Hohe Gießtemperaturen verbessern

zwar die etwa in einer Spiralkokille gemessene Gießbarkeit, haben aber den Nachteil eines stärkeren Verschleißes der Gießmaschinen und bedingten Krätzbildung, Gasaufnahme und schwammigen Guß. Der Zusammenhang zwischen Formtemperatur und Gießbarkeit nach einer amerikanischen Untersuchung ist in Abb. 219 dargestellt.

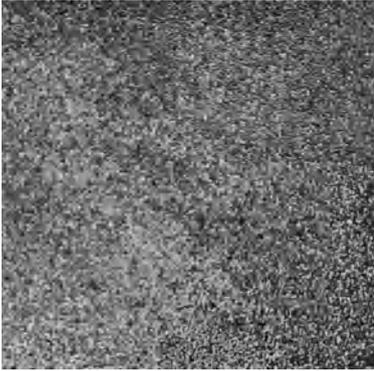


Abb. 220. 27,5% Sb, 6,11% Sn. Schliff parallel der fleckig aussehenden Oberfläche einer Letter. Helle und dunkle Stelle. 100:1.

Letternmetall muß oft wiederholtes Umschmelzen ertragen, da der Kreislauf des Gießens, Druckens und Wiedereinschmelzens sich vielfach täglich wiederholt. Das Umschmelzen geschieht oft unter Verwendung von oxydlösenden Flußmitteln. Da die Verkrätzung von Letternmetall mit einer gewissen Verarmung an Antimon und vor allem an Zinn, bei kupferhaltigen Legierungen vielleicht auch an Kupfer, verbunden ist, muß die Schmelztemperatur genau eingehalten und der Luftzutritt auf ein Minimum eingeschränkt werden. Die trotzdem im Lauf der Zeit nicht ganz zu vermeidende Verarmung an Zinn und Antimon wird durch gelegentliche Zugabe von hochprozentigem Blei-Antimon und Blei-Zinn ausgeglichen.

Schädliche Verunreinigungen an Letternmetall sind vor allem Aluminium und Zink, da sie starke Verkrätzung und damit schlechten Guß

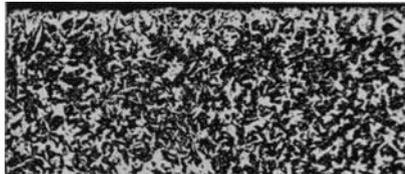


Abb. 221. Vorige Probe. Schliff senkrecht zur Oberfläche einer hellen Stelle. 300:1.

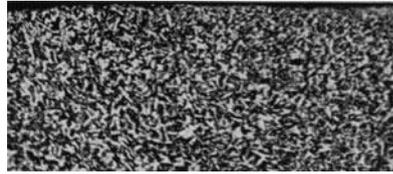


Abb. 222. Probe der Abb. 220. Schliff senkrecht zu einer dunklen Oberflächenstelle. 300:1.

bewirken. Auf die unterschiedliche Bewertung von Kupfer wurde bereits hingewiesen. Arsen steigert in kleinen Mengen die Härte und verbessert die Gießbarkeit. Es soll aber die Korrosion der Gießmaschinen begünstigen und hat außerdem den Nachteil, leicht zu oxydieren, sodaß mit einer allmählichen Abnahme seines Anteiles gerechnet werden muß (159). Wismut soll die Gießbarkeit von Letternmetall verbessern (91). Die Wirkung von Beimengungen in Letternmetall auf seine Oberflächenspannung wurde untersucht (631).

d) **Fehlerscheinungen.** Ein gelegentlicher Fehler von Lettern ist fleckiges Aussehen, wobei die normale helle Oberfläche durch Stellen von

dunkler Farbe unterbrochen wird (Abb. 220). Abb. 221 und 222 enthalten Querschliffe durch eine helle und dunkle Stelle der Letternoberfläche. Man erkennt in Abb. 221, daß eine Antimonanhäufung in der Randschicht infolge der Abschreckwirkung beim Gießen eingetreten ist. Diese Erscheinung ist das normale Verhalten. Man macht von ihr auch Gebrauch beim Schleuderguß von Lagermetallen ähnlicher Zusammensetzung, um eine besonders harte Oberfläche zu erzielen¹. Die Antimonanreicherungen fehlen an den dunklen Stellen der Letternoberfläche. Offenbar war die Abkühlung in der Form ungleichmäßig, vielleicht als Folge von Verunreinigungen der Matrize.

Auf andere Erscheinungen wird im Schrifttum hingewiesen. Die Schmelze tritt bei Setzmaschinen wenig oberhalb der Liquidustemperatur durch die Zuleitungen in die Form ein (440). Wenn durch Luftzug eine Abkühlung erfolgt, sollen sich Kristalle in den dünnen Querschnitten abscheiden und infolge Verminderung der Metallzufuhr zu Lunkerbildung führen. Auch durch zu langsames Entweichen der Luft aus der Gießform können Lunker entstehen. Geringe Schwefel- und Sauerstoffgehalte sollen das Kristallgefüge von Linotypemetalld ungünstig beeinflussen (481). Letternmetall greift infolge seines Zinn- und Antimongehaltes das Eisen der Gießmaschinen etwas an. Der Verschleiß von Gußeisen ist geringer als der von Stahl, wie z. B. im Gange befindliche Arbeiten der Bleiforschungsstelle zeigen².

5. Lagermetalle.

Es werden im folgenden nur die beiden wichtigsten Gruppen unter den Lagermetallen auf Bleibasis behandelt. Die Verwendung von Blei als Lagerwerkstoff ist damit nicht erschöpft (S. 68). In einer umfangreichen Untersuchung wurden die Festigkeitseigenschaften von Mehrstofflegierungen des Bleies im Hinblick auf das Lagerproblem geprüft (648, 234). Hierbei ergab sich grundsätzlich, daß durch die gleichzeitige Forderung von Härte und Zähigkeit der Kreis der in Frage kommenden Zusammensetzungen eng gesteckt ist.

a) **Weißmetalle auf Bleibasis.** Zusammensetzung und Aufbau. Zahlentafel 22 enthält Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften der Lagermetalle auf Blei-Antimon-Zinn-Basis nach den neuesten Normen.

Es sind nur wenige Legierungen mit niedrigen Zinngehalten genormt worden, da mittlere Zinngehalte keinen Vorteil bieten (368). Der Antimongehalt bewegt sich in der Nähe von 15%. Die Norm enthält auch eine im wesentlichen binäre Blei-Antimon-Legierung, aber nicht die Blei-Antimon-Arsen-Legierungen (S. 68).

Da die Legierungen neben Blei, Antimon und Zinn zwecks Verbesserung der Eigenschaften noch weitere Zusätze enthalten, ist der

¹ Druckschrift der Th. Goldschmidt A.G., Essen.

² Unveröffentlichte Versuche von W. Timmerhoff.

Zahlentafel 22. Lagermetalle auf Blei-

Benennung	Kurzzeichen	Austausch- legierungen für	Ungefähre										
			Pb %	Sb %	Sn %	Cd %	Cu %	Ni %	As %	P %	Ca %	Na %	Li %
Zinnarme Bleilager- metalle	Lg Pb-Sn 10	WM 80	67 bis 83,5	13,5 bis 18	9,8 bis 10	bis 2	bis 2,7	bis 1,25	bis 0,9	bis 0,3	—	—	—
	Lg Pb-Sn 6	WM 80	73 bis 80	14 bis 17	5 bis 8,5	bis 1,5	bis 1,5	bis 1,0	bis 0,5	bis 0,2	—	—	—
	Lg Pb-Sn 4	(WM 42) WM 20	71,3 bis 79,7	14 bis 20	1,5 bis 4,5	bis 1,5	bis 4,0	bis 2	bis 0,8	—	—	—	—
Zinnfreie Bleilager- metalle mit Antimon- zusatz	Lg Pb-Sb	(WM 42) WM 20	77,3 bis 84	16 bis 20	—	—	bis 1,5	bis 1,8	bis 0,9	—	—	—	—

Erstarrungsverlauf gegenüber dem der reinen Dreistofflegierungen etwas abgeändert. Vor allem wird der obere Schmelzpunkt durch Kupfer und Nickel erhöht. Primär kristallisieren aus der Schmelze Metallide

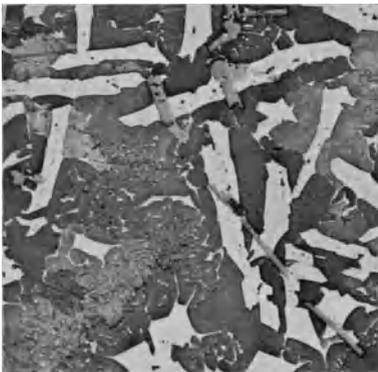


Abb. 223. Legierung „Pb-Sn 10“ mit 73,5% Pb, 10% Sn, 15,5% Sb, 1% Cu. Graue Balken (von violetter Farbe): Cu_2Sb . Weiß: „Primäres“ Antimon. Grundmasse: ternäres Eutektikum Blei + Antimon + SbSn. 150:1.

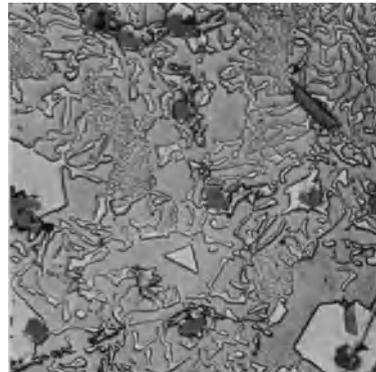


Abb. 224. Lagermetall Thermit der Th. Goldschmidt A.G. Essen. Mehrere farbige (dunkel wiedergegebene) kupfer- und nickelhaltige Kristallarten, z. T. im primären Antimon. Antimon und SbSn des ternären Eutektikums auch ohne Ätzung zu unterscheiden. 150:1.

des Kupfers und Nickels mit Antimon oder Zinn aus, was im einzelnen noch nicht untersucht wurde. Gewisse Anhaltspunkte ergeben sich aus den Dreistoffsystemen Blei-Antimon-Kupfer, Blei-Kupfer-Zinn usw. Der weitere Erstarrungsverlauf kann in erster Näherung aus dem Dreistoffsystem Blei-Antimon-Zinn entnommen werden, wofür in den

Antimon-Zinn-Basis nach DIN 1703 U.

Zusammensetzung					Brinellhärte ¹ H 10/250/180			Stat. Druck- versuch, 20° C, h = d = 20 mm		Schmelz- bereich		Gießbereich		Längen- schwind- maß %
Al %	Zn %	W %	Gra- phit %	Ge- wicht kg/dm ³	kg/mm ²			Druck- festigkeit kg/mm ²	Stau- chung %	° C		° C		
					20° C	50° C	100° C			von	bis	von	bis	
—	—	—	bis 0,21	9,4 bis 9,7	25 bis 30	18 bis 25	10 bis 17	8—18	22 bis 32	240	440	380	550	0,4 bis 0,6
—	—	—	bis 0,21	9,4 bis 9,8	24 bis 32	16 bis 21	9 bis 16	5—19	24 bis 38	240	440	380	550	0,5 bis 0,6
—	—	bis 0,2	—	9,8 bis 10,4	22 bis 32	14 bis 21	8 bis 16	10—15	25 bis 45	240	450	380	700	0,5 bis 0,6
—	—	bis 0,2	—	9,8 bis 10,4	17 bis 21	12 bis 15	7—8	11—13	22 bis 25	240	500	380 bis 450	550	0,4 bis 0,6

Abb. 113 bis 117 Beispiele gegeben wurden. Hierauf sei vor allem hingewiesen. Arsen macht sich als solches im Gefüge nicht bemerkbar, da es im Blei bzw. im Antimon, SbSn oder Cu₂Sb (213) in fester Lösung ist. Kadmium bildet wohl, soweit sein Anteil die Löslichkeitsgrenze in Blei überschreitet, mit Antimon CdSb (S. 68). Die Wirkung eines Kupferzusatzes kann aus dem in Abb. 223 dargestellten Gefügebild eines Lagermetalles mit 15,5% Sb, 10% Sn und 1% Cu entnommen werden. Dieses enthält plattenförmige Kristalle Cu₂Sb (438a). Sie erschweren beim Erstarren das Ausseigern von Antimon bzw. SbSn aus der spezifisch schwereren Schmelze (279). Kupferbeimengungen, soweit sie 1,5% übersteigen, erhöhen auch die Härte der Legierungen (213). Das in Abb. 224 dargestellte Thermitlagermetall enthält mehrere (3 oder 4) gefärbte Kristallarten mit Kupfer und Nickel. Weitere Zusatzmetalle zu Blei-Antimon-Zinn brachten keine besonderen Vorteile (6, 213).

Eigenschaften. Bezüglich der grundlegenden mechanischen Eigenschaften des Dreistoffsystems sei auf den Abschnitt S. 79 verwiesen. Es sollen noch die Ergebnisse einiger weiterer Arbeiten besprochen werden. Die Bestimmung der Härte und der Warmhärte an kupferhaltigen Legierungen in Abhängigkeit vom Zinngehalt zeigte, daß eine Verbesserung nur bis zu einem Zinngehalt von rund 10% erfolgt (213). Dieses Ergebnis der Härtebestimmung bei Raumtemperatur deckt sich mit dem von Heyn und Bauer angegebenen, wie man bei einem Vergleich mit dem Schnitt bei 15% Sb durch das Schaubild der Abb. 118 erkennt. Die Warmhärte liegt, zumal bei hohen Temperaturen, unter der von

¹ In handwarmer (rd. 40° C) Gußform umgegossener Probestab von 35 × 35 × 150 mm.

hochzinnhaltigen Weißmetallen (Abb. 228). Dagegen zeigte die Dauerschlagprüfung verschiedener Weißmetalle bei höheren Temperaturen eine Überlegenheit der Legierungen auf Blei- über die auf Zinnbasis (275).

Die Zugfestigkeit steigt, ähnlich wie die Härte, nur bis zu einem Zinngehalt von 10% stärker an (213). Das ist mit Rücksicht auf den Zusammenhang von Härte und Zugfestigkeit (S. 114) einleuchtend. Auch die Dauerfestigkeit bei dieser Zusammensetzung ist verhältnismäßig hoch. Sie beträgt bei einem gleichzeitigen Kupfergehalt von 1 bis 1,5% 2 kg/mm². Die dargestellte Arbeit stellt somit eine Begründung der in den Normen erfolgten Beschränkung des Zinngehaltes auf 10% dar. Die Dehnung sinkt bis zu Zinngehalten von ungefähr 10% stark ab, um dann ungefähr gleich zu bleiben. Eine starke Abnahme des Formänderungsvermögens in dem Bereich von 0 bis 10% Sn wurde auch im Biegeversuch und Druckversuch festgestellt (vgl. Abb. 122). Der Einfluß des Kupfergehaltes auf das Formänderungsvermögen wurde in Schlagstauchversuchen untersucht. Es ergab sich mit zunehmendem Kupfergehalt abnehmende Schlagzahl und Höhenverminderung beim Bruch (279, 213). Es sei endlich auf die Bestimmung der Mikrohärtete der einzelnen Gefügebestandteile (Abb. 227) hingewiesen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Lagermetallen auf Blei-Antimon-Zinn-Basis ist geringer als die von hochzinnhaltigen Weißmetallen. Da die Ausgußstärken im allgemeinen unter 10 mm liegen, ist diese Tatsache von untergeordneter Bedeutung (85).

Die Gießtemperaturen der meisten Lagermetalle liegen zwischen 420 und 450° (370). Die Temperaturen können nicht genau aus dem Dreistoffsystem (S. 76) abgelesen werden, da Kupfer die Schmelzpunkte erhöht. Die Gieß- und Formtemperatur ist von großem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Legierungen, wie an einer Legierung mit 14,6% Sb, 5,4% Sn, 0,04% Cu, 0,06% As näher untersucht wurde (20). Die Gießtemperatur wurde zwischen 350 und 450°, die Kokillentemperatur zwischen 20 und 200° verändert. Es wurde eine Abnahme der Zugfestigkeit und Streckgrenze mit steigender Formtemperatur gefunden, während die Gießtemperatur in dem angegebenen Bereich von geringem Einfluß war. Die Dehnung nahm mit steigender Kokillentemperatur etwas ab, dagegen mit steigender Gießtemperatur ein wenig zu. Die Wirkung der Gieß- und Kokillentemperatur auf die Dauerschlagfestigkeit bei 150° wurde an einer Legierung mit 14,9% Sb, 5,05% Sn, 0,09% Cu und 0,06% As untersucht (220). Es zeigte sich wieder ein geringer Einfluß der Gießtemperatur zwischen 350 und 450°, dagegen eine starke Abnahme der Schlagfestigkeit, wenn die Kokillentemperatur über 70 bis 120° stieg.

b) Gehärtete Bleilagermetalle. Zusammensetzung und Aufbau. Zahlentafel 23 enthält die Zusammensetzung einiger hierher gehöriger Legierungen (218).

Zahlentafel 23. Zusammensetzung von gehärteten Bleilagermetallen.

	Pb	Sr	Ba	Ca	Na	Li	Hg	Al	K	Sn	Cu	Mg
Frary . . .	97,5		bis 2,0	bis 1,0			0,25					
Satco . . .	Rest			0,15					0,07	2,40		
Lurgi . . .	96,5		2,8	0,4	0,3							
Bahnmetall	98,63			0,69	0,62	0,04		0,02				
Canmetall .	94,9	1,0	1,0	1,75	Spur						1,35	
Union- Lagermetall	98,3			0,2								1,5

Eine vollständigere Zusammenstellung findet sich in dem neuen Buch über Lagerlegierungen (215). Dort ist auch auf die unterschiedliche Zusammensetzung von Satco hingewiesen. Sein Kalziumgehalt ist im



Abb. 225. Bahnmetall. Zusammensetzung s. Zahlentafel 23. Tannenbaumkristalle CaP_3 . Bleimischkristall. 100 : 1.

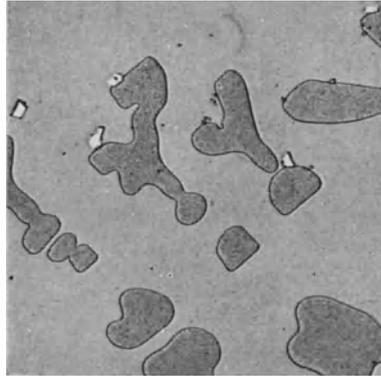


Abb. 226. Wie vorige Abbildung. Weißer, meist an CaP_3 ankrystallisierter, Bestandteil vermutlich Aluminium. 500 : 1.

allgemeinen höher als in der Zusammenstellung angegeben. Neben dem in den Vereinigten Staaten entwickelten Satco kommt von den aufgezählten Legierungen nur dem Bahnmetall erhebliche Bedeutung zu. Es besitzt größere Festigkeit als jenes und ist vor allem als Legierung für dicke Ausgüsse entwickelt worden.

Der grundsätzliche Aufbau der gehärteten Bleilagermetalle ergibt sich in erster Näherung aus den verschiedenen binären Zustandsschaubildern. Aus diesen kann man einmal entnehmen, welche Kristallart sich primär ausscheidet, dann, wieviel von den verschiedenen Zusätzen sich nach beendigter Erstarrung in fester Lösung befindet, bzw. wie groß der Grad der Übersättigung bei Raumtemperatur ist. Es wird hierbei die in erster Näherung gültige Annahme gemacht, daß die Löslichkeiten für verschiedene Elemente sich additiv verhalten.

So ergibt sich, daß bei den Legierungen der Zahlentafel als Primärkristallisation nur Pb_3Ca und die entsprechende Phase des Zweistoff-

systems Blei-Strontium, vielleicht auch Kupfer¹, auftreten können. Die Kristallarten von Barium und Magnesium dürften erst im weiteren Verlauf der Erstarrung, etwa als Bestandteil von Eutektiken, in Erscheinung treten. Zinn und Quecksilber werden wohl vollständig vom Blei in fester Lösung aufgenommen, ebenso Lithium und Natrium, doch ist hier, vielleicht auch bei Zinn, mit der Bildung von feinsten Ausscheidungen bei der Abkühlung oder beim Lagern zu rechnen (S. 143). Der Aufbau von langsam erstarrtem Bahnmetall ist in Abb. 225 und 226 dargestellt.

Eigenschaften. Das Schmelzintervall für Bahnmetall wird mit 312 bis 425°, das von Satco mit 295 bis 420° angegeben (215). Als Gießtemperaturen werden 500 bis 550°, bzw. 565° genannt. Auch die Kokillentemperatur wird höher gewählt als bei Weißmetallen. Das Schwindmaß beträgt 0,76%. Das Schmelzen und Umschmelzen der gehärteten Lagermetalle erfordert verschiedene Vorsichtsmaßregeln, die oben genannt wurden (S. 181). Die Oxydation wird ferner durch das dem Bahnmetall zulegierte Aluminium herabgesetzt. Aluminium wirkt also hier gerade umgekehrt wie bei den Letternmetallen der Grundlage Blei-Antimon-Zinn. Schädlich für den Gehalt an härtenden Bestandteilen sind Verunreinigungen von Arsen, Antimon und Wismut, da diese, z. B. mit Kalzium, hochschmelzende Verbindungen bilden, die ausseigern (S. 5).

Folgende Zusammenstellung enthält die mechanischen Eigenschaften von Bahnmetall.

Zahlentafel 24. Festigkeitseigenschaften von Bahnmetall.
Nach von Göler und Weber.

H_B kg/mm ²	$\sigma_z 0,2$ kg/mm ²	$\sigma_z B$ kg/mm ²	δ %	$\sigma_d 0,2$ kg/mm ²	$\sigma_d B$ kg/mm ²	q %	$\sigma_{\overline{W}b}$ kg/mm ²	E -Modul kg/mm ²
26—37	7,4	8,5—12,5	0,8—4,8	6,3	17—20	25—30	2,3—2,9	2200—2640

Satco hat niedrigere Festigkeiten, aber höhere Dehnung. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Bleilagermetalle sind nur eindeutig zu bestimmen, wenn mit der Messung nach dem Guß oder nach einer Wärmebehandlung einige Tage gewartet wird. Die Legierungen erreichen in diesem Zeitraum den Zustand der vollen Aushärtung. Hierbei hat die ausgehärtete Grundmasse etwa die halbe Härte wie die nicht sehr harten CaPb₃-Einschlüsse (486) (Abb. 227). Die Mikrohärtete wurde mit dem von C. Zeiß, Jena, gebauten Gerät nach Hanemann gemessen. Ritzhärtebestimmungen (568) sind demgegenüber sehr ungenau. Die Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflusst die Geschwindigkeit und Höhe der Aushärtung. Die Aushärtung von Bahnmetall ist vor allem durch den Gehalt an Natrium und Lithium, weniger von Kalzium, bedingt,

¹ Dieses nach Mathesius in Form der Verbindung Cu₄Ca (?).

da dessen Anteil die Löslichkeitsgrenze weit überschreitet (S. 141). Die Aushärtung ist mit einem Abfall des Formänderungsvermögens verbunden. In einer eingehenden Untersuchung der Metallgesellschaft A.G. wurde die Wirkung der vier Hauptbestandteile, einschließlich des Grundmetalles, auf Härte, Zugfestigkeit, Dehnung und Dauerfestigkeit untersucht (215). Die Konzentration eines Bestandteiles wurde jeweils bei gleichbleibendem Mengenverhältnis der anderen Bestandteile verändert.

Es wurde das bemerkenswerte Ergebnis gefunden, daß die übliche Zusammensetzung von Bahnmetall das Optimum der erreichbaren Härte, Zug- und Dauerfestigkeit darstellt. Verglichen mit der Wirkung der Alkali- und Erdalkalimetalle ist die Härtesteigerung durch Schwermetallzusätze bei Satco und ähnlichen Legierungen nur gering.

Abb. 228 enthält die Warmhärte verschiedener gehärteter Bleilagermetalle, verglichen mit der von anderen Lagermetallen. Danach kommt den gehärteten Bleilagermetallen, vor allem dem Bahnmetall, auch noch bei 150° und 200° eine erhebliche Härte zu. Diese Tatsache dürfte auf den hohen Schmelzpunkt der Legierung zurück-

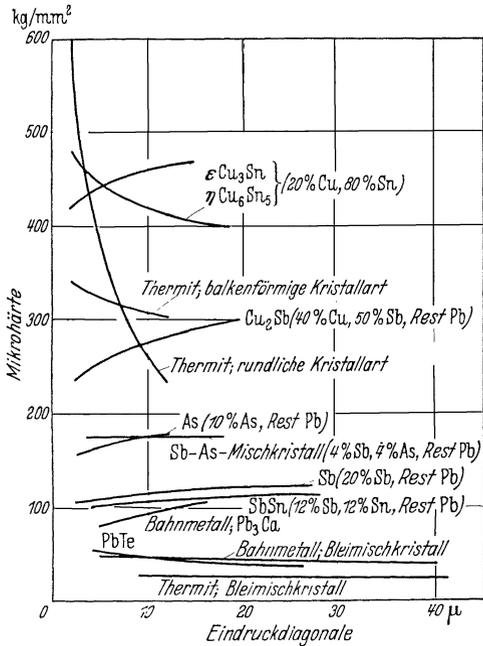


Abb. 227. Mikrohärtigkeit der Gefügebestandteile von Bleilagermetallen. Nach Rapp und Hanemann.

zuführen sein. Längeres Erhitzen auf über 60° ist mit einer gewissen Abnahme der Härte, gemessen bei Raumtemperatur, verbunden. Diese Erscheinung ist grundsätzlich bei allen aushärtenden Bleilegierungen vorhanden. Die Enthärtung von Bahnmetall wirkt sich bei 100° am stärksten aus. Durch dreitägiges Halten bei dieser Temperatur sank die Brinellhärte bei 20° von 36 auf 21 Brinelleinheiten, längeres Anlassen hatte keine weitere Wirkung. Die Enthärtung soll sich in den Laufeigenschaften der Legierungen nicht nachteilig bemerkbar machen. Außerdem setzt nach Erwärmung auf höhere Temperaturen, über 120°, wieder der rückläufige Vorgang ein und die Legierungen härten beim anschließenden Lagern wieder mehr oder weniger aus (215).

Die Korrosionsbeständigkeit der gehärteten Bleilagermetalle läßt nur zu wünschen übrig, falls es sich um Legierungen mit höheren Natrium-

oder Bariumgehalten handelt. Besonders schädlich sind größere Magnesiumzusätze (S. 44). Bahnmetall ist im allgemeinen genügend korrosionsbeständig.

Bahnmetall ist hinsichtlich Belastbarkeit und zulässiger Umlaufgeschwindigkeit den hochzinnhaltigen Lagermetallen unterlegen, dagegen den Lagermetallen auf Basis Blei-Antimon-Zinn bei nicht zu hohen Geschwindigkeiten in der Belastbarkeit weit überlegen (215). Der Verschleiß ist verhältnismäßig hoch, doch bedingt dies gute Einlaufeigenschaften, die ein Nachbearbeiten der ausgegossenen Schale erübrigen.

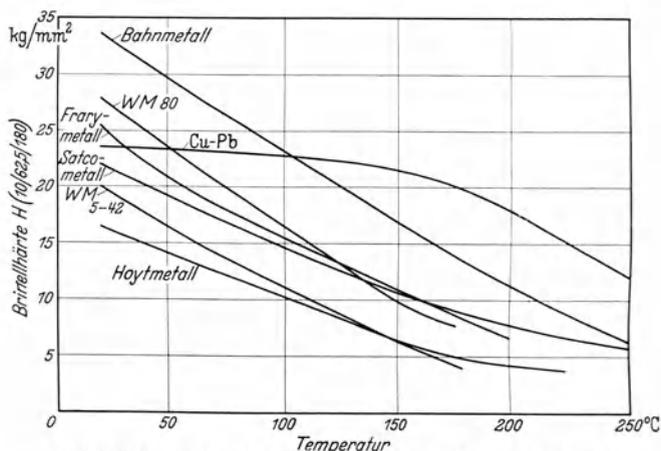


Abb. 228. Warmhärte verschiedener Lagermetalle. Aus Kühnel.

6. Leichtschmelzende Legierungen.

Die leichtschmelzenden Legierungen gehören in erster Linie dem Vierstoffsystem Blei-Kadmium-Wismut-Zinn oder den in ihm enthaltenen Zwei- und Dreistoffsystemen an. Die Schmelzpunkte der binären und ternären Eutektiken und ihre Zusammensetzungen sind in den betreffenden Abschnitten behandelt. Das Vierstoffsystem besitzt ein quaternäres Eutektikum, das nach früheren Untersuchungen bei 50% Bi, 12,5% Cd, 25% Pb und 12,5% Sn (Wood-Metall) (463), nach einer neueren Bestimmung bei 50% Bi, 10% Cd, 27% Pb, 13% Sn (Lipowitz-Metall) (184) liegt. Schmelzpunkt 71,7°. Der gesamte Erstarrungsverlauf im Vierstoffsystem Blei-Kadmium-Wismut-Zinn wurde im allgemeinen Fall als eine Aufeinanderfolge von Primärkristallisation, binär, ternär und quaternär eutektischer Kristallisation dargestellt. Da im Randsystem Blei-Wismut neuerdings eine intermediäre Phase aufgefunden wurde, muß ein etwas verwickelterer Erstarrungsverlauf angenommen werden. Der Schmelzpunkt des Wood-Metalls kann wesentlich nur durch Zusätze von Quecksilber (615) oder Indium (184, 323) weiter gesenkt werden. Für bestimmte Legierungen sind noch einige andere Bezeichnungen üblich: Lichten-

berg-(Newton-)Metall mit 50% Bi, 30% Pb, 20% Sn, das ungefähr das bei 96° schmelzende ternäre Eutektikum darstellt, und ähnlich Roses Metall mit 50% Bi, 25% Pb, 25% Sn. Eine Vereinheitlichung der Bezeichnungen wäre erwünscht. Für einen Überblick über die Erstarrungsintervalle beliebiger Mischungen der in Frage kommenden Metalle ist die erwähnte Arbeit über das Vierstoffsystem (463) grundlegend. Sie erhält ausführliche Tabellen, mit deren Hilfe man leicht für bestimmte Zwecke die geeignete Zusammensetzung ermitteln kann. Auszüge aus den Tabellen finden sich im Schrifttum. Auch Legierungen des Vierstoffsystems Blei-Antimon-Wismut-Zinn sind hier zu erwähnen, z. B. die „Matrizenlegierung“ (124).

Leichtflüssige Legierungen werden als Schnell-Lote, für Lötungen von Glas und Metall, von gehärtetem Stahl, für Matrizen, für Feueralarmgeräte angewandt. Rohre, die ohne Faltenbildung gebogen werden sollen, werden mit niedrigschmelzenden Legierungen ausgefüllt. Diese können leicht wieder entfernt werden (124).

II. Spanlose Formgebung.

1. Allgemeines über das Strangpressen von Blei.

Die antiken Bleirohre wurden durch Gießen hergestellt. Das Pressen von Blei ist jüngeren Ursprungs. Das erste Patent wurde in England im Jahre 1797 erteilt. Der Druckstempel in einer solchen Presse wurde durch eine Spindel bewegt. Die erste hydraulische Presse wurde in Frankreich 1869 von A. H. Hammon patentiert. Die ersten Bleikabelpressen wurden um 1880 nach Ideen von Siemens und Borel gebaut, 1892 in der Ausführung von Krupp nach Huber (158, 522, 350).

Über das Pressen von Bleistangen liegen mehrere grundlegende Arbeiten vor. Das Pressen erfolgt entweder nach vorwärts, d. h. so, daß die Matrize dem Preßstempel gegenüber liegt, oder nach rückwärts, wobei die Matrize unmittelbar dem hohl ausgebildeten Preßstempel anliegt (Abb. 229). In einer englischen Arbeit wurden 31 mm dicke Blöcke zu Draht mit 6 mm Stärke verpreßt (464). Das Verfahren wich insofern von dem in der Praxis geübten ab, als die Ausflußgeschwindigkeit des Drahtes 6 mm in der Minute nicht überstieg und beim Pressen nicht die Fließ-

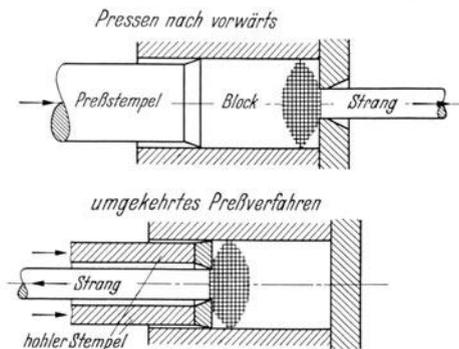


Abb. 229. Schematische Darstellung des Strangpressens nach vor- und rückwärts.
Nach Siebel und Fangmeier.

geschwindigkeit, sondern der Druck gleich gehalten wurde. Das wesentliche Ergebnis der Messungen war, daß bei gleichen Drucken im umgekehrten Verfahren größere Fließgeschwindigkeiten sich einstellen als im direkten Verfahren.

Hier stieg die Fließgeschwindigkeit erst gegen Versuchsende auf den dort während des ganzen Vorganges gleichbleibenden Wert an.

Von anderen Bearbeitern wurde der Vorschub des Stempels — mit 0,1 mm/sec — gleich gehalten und der zeitliche Druckverlauf verfolgt (545). Der Innendurchmesser des Aufnehmers betrug 35,7 mm ($F_0 = 1000 \text{ mm}^2$). Der Druckverlauf ist in den Abb. 230 und 231 für die beiden grundsätzlichen Preßverfahren dargestellt. Die Schaubilder enthalten Kurven für mehrere Austrittsquerschnitte (F_1), entsprechend den eingetragenen Verhältnissen $F_0:F_1$.

Das Ansteigen des rechten Teiles der oberen Kurve in Abb. 230 beruhte auf dem Herausquetschen von Blei zwischen Matrize und Aufnehmerwand. Die beiden unteren Kurven haben annähernd horizontalen Verlauf. Die Kurven der Abb. 231 zeigen einen etwas stärkeren Abfall des Druckes im Verlauf des Pressens, aber im wesentlichen immer noch horizontalen Verlauf. Die Drücke sind kaum höher als beim

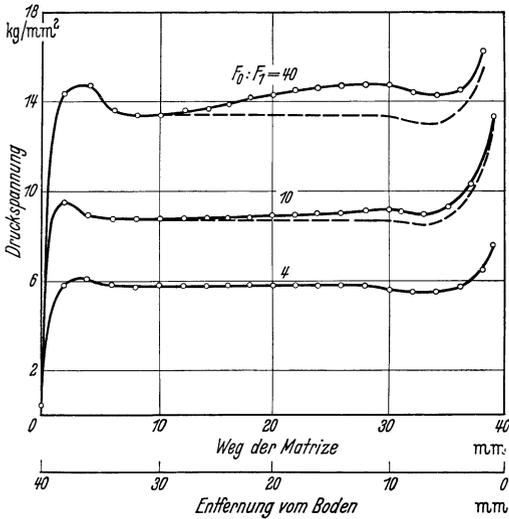


Abb. 230. Druckverlauf beim Strangpressen nach rückwärts. Nach Siebel und Fangmeier.

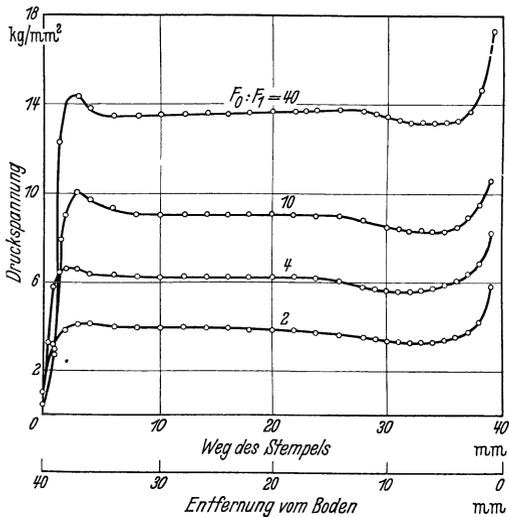


Abb. 231. Druckverlauf beim Strangpressen nach vorwärts. Nach Siebel und Fangmeier.

umgekehrten Pressen. Daß sich die Wandreibung beim direkten Pressen im Gegensatz zur vorigen Arbeit hier so wenig bemerkbar machte, liegt daran, daß die Aufnehmerwand sauber geschliffen war. War dies nicht

der Fall, so überstiegen die Stempelkräfte bei weitem die beim umgekehrten Verfahren auftretenden und sanken erst gegen Ende des Preßvorganges auf die Werte für eine geschliffene Aufnehmerwand.

Der Fließvorgang wurde durch Verpressen eines längs durchschnittenen Blockes sichtbar gemacht, wobei auf die Trennfläche ein Liniensystem aufgezeichnet war (149). Es ergab sich, daß die Verformung erst in der Nähe der Ausflußöffnung einsetzt, während der sonstige Block in Ruhe bleibt. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Preßverfahren wurden nicht beobachtet. Solche Unterschiede treten auf, wenn beim direkten Pressen mit einer erheblichen Reibung an der Aufnehmerwand zu rechnen ist. So wurde beim Pressen von Wismut ein Abscheren der wandfernen gegenüber den wandnahen Teilen des Blockes beobachtet (464). Dies bewirkt einmal, wie schon erwähnt, eine Steigerung des Kraftbedarfes, ferner einen Unterschied in dem Umformungsgrad der zu verschiedenen Zeiten ausgepreßten Teile der Stange im Sinne einer stärkeren Durchknetung des Stangenendes. Das kann zu Unterschieden der Eigenschaften in verschiedenen Abschnitten der Stange führen.

Der Einfluß verschiedener Ausflußöffnungen auf den Preßdruck wurde in beiden schon erwähnten Arbeiten untersucht, wobei im wesentlichen übereinstimmende Ergebnisse erzielt wurden. Eine theoretische Betrachtung zeigte zunächst (149, vgl. 176), daß bei Vernachlässigung der Reibung sich die Preßspannung ergibt zu

$$\sigma = k \ln \frac{D^2}{d^2},$$

wo D und d der Durchmesser von Aufnehmer und Matrize, k der Fließwiderstand sind. Der Fließwiderstand wurde aus Druckversuchen bestimmt und mit $2,8 \text{ kg/mm}^2$ in obige Formel eingesetzt. Zur Prüfung der Formel wurden nun Messungen des Kraftbedarfes für verschiedene Verhältnisse D^2/d^2 durchgeführt. Die Werte ordneten sich bei Eintragung in einen halblogarithmischen Maßstab in eine Gerade ein. Ihre Neigung war infolge des Einflusses der Reibung stärker als die der theoretischen Geraden, entsprechend dem 1,6fachen des berechneten Kraftbedarfes. Auch die Vorstellung des Einflusses der Reibung an der Aufnehmerwand beim direkten Pressen wurde durch die Messungen gestützt. Das aus der oben gegebenen Formel folgende Ähnlichkeitsgesetz (347) wurde in großen Zügen bestätigt.

Ähnliche Ergebnisse lieferte auch die andere Arbeit (545). Der Formänderungswiderstand k wurde hier umgekehrt mittels der angegebenen Formel aus dem Preßdruck bestimmt und ergab sich in guter Übereinstimmung mit der vorigen Arbeit zu $3,6$ bis $4,7 \text{ kg/mm}^2$. Auch die Frage des Lochens, die bei Blei weniger wichtig ist, wurde eingehend untersucht. In den beiden Arbeiten wurde auch der Einfluß der Matrizenform und der Preßgeschwindigkeit auf den Preßdruck geprüft. Der Einfluß hält sich

in mäßigen Grenzen. So wurde der Druck bei Erhöhung der Preßgeschwindigkeit auf den 8fachen Wert um kaum 15% vermehrt (545).

In der eingangs erwähnten Arbeit (464) wurde bei Blei und anderen Metallen für niedere Preßgeschwindigkeiten ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Preßdruckes und dem Logarithmus der Preßgeschwindigkeit aufgefunden. Gleichzeitig wurde der Einfluß der Temperatur untersucht und für den Zusammenhang der drei Veränderlichen, Druck, Geschwindigkeit und Temperatur ein Schaubild aufgestellt. In einer russischen Arbeit ergab sich die Temperaturabhängigkeit des Preßdruckes ähnlich wie die der Härte zu $\sigma \sim e^{-\alpha t}$. α ist eine Werkstoffkonstante und hat bei Blei den Wert 0,0035 (515). Der Proportionalitätsfaktor war von den Versuchsbedingungen, vor allem dem Umformungsgrad abhängig, wie sich aus den obigen Ausführungen ergibt.

2. Kabelmäntel¹.

a) Allgemeiner Aufbau der Kabel. Man unterscheidet grundsätzlich Kabel für Starkstrom- und Fernmeldeanlagen. Die bei weitem häufigste Bauart der Fernmeldekabel sind die Papierkabel mit Bleimantel. Die Leiter sind hier mit Papier fest oder hohl umspinnen, d. h. zwischen Leiter und Papier befindet sich ein Luftraum (Papier-Luftraum-Isolierung). Die Adern werden auf besonderen Maschinen zur Kabelseele verseilt. Diese erhält eine gemeinsame Bewicklung aus Papier. Sie wird nach sorgfältiger Trocknung mit einem Bleimantel umpreßt.

Die Bleikabel in Starkstromanlagen unterscheiden sich von den Fernmeldekabeln vor allem durch die beschränkte Zahl der Leiter und ihre meist stärkere Isolierung gegeneinander und nach außen. Während des Betriebes tritt durch Strombelastung Erwärmung ein. Die Belastungstafeln sind auf eine ungefähre Übertemperatur von 25° abgestimmt. Verbreiteter als die sog. Gummibleikabel sind die Papierbleikabel. Die Isolation besteht hier aus Papier, das nach Aufbringen auf das Kabel in Trockenschränken unter Vakuum sorgfältig getrocknet und mit Mineralöl-Harz-Masse getränkt wird. Die Starkstromkabel werden als Einleiter-Gleichstromkabel, — Wechselstromkabel und verseilte Mehrleiterkabel ausgeführt. Bei Mehrleiterkabeln enthalten entweder die verseilten Adern eine gemeinsame Isolierhülle, die sog. Gürtelisolierung, die gleiche Stärke wie die Isolation zwischen den Leitern besitzt oder die Isolierhülle der Einzeladern wird mit perforierten Metallbelegen umgeben, wobei die Gürtelisolierung wegfällt und durch ein gemeinsames Band aus Metallfäden eine leitende Verbindung des Bleimantels mit den Metallbelegen hergestellt wird (Höchstädter-Kabel) oder jede Einzelader hat einen besonderen Bleimantel (Dreimantelkabel).

¹ Eingehendere Darstellungen der Kabeltechnik (350, 587).

Für höchste Spannungen sind Papierbleikabel als Massekabel nicht mehr geeignet. Durch Temperaturschwankungen bilden sich infolge des großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Dielektrikums in diesem im Laufe der Zeit Hohlräume, in denen Ionisation auftritt (527). Hierdurch wird die Güte der Isolation vermindert. Um dem abzuhelpfen, verwendet man für Spannungen über 60 kV vorwiegend die sog. Ölkabel (271). Die erste derartige Anlage für 130 kV wurde 1927 in New York und Chicago geschaffen (152). Ihr folgte 1927/28 in Deutschland eine Anlage für 100 kV in Nürnberg (121). Der metal-

lische Leiter aus Kupfer oder Aluminium ist hier, insoweit es sich um Einleiter- und Dreimantelkabel handelt, als Hohlleiter ausgebildet (Abb. 232). Die Papierisolation ist mit dünnflüssigem Öl getränkt. Bei Belastung des Kabels erfolgt Erwärmung und damit Ausdehnung des Öles. Dieses tritt aus der Papierisolation durch die Spalten in der Wand des Hohlleiters in diesen ein und fließt nach den Enden in geschlossene Ausgleichsgefäße ab. Bei geringer Belastung der Kabel erfolgt der umgekehrte Vorgang. Da das Öl stets unter einem ge-

wissen inneren Überdruck gehalten wird, kann auch bei mechanischer Beschädigung nicht sofort Luft oder Feuchtigkeit in die Isolation eindringen. Die Isolation kann bei Ölkabeln geringer gehalten werden als bei Massekabeln. Während diese bei rund 50° die Grenze ihrer Stabilität erreichen, können Ölkabel bei 70 bis 80° dauernd betrieben werden. Dadurch ergibt sich bei gleicher Spannung und gleichem Leiterquerschnitt ungefähr die doppelte Übertragungsleistung gegenüber Massekabeln. Neben Ölkabeln werden für höchste Spannungen auch die sog. Druckkabel verwandt. Das nur mit einem dünnen Bleimantel versehene Kabel befindet sich hier in einem Rohr aus Stahl. Es wird von außen durch Stickstoff unter hohem Druck gehalten. Dadurch wird ebenfalls die Bildung von Hohlräumen und Ionisation verhindert (286, 66, vgl. 163, 151).

Von den Kabeln für Starkstromanlagen werden noch die sog. Bleimantelleitungen als kabelähnliche Leitungen unterschieden, die für die Hausinstallation gebraucht werden. Sie sind für die Verwendung in einer korrosionsfördernden Umgebung bestimmt und besitzen geringe Leiterquerschnitte. Kabel ohne Bleimantel werden als Innenkabel verwandt.

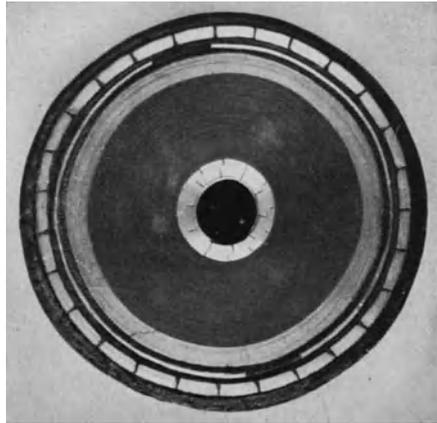


Abb. 232. Einleiter-Ölkabe für 125 kV. Aufbau: Aluminiumleiter, ölgetränkte Papierisolation, Bleimantel, Druckschutzwendel, Flachdrahtbewehrung, äußere Asphaltierung. Werkphoto Siemens.

Blanke Bleikabel werden kaum unmittelbar in den Erdboden verlegt. Sie werden vielmehr zu diesem Zweck in Kabeltröge eingezogen, d. s. innen asphaltierte Hohlsteine aus Zement oder glasierte Tonrohre. Blanke Bleikabel werden ferner als Luftkabel verwandt. Erdkabel werden meist unter Abdecksteinen verlegt, um sie vor mechanischen Beschädigungen, z. B. durch Pickenhiebe, zu schützen. Man gibt ihnen mit Vorliebe eine Unterlage aus Sand. Der Bleimantel erhält im einfachsten Fall der sog. asphaltierten Kabel eine Schutzhülle aus abwechselnden Lagen von zähflüssigem Compound und vorgetränktem Papier und darüber einer Lage vorgetränkter Jute, die mit hartem Compound überzogen ist. Bei bewehrten Erdkabeln und ähnlich bei Fluß- und Seekabeln erhält der Bleimantel eine Schutzhülle aus abwechselnden Lagen von zähflüssigem Compound und vorgetränktem Papier, eine

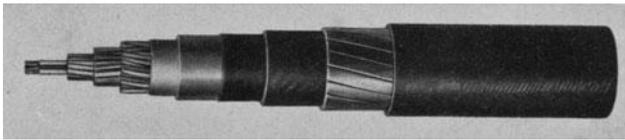


Abb. 233. Hochpaariges Fernsprecherkabel mit Papier-Luftraum-Isolierung, Bleimantel und Flachdraht-Bewehrung. Werkphoto Siemens.

Bewehrung aus geteertem Bandeisen, Profildraht, Runddraht oder Flachdraht und darüber eine äußere Schutzhülle aus asphaltierter Jute oder Papier (Abb. 233). Kabel mit blanker Eisenbewehrung werden unter anderem als selbsttragende Luftkabel (591) oder als Röhrenkabel verwandt, wenn infolge größerer Länge der einzuziehenden Kabel oder einer Krümmung des Rohrkanals höhere Zugkräfte auftreten. Die Schutzhülle über dem Bleimantel hat in allen Fällen die Aufgabe, diesen vor Korrosion zu sichern. Die Bewehrung bietet außerdem einen mechanischen Schutz und schafft gegebenenfalls die notwendige Zugfestigkeit. Einleiter-Wechselstromkabel werden mit Rücksicht auf die Magnetisierungsverluste manchmal mit einer Bewehrung aus nichtmagnetischen Werkstoffen, z. B. Kupfer- oder Aluminiumlegierungen, umspinnen (165, 459).

An die Festigkeitseigenschaften der Bleikabelmäntel werden nach dem Gesagten nicht sehr hohe Anforderungen gestellt. Eine gewisse Festigkeit dürfte bei Telephonkabeln, deren Leiter hohl umspinnen sind, mit Rücksicht auf ihre allgemeine Formbeständigkeit erwünscht sein. Daher werden hier etwas größere Wanddicken als bei Kabeln mit fester Leiterbespinnung vorgeschrieben und sind legierte Kabelmäntel beliebt. Allerdings spielt hierbei auch die Schwingungsfestigkeit eine wichtige Rolle. Bei Ölkabeln ohne Bewehrung wird der Öldruck vom Bleimantel aufgenommen und setzt hier genügende Dauerstandfestigkeit voraus. Wichtiger als Zug- und Dauerstandfestigkeit wäre allerdings ein größerer Bereich der elastischen Verformbarkeit, also gummiartige Beschaffen-

heit. Dadurch würde einmal die beim Aufrollen eintretende Abflachung des Kabels beim Abrollen wieder verschwinden, ferner würden die Volumenänderungen der Isoliermasse bei Erwärmung und Abkühlung vom Kabelmantel entsprechend dem Prinzip der Ölkabel aufgenommen werden. Auf die Bedeutung der Dauer- (Wechsel-) Festigkeit der Bleikabelmäntel wird an anderer Stelle (S. 219) hingewiesen.

Die wichtigste Aufgabe des Bleimantels ist der Schutz des Kabels vor dem Eindringen von Feuchtigkeit und anderen angreifenden Stoffen. Daher kommt der Korrosionsbeständigkeit des Bleies besondere Bedeutung zu. Es sei auf den diesbezüglichen Abschnitt, vor allem auf das Kapitel über die Bodenkorrosion (S. 171) verwiesen.

b) **Herstellung der Bleikabelmäntel.** Über das Pressen von Bleikabelmänteln und die dabei auftretenden Fehler sind eingehende Arbeiten erschienen (212, 479, 542). Am meisten wird gegenwärtig die stehende Bleikabelpresse verwandt, die in Abb. 234 in einer Ausführung wiedergegeben

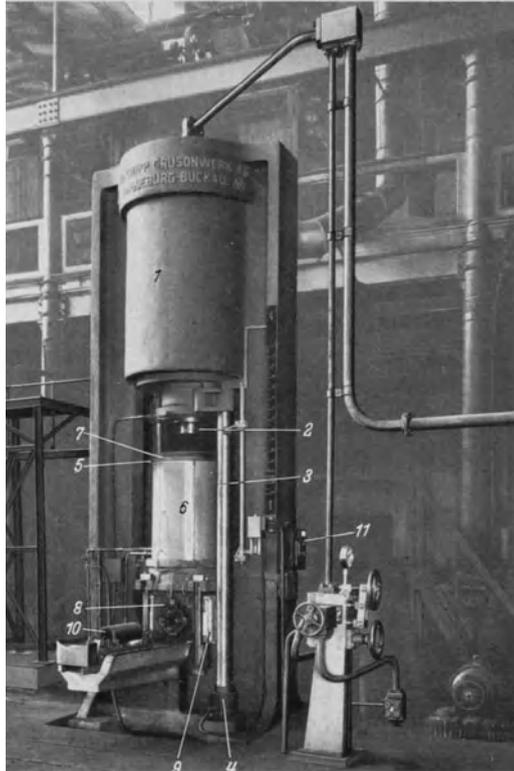


Abb. 234. Stehende Bleikabelpresse. Krupp-Grusonwerk. D.G.P. 519 040.

ist. Ihre Wirkungsweise soll zunächst in großen Zügen geschildert werden. Der im Mittelteil der Abbildung ersichtliche wassergekühlte Aufnehmer (6) wird mit flüssigem Blei von 375 bis 400° beschickt. Man kann bei mittleren Kabelpressen mit einer Bleifüllung von 500 kg rechnen. Die Erstarrung vollzieht sich in 6 bis 9 min (644). Nach beendeter Erstarrung wird der zwecks Vermeidung von Lunkern schon vorher auf dem Blei aufsitzende Stempel (2) mittels eines im oberen Teil der Abbildung ersichtlichen Druckwasserzylinders (1) eingedrückt. Unter dem Aufnehmer befindet sich der Pressenkopf (8). In diesen tritt von hinten durch den hohlen Dornhalter die zu ummantelnde Kabelseele ein. Um

die Kabelseele legt sich beim Durchtritt durch den Raum zwischen Dorn und Matrize Blei als geschlossenes Rohr herum, wobei die rückwärtige Kabellänge vom Blei nachgezogen wird. Bei sehr dünnen Bleimänteln muß hierbei etwas nachgeholfen werden. Das fertige Kabel läuft über die im Vordergrund ersichtlichen Rollen ab, wird mittels einer Brausevorrichtung (10) mit Wasser gekühlt und unmittelbar auf eine Trommel aufgewickelt.

Die Fließvorgänge des Bleies sollen nun mit Bezug auf den in Abb. 235 schematisch dargestellten Pressenkopf älterer Ausführung besprochen werden.

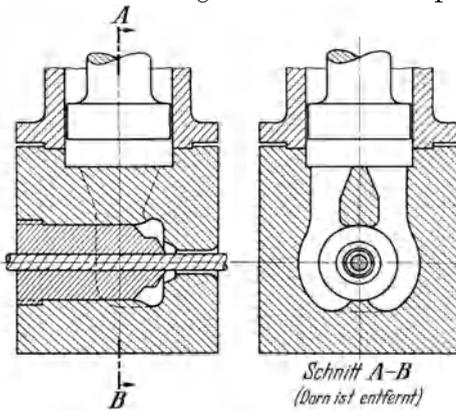


Abb. 235. Pressenkopf für Kabelmäntel mit 2 Schweißnähten. Nach von Göler und Schmid.

Man erkennt, daß das Metall beim Verlassen des Aufnehmers durch eine Brücke, die auf dem Dornhalter aufsitzt, in zwei selbständige Ströme geteilt wird. Diese treten unter scharfer Richtungsänderung von links und rechts in die den Dorn umgebende Bleikammer ein und verschweißen unterhalb und oberhalb des Dornes zu einem dickwandigen Rohr. Dieses wird noch durch den Zwischenraum zwischen Dorn und Matrize hindurchgepreßt, wobei es sich auf die

Kabelseele auflegt und seine endgültigen Abmessungen erhält. Vor Einführung der Kabelseele in den Pressenkopf wird der Kabelmantel zum Zweck der genauen Wandstärkeneinstellung als leeres Rohr gepreßt. Der beim Ummanteln auf die Kabelseele ausgeübte Druck ist dementsprechend mäßig.

Die stehende Bleikabelpresse der Abb. 234 arbeitet mit einem Pressenkopf, der nur eine Schweißnaht erzeugt. Eine Teilung des fließenden Bleies durch eine Brücke in zwei Ströme ist hier nicht vorgesehen. Das Blei wird vielmehr von oben auf den Dorn aufgedrückt, fließt beiderseits um diesen herum, um auf der Unterseite zu verschweißen und dann zwischen Dorn und Matrize weiter ausgepreßt zu werden. Ein Längsschnitt eines derartigen Pressenkopfes mit Einbauteilen für starke Kabel findet sich in Abb. 236. Der gleichmäßige Druck des Bleies im vorderen Teil der Bleikammer bis zur Matrize wird vor allem durch den sog. Drosselkragen erzielt, der den Dornhalter umschließt und rings um diesen nur einen schmalen Durchtritt für das Blei offen läßt. Auch der Sattel über dem Dornhalter wirkt in diesem Sinne. Er verhindert außerdem, daß der Dornhalter dem vollen Preßdruck von oben ausgesetzt ist. Neben der beschriebenen stehenden Presse sind auch noch liegende Bleikabel-

pressen nach Huber im Gebrauch. Sie arbeiten mit zwei horizontal liegenden Aufnehmern, die links und rechts vom Kabel symmetrisch angeordnet sind. Die Bleiströme treten beiderseits horizontal in den Pressenkopf ein und verschweißen hier, wie oben beschrieben, mit einer oberen und unteren Naht. Nach einem ähnlichen Prinzip arbeiten die stehenden Zweitempelpressen (479).

Der Stempeldruck auf dem Blei wechselt mit Temperatur, Abmessungen und Legierung. Als Mittelwert werden etwa 3000 kg/cm^2 angegeben. Die Auspreßgeschwindigkeiten liegen zwischen 15 und 60 m/min (212). Die Preßtemperaturen für Bleikabel liegen im allge-

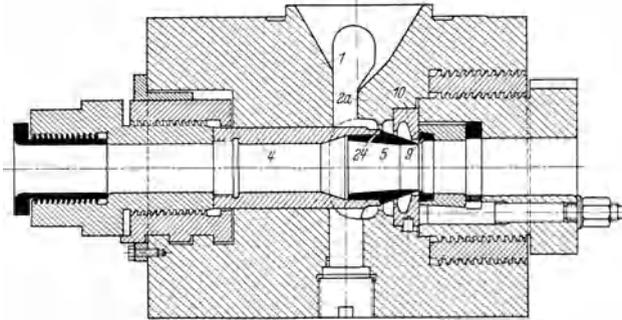


Abb. 236. Einteiliger Universalpressenkopf für Kabelmäntel ohne obere Schweißnaht. 1 einteiliger Stahlblock; 2a Sattel; 4 Dornhalter; 5 auswechselbarer Dorn; 9 auswechselbare Matrize; 10 auswechselbarer Grundring; 24 Drosselkragen. Krupp-Grusonwerk. D.R.P. 618 446 und 618 425.

meinen zwischen 200 und 220° . Der Pressenkopf muß dementsprechend mittels Gas oder elektrisch beheizt werden. Die Temperatur des Aufnehmers und Pressenkopfes wird durch Thermoelemente überwacht. Der Betrieb der Kabelpressen erfolgt diskontinuierlich. Nach Auspressen des Aufnehmerinhaltes wird dieser erneut mit flüssigem Blei gefüllt und nach der Erstarrung das Verpressen fortgesetzt. Es können so Kabel von beliebiger Länge ummantelt werden.

c) **Kabelmantel-Legierungen.** In der folgenden Zahlentafel sind die wichtigsten Arten von Kabellegierungen und ihre mechanischen Eigenschaften nach einer deutschen (212) und amerikanischen (35) Arbeit zusammengestellt. Die Konzentrationen der Legierungselemente sind hier zum Teil etwas anders als in Deutschland üblich.

Legierungen werden an Stelle von Weichblei wegen ihrer höheren Härte und Festigkeit verwandt, die z. B. eine Verringerung der Wandstärke zuläßt. Dagegen ist die Dauerstandfestigkeit der Legierungen manchmal nicht höher als die von Weichblei (S. 130). Der Hauptvorteil der Legierungen ist ihre hohe Schwingungsfestigkeit, verglichen mit der von Weichblei, sodaß sie für Kabel, die Erschütterungen ausgesetzt sind, in erster Linie in Betracht kommen. Legierungen mit 3% Sn waren vor dem

Zahlentafel 25. Zusammensetzung und Eigenschaften von Kabelmantellegerungen (212, 35). Vgl. S. 137—139.

	Zugfestigkeit in kg/mm ²	Dehnung in %	Wechselbiege- festigkeit in kg/mm ²
Weichblei (99,85%)* **	1,34	50	0,28*
Blei mit 0,06% Cu	1,62	40	0,42*
mit 1% Sn	1,7	40	0,50**
mit 2% Sn	2,11	45	0,56*
mit 3% Sn	2,2	35	0,55**
mit 0,6% Sb	2,0	30	0,70**
mit 0,06% Cu + 0,85% Sb	2,96	10	0,85*
mit 0,03% Ca	1,8	40	0,60**
mit 0,035% Ca + 0,06% Cu	2,82	30	0,99*
mit 0,05% Te	2,0	45	0,70**
mit 0,07% Te	1,97	45	0,63*
mit 0,25% Cd + 0,5% Sb	2,96	15	0,85*
mit 0,25% Cd + 1,5% Sn	1,97	30	0,63*

* 10^7 Lastspiele (35). ** $2 \cdot 10^7$ Lastspiele, 3000 Umdr./min (212). *** ASTM Grad III (S. 4).

Weltkrieg in Amerika üblich, für Luftkabel werden dort aus Preisrück-
sichten seit 1913 Legierungen mit 1% Sb verwandt, für Starkstromkabel
ist eine weichere Legierung mit 1% Sn und 2% Sn üblich. In Deutsch-
land waren bis vor einigen Jahren Zinnlegierungen in Gebrauch, deren
Zinngehalt zuerst 3%, später nur noch 1% betrug. Die gegenwärtig ver-
breitetste Legierung enthält 0,6 bis 0,9% Sb. Sie zeigt eine gewisse Aus-
härtung (S. 143), sodaß mit der erhöhten Schwingungsfestigkeit gleich-
zeitig eine größere Steifheit des Bleimantels verbunden ist. Dies gilt
in gleicher Weise für die in England entwickelten ternären Legierungen,
die in der Zahlentafel an vorletzter und letzter Stelle stehen. Erhöhung
der Wechselfestigkeit bei kaum vermehrter Härte und Steifheit wird
demgegenüber als besonderes Merkmal von Blei-Tellur hervorgehoben
(551). Dieses wurde namentlich für Seekabel empfohlen (92). Weitere
Angaben über die Schwingungsfestigkeit von Bleilegerungen finden sich
in Zahlentafel 16.

Neben den Legierungen ist Weichblei immer noch der wichtigste
Kabelmantelwerkstoff, vor allem für Starkstromkabel. Man verwendet
in Deutschland im allgemeinen Weichblei mit mindestens 99,9% Rein-
heit (246), in Amerika wie oben angegeben. Auf höchste Reinheit wird
wegen der Gefahr der Grobkörnigkeit und der geringen Dauerfestigkeit
kein Wert gelegt. Wismut wird eher als nützliche, denn als schädliche
Beimengung angesehen. Zur Zeit bestehen Bestrebungen, auch Alu-
minium als Kabelmantelwerkstoff einzuführen (128, 138).

Der Aufbau und die Eigenschaften der einzelnen Kabelmantelwerk-
stoffe sind aus dem Abschnitt über Legierungen zu ersehen. Es seien
hier in Ergänzung des dort Ausgeführten noch einige Gefügebilder von

Blei-Antimon-Kabeln angefügt. Abb. 237 stellt den Längsschnitt durch einen Kabelmantel dar. Charakteristisch ist das auf die Kristallseigerung des Gußblockes zurückgehende Zeilengefüge, wobei die Zeilen mit Antimoneinlagerungen von der eutektischen Restschmelze herrühren. Der Querschnitt (Abb. 238) läßt deutlich die untere Schweißnaht erkennen. Da das Eutektikum bei 254° schmilzt, ist es nicht zulässig, oberhalb dieser Temperatur zu verpressen. Wenn die Temperatur überschritten wird, wird die Legierung stellenweise flüssig. Es treten dann im Kabel Gebiete mit eutektischer Gußstruktur auf, wie sie Abb. 239 sehr deutlich erkennen läßt. Die Preßtemperatur war nachweisbar zu hoch gewesen. Das Kabel mußte infolge zwischenkristalliner Risse (Abbildung 240) ausgebaut werden. Es ist möglich, daß die Risse von aufgeschmolzenen, antimonreichen

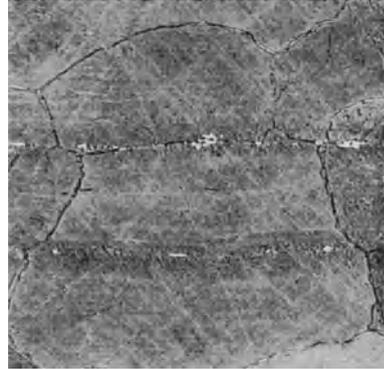


Abb. 237. Längsschliff eines Blei-Antimon-Kabelmantels. 500 : 1.

und daher spröden Stellen ausgegangen sind, obwohl der Zusammenhang in den beiden Abbildungen nicht unmittelbar zu erkennen ist.

Die nach langem Lagern im Zusammenhang mit der Aushärtung gebildeten gerichteten Ausscheidungen wurden auf S. 143 beschrieben. Dort

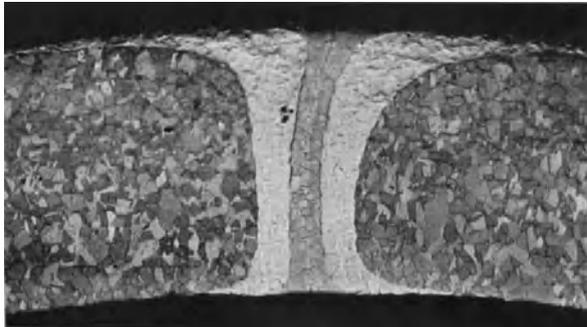


Abb. 238. Querschliff der Schweißnaht eines Blei-Antimon-Kabelmantels. 20 : 1.

ist auch die Erscheinung der groben Entmischung an den Korngrenzen beschrieben. Diese Saumbildung ist noch stärker ausgeprägt bei Legierungen mit Antimon + Zinn. Bei übersättigten Blei-Zinn-Legierungen treten durch das Lagern im ganzen Gefüge grobe Ausscheidungen auf (Abb. 89). Ob sich durch diese Vorgänge die technologischen Eigenschaften der Bleikabelmäntel im Laufe der Zeit verändern, ist nicht untersucht worden.

Neben den in der Zahlentafel enthaltenen Kabelmantelwerkstoffen wurden noch andere Legierungen empfohlen. Es seien erwähnt die aushärtbaren Blei-Lithium- (S. 42) und Blei-Magnesium-Legierungen (560). Da Blei-Magnesium-Kabel zwar eine ausgezeichnete Wechselfestigkeit besaßen, aber infolge interkristalliner Korrosion zugrunde gingen, hat man neuerdings Bleilegierungen mit Kalzium + Magnesium empfohlen, die von diesem Mangel frei sein sollen (13).

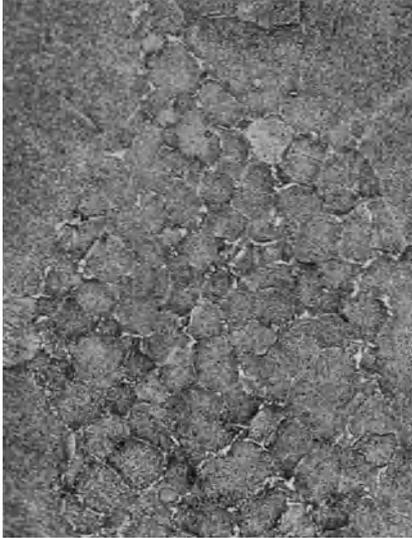


Abb. 239. Blei-Antimon-Kabelmantel. Eutektikum auf Korngrenzen infolge Wiederaufschmelzens. 500:1.

Bei Bleilegierungen muß mit der Erhöhung der Dauer-(Wechsel-)Festigkeit meist eine schlechtere

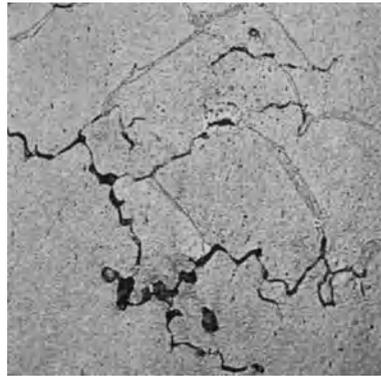


Abb. 240. Blei-Antimon-Kabelmantel der Abb. 239. Zwischenkristalline Risse als Folge eines Schiffstransportes. 500:1.

Verpreßbarkeit in Kauf genommen werden. Statische Druckversuche bei 200° an verschiedenen Bleisorten und Bleilegierungen wurden in Hinblick auf diese Frage durchgeführt (644). Abb. 241 enthält einige der erhaltenen Stauchkurven. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Der „Preßdruck“ von reinstem Blei wird durch 0,06% Cu nahezu verdoppelt. Eine weitere Erhöhung des Kupfergehaltes über diese eutektische Konzentration hat nur noch geringen Einfluß. Der Preßdruck von Weichblei wird auch durch 1% Sb (ebenso durch 2,25% Sn und 1,5% Sn + 0,25% Cd) stark erhöht. Die Wirkung von Antimon oder Zinn und Kupfer addiert sich nicht. Die Druckspannung einer Legierung mit 1% Sb wird durch Zusatz von 0,06% Cu sogar etwas erniedrigt. Dies entspricht auch den Erfahrungen der Kabelfirmen (S. 72). Wismut erhöht den Preßdruck nur wenig. Das Ergebnis für eine Legierung mit 0,035% Ca ist nicht ganz einwandfrei, da die Legierung bei der angewandten Versuchstemperatur von 200° vermutlich heterogen wurde.

d) **Besondere Erscheinungen und Fehler.** Mangelhafte Verschweißung in der Naht der Kabelmäntel kann hier schwache Stellen und damit die Gefahr des Auftretens von Längsrissen schaffen. Die Gefahr ist bei der oberen Schweißnaht größer als bei der unteren, da diese infolge des längeren Fließweges der Bleiströme besser durchgeknetet wird (212, Abb. 235). Bei Zweistempelpressen (S. 219) wurde das Umgekehrte beobachtet¹. Die schlechte Verschweißung kann ihre Ursache in einer zu

niedrigen Preßtemperatur haben. In einer diesbezüglichen Untersuchung der Bleiforschungsstelle wurden aus einer kleinen Presse Bänder bei verschiedenen Temperaturen verpreßt (160). Der Bleistrom wurde auf dem Weg vom Aufnehmer zur Matrize durch einen quer zur Bandebene sitzenden Steg geteilt. Hinter dem Steg trat Verschweißung ein. Die Güte der Schweißnaht wurde durch Zerreißversuche an Flachstäben geprüft. Sie wurden aus dem Band quer entnommen, sodaß sie in der Mitte über den ganzen Querschnitt hinweg von der Schweißnaht durchsetzt waren.

Es zeigte sich bei 150° bei allen untersuchten Kabelmantellegierungen ausnahmslos Verschweißung. Bei Raumtemperatur konnte mit Rücksicht auf die Leistung der Presse nur Weichblei verpreßt werden. Die Verschweißung war mangelhaft. Es handelt sich hier

um eine reine Temperaturfrage, da bei der angegebenen Versuchsanordnung Oxyde in der Schweißnaht nicht auftreten konnten. Es sei bemerkt, daß man in ähnlichen Versuchen, wo der Bleistrom geteilt und wieder vereinigt wurde, trotz des Fehlens von Oxyden und trotz einwandfreier Verschweißung im Gefüge noch die Lage der Schweißnaht erkennen konnte (146 a).

In der Praxis sind die Bedingungen dadurch verschärft, daß in die Schweißnaht auch Oxyde gelangen können. Dies hängt mit dem diskontinuierlichen Betrieb der Kabelpressen zusammen. Die Oxyde sitzen, soweit sie nicht im Blei eingeschlossen bleiben, nach Erstarren des Blockes bevorzugt an dessen Oberfläche. Sie sind somit nach Herunterdrücken des Stempels ein Bestandteil des Bleirestes, der nicht mitverpreßt wird. Bei Neufüllung des Aufnehmers mit flüssigem Blei

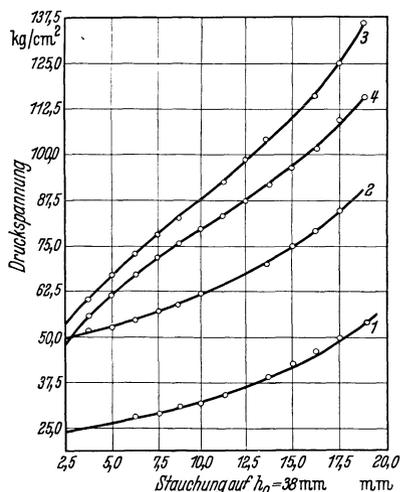


Abb. 241. Stauchdiagramme von Kabelmantel-Legierungen bei 200°. Probenabmessungen 19 × 19 × 38 mm. Stauchgeschwindigkeit 0,85 mm/min. 1 Blei A (99,99%); 2 Blei A mit 0,06% Cu; 3 Blei A mit 1% Sb; 4 Blei B (0,06% Cu) mit 1% Sb. Nach Zickrick.

¹ Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. W. Prümm.

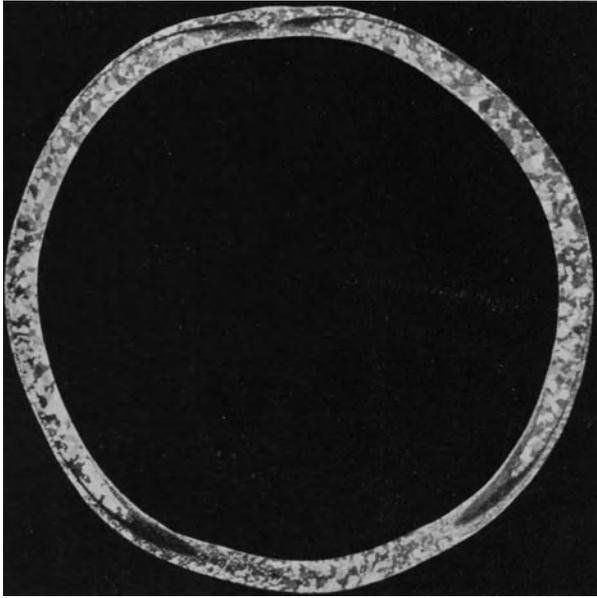


Abb. 242. Kabelmantel mit Anteilen verschiedener Aufnehmerfüllungen. Nach Bassett und Snyder.

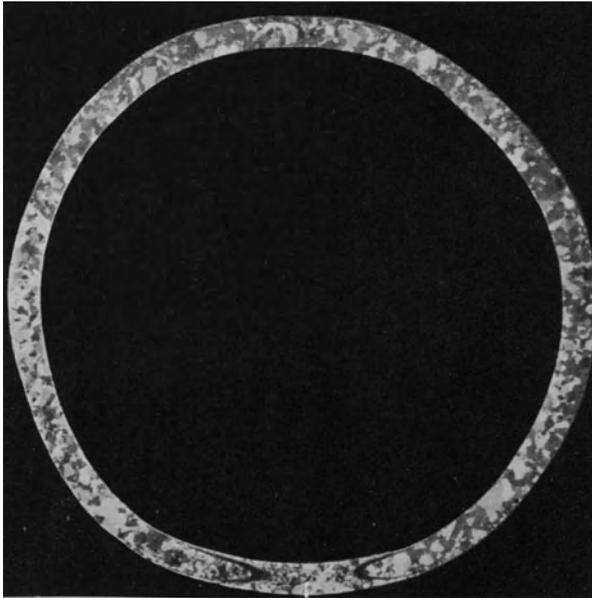


Abb. 243. Wie vorige Abbildung. Schnitt in größerer Entfernung von der Presse.

verschweißt dieses mit dem Bleirest, ohne ihn vollständig aufzuschmelzen. Die Oxyde haben somit keine Gelegenheit, an die Badoberfläche aufzusteigen und sind daher an der Grenze der beiden Aufnehmerfüllungen angereichert. Die oxydische Grenzzone wandert nun beim Auspressen der neuen Füllung in den Kabelmantel und macht sich hier auf weite

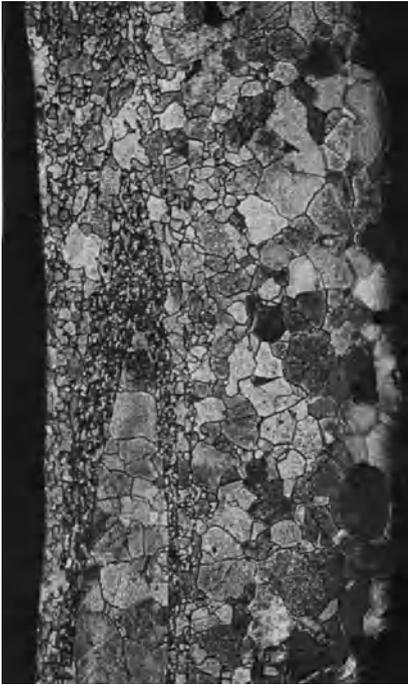


Abb. 244. Weichblei-Kabelmantel. Querschnitt mit Anteilen zweier Aufnehmerfüllungen. 10:1.

Strecken hin mehr oder weniger bemerkbar. Querschnitte durch das Kabel zeigen in verschiedenen Entfernungen einen Aufbau, wie ihn etwa Abb. 242 und 243 wiedergeben (37). In Abb. 242 sind auf beiden Seiten nahe der oberen und in etwas größerer Entfernung von der unteren Schweißnaht „Zungen“ zu erkennen.

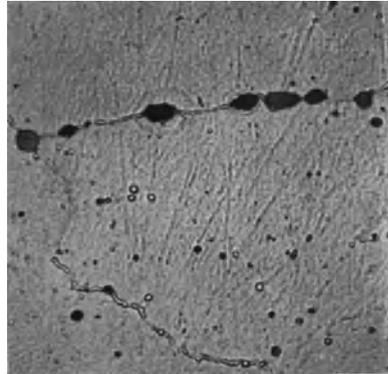


Abb. 245. Grenzzone zweier Aufnehmerfüllungen aus voriger Abbildung mit Oxydeinschlüssen. 1200:1.

Durch je eine obere und untere Zunge wird das Blei der neuen Füllung gegen das der vorhergehenden abgegrenzt. In Abb. 243 sind die unteren Zungen einander näher gekommen, in der oberen Schweißnaht hat eine Vereinigung des rechten und linken Bleistromes der neuen Füllung stattgefunden. Der Aufbau einer Zunge im einzelnen ist in Abb. 244 und 245 dargestellt. Zu beachten sind die Oxydeinschlüsse und Poren, sowie das verfeinerte Korn in der Grenzzone. Letzteres ist eine Folge der vielen Verunreinigungen, die das Kristallwachstum bei der sich dem Pressen unmittelbar anschließenden Rekristallisation behindern. Die Poren können unter Umständen den Mantel in seiner ganzen Dicke durchsetzen und zu Undichtigkeit führen. Die Oxydeinschlüsse schaffen ferner, soweit sie in die Schweißnaht gelangen, schwache Stellen. Bei mechanischer Beanspruchung des

Kabels beim Verlegen oder im Betrieb oder in der Biegeprobe können hier Längsrisse entstehen. Die Längsrisse in Kabeln mit schlechter Verschweißung treten unter Innendruck im Kurzversuch häufig neben der Schweißnaht, dagegen bei mehrtägiger Beanspruchung mit $\frac{1}{4}$ der normalen Bruchbelastung, ähnlich wie im praktischen Betrieb, in der Schweißnaht auf (502). Dies deutet an, daß nicht nur die Festigkeit im Kurzversuch, sondern auch die Dauerstandfestigkeit der Naht von Wichtigkeit ist. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Abbildung des Schrifttums hingewiesen (479), die zeigt, daß kurz vor Vereinigung der beiden Bleiströme einer neuen Füllung neben der Schweißnaht stärkere Oxyd-

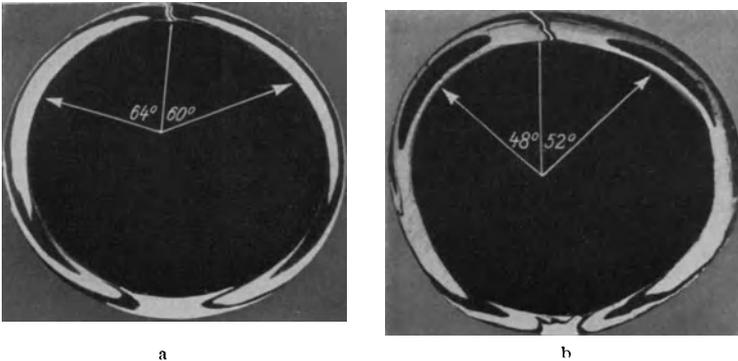


Abb. 246 a und b. Im Modellversuch aus Plastilin verschiedener Färbung hergestellter Kabelmantel. Schnitt b 2,9 m hinter Schnitt a. Nach von Göler und Schmid. 2:1.

anhäufung eintreten kann als nach der Vereinigung in der Schweißnaht selbst. Die mechanische Schwächung einer oxydreichen Zone beruht wohl neben der mangelhaften Verschweißung auf der Querschnittsverminderung durch die Poren und Einschlüsse. Grundsätzlich kann auch das feine Korn einer solchen Zone zu Schäden Anlaß geben, wenn die Beanspruchung langfristig ist und Kriechen erfolgt; denn die Kriechgeschwindigkeit wird mit abnehmender Korngröße erhöht.

Mehrere Arbeiten haben sich mit dem Zustandekommen der oben beschriebenen Zungen befaßt (146, 214). Es soll vor allem auf die zuletzt genannte Bezug genommen werden, da sie sich auch mit den Fließvorgängen im Pressenkopf eingehend befaßt. Es wurden Modellversuche mit Wachs an dem in Abb. 235 wiedergegebenen Pressenkopf durchgeführt. Zunächst wurde der Aufnehmer mit weißem Wachs gefüllt und dieses ausgepreßt. Dann wurden abwechselnd Scheiben aus schwarzem und grauem Plastilin eingelegt und der Inhalt des Aufnehmers verpreßt. Querschnitte durch das ausgepreßte Rohr in verschiedenen Abständen sowie Schnitte durch den Preßrest ergaben Aufschlüsse über den Fließvorgang. Es zeigte sich nun vor allem, daß die verschiedenen Bezirke einer horizontalen Schicht im Aufnehmer entsprechend den verschie-

denen Fließwegen auch mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit strömen. Auf einen Querschnitt durch das fertige Rohr sind dementsprechend Zonen mehrerer Füllungen verteilt. Abb. 246 zeigt zwei derartige Schnitte, die den Rest der ersten und weitere vier bzw. fünf Schichten der zweiten Füllung erkennen lassen. Eine neue Lage tritt jeweils in der rechten und linken oberen Hälfte unter den angeschriebenen Winkeln zuerst auf, um sich von dort aus nach oben und unten zu verbreitern. Die obere und vor allem die untere Schweißnaht enthalten noch Reste

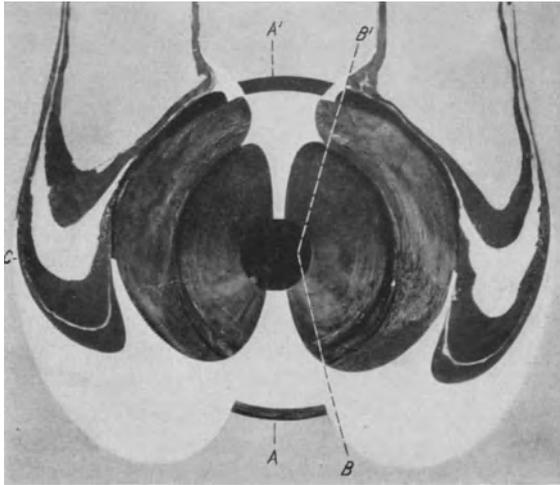


Abb. 247. Preßrest des Modellkabelmantels der vorigen Abbildung. Schnitt in der Trennfugenebene senkrecht zur Kabelrichtung. Nach von Göler und Schmid.

der ersten Füllung. Ein Querschnitt durch den Preßrest, der die beiden links und rechts der Brücke vom Aufnehmer kommenden Wachsströme enthält (Abb. 247) und in dem unten die Umlenkung der Ströme nach vorne erfolgte, läßt nun die Fließvorgänge sehr klar erkennen. Man bemerkt, daß die wandnahen Gebiete in der Fließgeschwindigkeit sehr stark zurückbleiben. Das zuletzt ausgepreßte graue Plastilin ist beiderseits nur oben vorgedrungen und in die Kabelrichtung umgelenkt worden. Es erscheint daher im Kabel zuerst an den oben beschriebenen Stellen. Im unteren Teil der Pressenkammer hat sich ein fast totter Raum gebildet, in dem sich die Reste der ersten Füllung befinden. Von hier aus wird die untere Schweißnaht lange mit weißem Plastilin versorgt.

Die kurz dargestellten Ergebnisse sind für das Verständnis der Bleikabelmäntel sehr wichtig, wengleich eine vollständige Übertragung auf andere Pressen und auf den Werkstoff Blei mit Rücksicht auf die veränderte Wand- und innere Reibung nicht statthaft ist. Die Zungenbildung und der Ort ihrer ersten Entstehung ist nunmehr aufgeklärt.

Daß die obere Schweißnaht meist schmal, die untere breit und aus mehreren Zonen zusammengesetzt ist, erklärt sich durch die bevorzugte Bildung der toten Räume auf der Unterseite (Abb. 247). Durch eine etwas andere Gestaltung des Pressenkopfes konnte dieser in den Modellversuchen günstiger gestaltet werden. Da man in einem Kabelquerschnitt mit Anteilen verschiedener Füllungen rechnen muß, ist bei einem Legierungswechsel der Pressenkopf vollständig zu entleeren (542). Ist eine Füllung aus irgendwelchen Gründen besonders stark verkrätzt, so

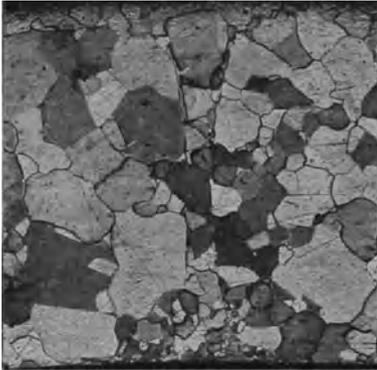


Abb. 248. Weichblei-Kabelmantel mit nur einer Schweißnaht. 10:1.

besteht die Gefahr, daß die Schweißnähte lange mit dieser Krätze gespeist werden.

Da die Frage der Schweißnähte schon seit langem beachtet wurde, sind viele Vorschläge zur Behebung der angegebenen Mißstände gemacht worden und zum Teil mit Erfolg im Gebrauch. Das Pressen unter Wegfall der oberen Schweißnaht (549, 505) ist bereits erwähnt worden. Abb. 248 stellt die untere Schweißnaht eines von einer solchen Presse stammenden Weichbleimantels dar. Die Verschweißung ist völlig einwandfrei. Daß man die Schweißnaht über-

haupt noch im Gefüge erkennt, ist ohne praktische Folgerungen.

Wichtig ist naturgemäß die Verwendung von wenig verkrätzenden Bleisorten. Diese Frage ist auf S. 180 eingehend behandelt worden. Dort wurde gezeigt, daß vor allem sehr geringe Antimongehalte im Weichblei in dieser Hinsicht schädlich wirken. Manche Kabelwerke entfernen daher Spuren von Antimon aus Weichblei durch Zugabe von entsprechend kleinen Mengen Kalzium (S. 208). Harris-Weichblei soll sich durch besondere Schaumfreiheit auszeichnen (196, S. 4). Durch sachgemäßes Schmelzen und Gießen lassen sich die Schäden der Verkrätzung vermindern (S. 180). Das Blei soll aus dem Schmelzkessel möglichst tief abgelassen werden. Zuführung durch Rohre, die manchen Ortes mit Leuchtgas durchgespült werden, ist der Verwendung von Rinnen vorzuziehen. Schnelles Senken des Preßstempels nach dem Einfüllen von Blei ist von Wichtigkeit. Es sind Anlagen beschrieben worden, wo das Blei in einem geschlossenen, geheizten Rohrsystem von einem zentralen Kessel aus zu den Aufnehmern mehrerer Pressen geleitet und von dort wieder zurückgeführt wird (550). In anderen Anlagen ist der geschlossene Schmelzraum und der Aufnehmer mit CO_2 gefüllt und das Blei kommt erst als fertiger Kabelmantel mit Luft in Berührung (157).

Weitere Maßnahmen bezwecken unter Verzicht auf eine vollständige Verhinderung der Oxydbildung die Entfernung der gebildeten Krätze, was weniger kostspielig ist als etwa das letztgenannte Verfahren. Bewährt hat sich vor allem ein Abstreichen der verkrätzten, noch flüssigen Oberfläche der Aufnehmerfüllung in der sog. Bleiabtrennvorrichtung (164), ferner der in Berlin-Gartenfeld entwickelte und von Krupp-Gruson gebaute Füllaufsatz (Abbildung 249) (635). Die verkrätzte Oberfläche des Bleiblockes wird durch Senken des vorn konisch ausgebildeten Preßstempels im flüssigen oder festen Zustand herausgetrieben. Die Schmelze läuft in den ringförmigen, durch sechs Rippen unterteilten Kanal, aus dem sie nach Erstarren leicht entfernt werden kann. Schon erstarrtes Blei wird als Rohr ausgepreßt, das zwecks besserer Entfernung durch die drei den Preßstempel berührenden Stege an der Innenwand des Aufsatzes aufgeschlitzt wird.

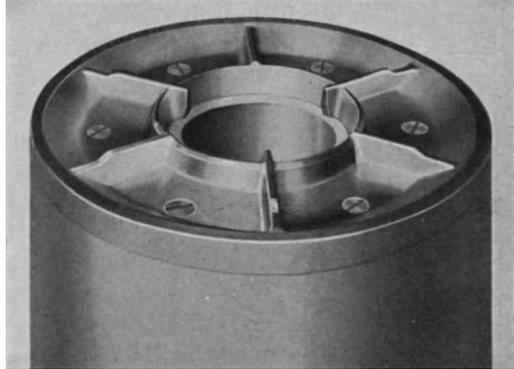


Abb. 249. Füllaufsatz für Bleikabelpressen. D.R.P. 610933.

Grundsätzlich anders ist man in den Pirelli-Werken vorgegangen. Man hat dort Kabelpressen konstruiert, die fortlaufend arbeiten (158). Der Grundgedanke, dem die Ausführung nach Henley (274) ähnlich ist, ist in

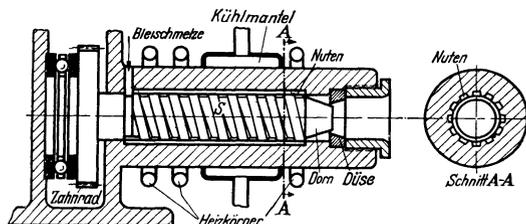


Abb. 250. Schema einer fortlaufend arbeitenden Kabelpresse.

Abb. 250 dargestellt. Das Blei wird flüssig in den hinteren Teil der Presse eingeführt. Es läuft in den Gängen der zentralen Spindel und in den Längsnuten der zylinderförmigen Innenwand des Gehäuses nach vorn, um hier abgekühlt zu werden und zu erstarren. Das feste Blei wird durch die Schraube nach vorn getrieben und zwischen Dorn und Matrize zu einem Rohr ausgepreßt, das sich um das durch die hohle Spindel herangeführte Kabel herumlegt. Eine Drehung des ganzen Bleihaltendes wird durch die Verankerung in den Längsnuten verhindert.

Die Pirelli-Bleimantel-Umpreßmaschine des Krupp-Grusonwerkes weicht von der Henley-Pressen, die heute nicht mehr gebaut wird, in mehrfacher Hinsicht ab. Das Kabel tritt durch den feststehenden

durchbohrten Innenteil ein. Um diesen dreht sich eine hohlzylindrische Schnecke mit Innen- und Außengewinde in einem feststehenden Stahlzylinder. Längsnuten befinden sich auf dem Innenteil und in dem Stahlzylinder. Das flüssige Blei tritt zwischen Innenteil und Innen-

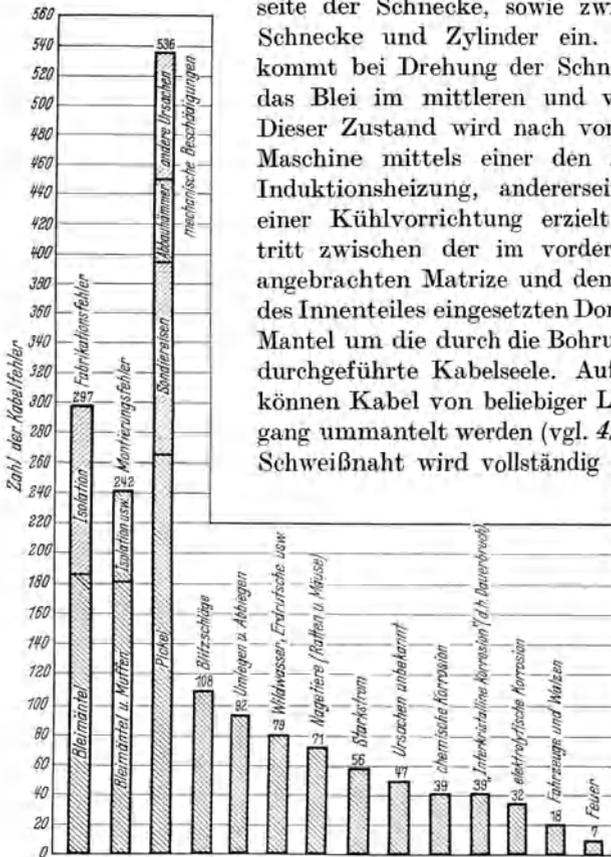


Abb. 251. Schweizer Statistik von 1663 Kabelfehlern der Jahre 1927-1936. Nach Gertsch (200).

seite der Schnecke, sowie zwischen Außenseite der Schnecke und Zylinder ein. Eine Förderwirkung kommt bei Drehung der Schnecke zustande, sobald das Blei im mittleren und vorderen Teil erstarrt. Dieser Zustand wird nach vorherigem Anheizen der Maschine mittels einer den Zylinder umfassenden Induktionsheizung, andererseits durch Einschalten einer Kühlvorrichtung erzielt. Das erstarrte Blei tritt zwischen der im vorderen Teil des Zylinders angebrachten Matrize und dem in das vordere Ende des Innenteiles eingesetzten Dorn aus. Es legt sich als Mantel um die durch die Bohrung des Innenteiles hindurchgeführte Kabelseele. Auf der Umpreßmaschine können Kabel von beliebiger Länge in einem Arbeitsgang ummantelt werden (vgl. 422). Die Bildung einer Schweißnaht wird vollständig unterbunden.

Man könnte daran denken, die Frage der Krätzbildung auch dadurch zu lösen, daß man eingesetzte, saubere Bleiblöcke im Aufnehmer verpreßt. Wie vorläufige Laboratoriumsversuche zeigten, ist hier bei in- folge der an Luft nie ganz zu vermeidenden Oxydhaut mit einer einwandfreien

Verschweißung verschiedener Füllungen nicht zu rechnen (427). Es ist aber möglich, daß die Durchknetung des Bleies bei diesen Versuchen zu gering war.

Weitere Kabelmantelschäden sind im Schrifttum beschrieben. Durch die Unterbrechung nach Auspressen einer Aufnehmerfüllung entsteht ein sog. Bambusring (479). An solchen Stellen können unerwünschte Querschnittsveränderungen auftreten. Sie werden in der Umpreßmaschine vermieden (s. oben). Tierfraß, Korrosion und Dauerbruch wurden an anderer Stelle ausführlich behandelt.

Abb. 251 gibt einen Gesamtüberblick über die bei Fernmeldekabeln beobachteten Fehlerscheinungen auf Grund einer Schweizer Statistik.

3. Rohre, Drähte, Trapse.

a) **Herstellungsverfahren.** Das Bleirohrpressen erfolgt meist in stehenden Pressen. Es wird nach dem direkten oder umgekehrten Verfahren (S. 211) gearbeitet. Das Blei wird um den die Achse des Aufnehmers bildenden Dorn herumgegossen und zwischen Dorn und Matrize als Rohr

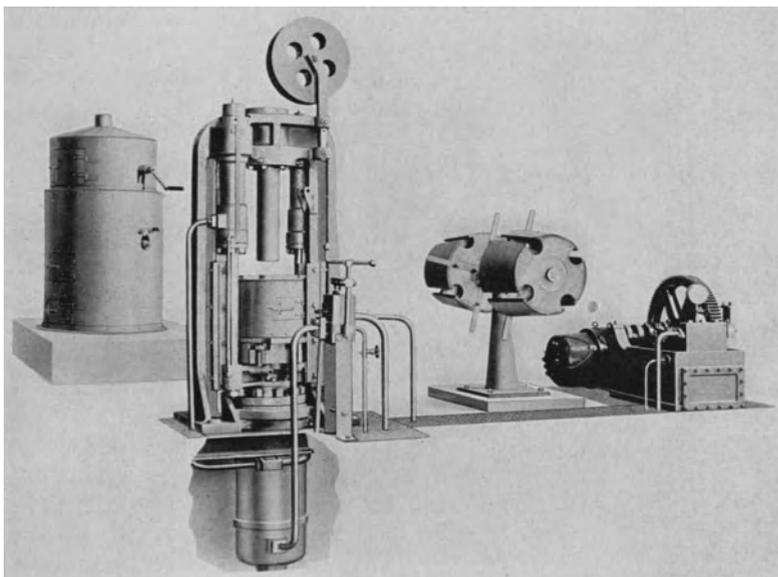


Abb. 252. Hydraulische Bleirohr-Preßanlage. Krupp-Grusonwerk.

ausgepreßt. In Pressen, die nach dem direkten Verfahren arbeiten, ist der Dorn entweder mit dem Preßstempel starr verbunden oder steht fest und läuft in dem mit einer Bohrung versehenen Preßstempel. Die neueste von Krupp-Gruson gebaute Bleirohrpresse für einen Betriebsdruck von 300 Tonnen arbeitet nach dem umgekehrten Verfahren. Die in Abb. 252 dargestellte Anlage enthält neben der eigentlichen Presse noch einen Schmelzofen für Kohlenfeuerung, den Haspel mit zwei auswechselbaren Aufwickeltrommeln und die der Erzeugung von Druckwasser dienende Pumpe. Die Presse (Abb. 253) ist im Rahmenbau ausgeführt, d. h. der unter der Arbeitsbühne befindliche Preßzylinder, die Grundplatte, Zuganker und Holm bestehen aus einem Stahlgußstück. Im Holm ist der hohle Preßstempel befestigt. Der darunter befindliche, heizbare Aufnehmer ist auf den Preßtisch nicht zu starr aufgeschraubt. Dieser wird vom Preßkolben getragen. Wenn der Preßkolben durch das Druck-

wasser aufwärts bewegt wird, schiebt sich somit der Aufnehmer über den Preßstempel nach oben. Bronzene Führungsstopfen an der unteren Außenwand des Preßstempels, die um einige Zehntel Millimeter vorstehen, sorgen hierbei für die notwendige Führung. In den Preßstempel ist unten die Matrize eingesetzt. Der Dorn ist in die sog. Dornplatte eingeschraubt.

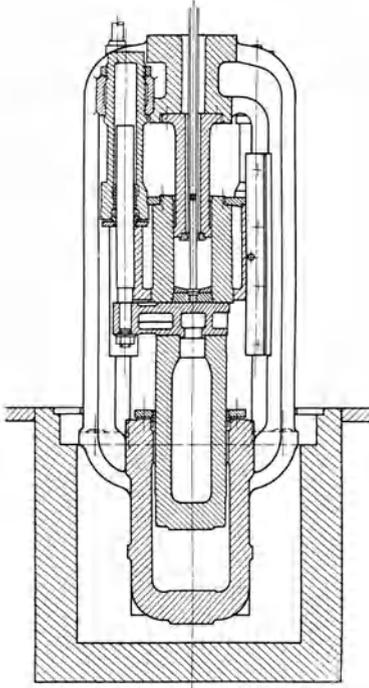


Abb. 253. Bleirohrpresse der vorigen
Abbildung in Preßstellung.
Krupp-Grusonwerk.

Diese wird auf den Preßtisch aufgesetzt, indem die Verbindung zwischen Preßtisch und Aufnehmer gelöst und dieser allein mit Hilfe der beiden seitlich am Holm sitzenden Hilfszylinder hochgefahren wird. Beim Herunterlassen des Aufnehmers schiebt sich Dornplatte mit Dorn in diesen hinein und schließt ihn nach unten ab. Das flüssige Blei wird fallend in den Aufnehmer vergossen, wobei dieser vorgewärmt sein muß. Damit die Zentrierung des Dornes nicht aufgehoben wird, wird dieser durch ein Zentrierstück in seiner Mittellage festgehalten. Das Zentrierstück sitzt in der Füllscheibe, die vor dem Vergießen auf den Aufnehmer aufgesetzt wird. Die Füllscheibe wirkt wie ein Sieb, das das Blei nur senkrecht nach unten fallen läßt. Eine einseitige Erwärmung und Verbiegen des Dornes wird so vermieden. Wenn das Blei in der Einflußtrommel der Füllscheibe erstarrt ist, wird diese entfernt und der Aufnehmer bis zur Berührung von Blei und Preßstempel hochgefahren, so daß die vollständige Erstarrung des Bleies unter Druck erfolgt und Lunkerbildung vermieden wird.

Der Bleiinhalt des Aufnehmers wird fast vollständig ausgepreßt. Der Preßrest und die Schale, d. i. die Gußhaut des Blockes, bleiben bei dem anschließenden Herablassen des Aufnehmers zwecks Neubeschickung an dem Preßstempel hängen. Man entfernt nur die Schale, so daß der Preßrest mit der nächsten Füllung verschweißet. Man bezweckt hiermit nicht die Herstellung endloser Rohre wie beim Kabelpressen, sondern nur eine Abkürzung des Arbeitsverfahrens. Das endlose Rohr wird zwecks Entfernung der minderwertigen Teile an der Grenze zweier aufeinanderfolgender Füllungen zerschnitten.

Bleirohre werden von den dünnsten Abmessungen bis zu Innendurchmessern von 300 mm gepreßt. Dünne Rohre werden auf der Trommel aufgerollt, dicke in geraden Stücken geliefert. Bei sehr dünnen Rohren

würde ein Dorn von der Länge des Aufnehmers nicht mehr die notwendige Starrheit besitzen. Man verwendet in diesem Fall Stegdorne, wobei das Blei durch die Stege geteilt wird und hinter ihnen wieder verschweißt. Nach diesem Prinzip arbeitet z. B. die Lötrohr- bzw. Lötdrahtpresse von Krupp-Gruson. Die „Stege“ sind hier als massiver Ring ausgebildet, der mit 3 Öffnungen zum Durchtritt der Bleiströme versehen ist. Durch den hohl ausgebildeten Dorn wird geschmolzenes Kolophonium in das Lötrohr eingeführt. Dieses ermöglicht ein Löten ohne Lötwasser.

Mantelrohre mit Zinneinlage, die für sehr weiches, bleilösendes Wasser vorgesehen sind, werden hergestellt, indem in den Aufnehmer eine Hülse zentrisch eingesetzt und mit Blei umgossen wird. Nach Herausnehmen der Hülse wird der Innenraum mit Zinn ausgegossen. Das Verpressen muß langsamer erfolgen als das Pressen von Bleirohren, da sonst die Gefahr des Aufreißen des Zinnüberzuges besteht. Die Zinneinlage kann auch auf dem Weg der Schmelzverzinnung erhalten werden. Geschwefelte Rohre werden hergestellt, indem in das vordere Ende des Rohres, sobald dieses sich über den Dorn vorwärtsgeschoben hat, Schwefel gebracht wird. Es entsteht eine Innenschicht aus Bleisulfid und freiem Schwefel.

Die Bleitrapspresen arbeiten mit zwei Aufnehmern. Die von diesen kommenden Bleiströme verschweißen an gegenüberliegenden Stellen des Dornes zu einem einheitlichen Rohr. Es wird also das gleiche Prinzip wie bei den älteren Kabelpressen nach Huber (S. 219) angewandt. Die S-Form oder andere Formen der Geruchverschlüsse kommen dadurch zustande, daß in den beiden Aufnehmern mit verschiedenem Preßdruck gearbeitet wird. Die Steuerung der Presse wird von geübten Arbeitern nur nach Augenmaß vorgenommen.

Das Drahtpressen sowie das Pressen von Bändern und Profilen kann in allen Bleirohrpressen erfolgen, wenn die geeigneten Matrizen eingesetzt werden. Beim Pressen von Drähten werden vielfach Matrizen mit mehreren Bohrungen verwandt. Auch Bleiwolle, die einen wertvollen Dichtungswerkstoff darstellt, kann durch Pressen hergestellt werden. Sie kann aber auch anderweitig, z. B. durch Hobeln, gewonnen werden. Die Verwendung von Bleistrieken, sog. Riffelblei, an Stelle von Bleiwolle, bietet manche Vorteile. Dichtungsblei soll nach amerikanischen Normen (377) mindestens 99,73 % ig sein und wenig an härtenden Bestandteilen (As, Sb, Sn) enthalten. Die Verwendung von Blei-Tellur (102) erscheint mehr wie eine Mode.

b) Aufbau. Besondere Erscheinungen und Fehler. Querschlitze durch gepreßte Drähte und Rohre geben einen guten Überblick über den Aufbau und lassen z. B. Zonen mit unterschiedlicher Korngröße klar hervortreten. Längsschliffe beschränken sich auf bestimmte Stellen des Umfanges, sind aber in Einzelfragen manchmal aufschlußreicher als Querschlitze, da sie z. B. den Fließvorgang meist gut erkennen lassen. So

zeigt der Schliff eines Hartbleidrahtes (Abb. 254) Zeilengefüge, wobei die Zeilen von dem zuletzt erstarrenden Eutektikum Blei-Antimon herühren. Zeilengefüge ist oft auch in Weichbleirohren zu erkennen, da

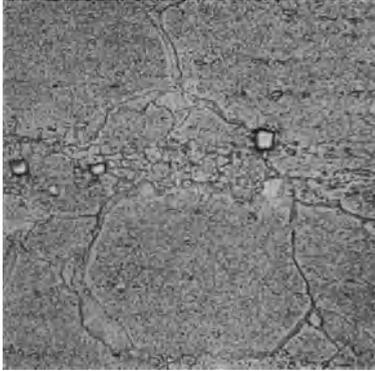


Abb. 254. 2,5 % Sb. Draht im Längsschliff. Zeilengefüge. Verbreiterte Korngrenzen ähnlich wie in Abb. 185. 500 : 1.

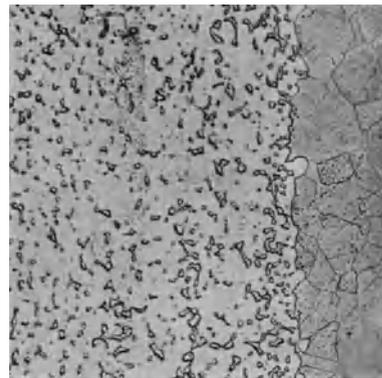


Abb. 255. Mantelrohr mit Zinneinlage. Eutektische Struktur der (bleihaltigen) Zinnschicht. 150 : 1.

geringe Beimengungen anderer Metalle schon sichtbare Kristallseigerung hervorrufen können.

Die Korngröße von gepreßten Bleifabrikaten nimmt mit steigender Preßtemperatur zu. Ferner dürfte das Korn mit zunehmender Preßgeschwindigkeit feiner werden. Eine beobachtete Zunahme der Kriechgeschwindigkeit von Kabelmänteln, die mit steigender Verformungsgeschwindigkeit gepreßt worden waren, kann im gleichen Sinne gedeutet werden.

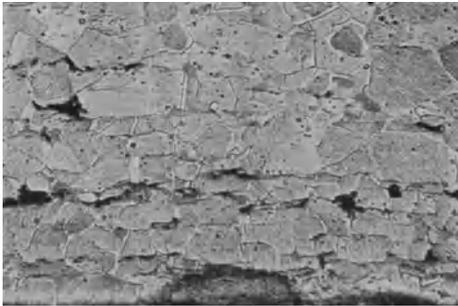


Abb. 256. 0,4 % Sb. Querschliff eines Bleirohres nahe der Innenwand. Hohlräume und Krätze. 500 : 1.

Ein Längsschliff durch die Übergangszone von Zinn und Blei in einem Rohr mit Zinneinlage zeigt einwandfreie Verschweißung beider Metalle.

Offenbar wurde kein reines Zinn verwandt (Abb. 255).

Einschlüsse von Krätze können in manchen Bleirohren nachgewiesen werden. Im Querschliff eines Rohres (Abb. 256) ist eine stark verkrätzte Zone mit Hohlräumen nahe der Innenwand zu erkennen. Das Korn ist hier feiner als in den äußeren Teilen des Rohres. Die Krätze hat sich offenbar teilweise am Dorn festgesetzt und ist von hier in die Innenwand

des Rohres gelangt. Das Blei hatte einen Antimon Gehalt von 0,4%, der nach Abb. 205 die Verkrätzung begünstigt. Das Rohr war infolge Aufweitung bzw. Aufreißens ausgebaut worden. Dieses Versagen steht vermutlich in keinem Zusammenhang mit der Verkrätzung, sondern

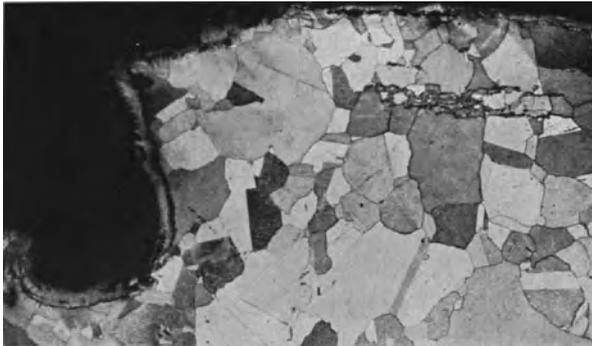


Abb. 257. Bleirohr im Querschliff. Krätzeeinschlüsse. Lochfraß. 50:1.

war durch zu geringe Wandstärke, bzw. zu niedrigen Antimon Gehalt, verursacht worden. Eine verkrätzte Zone von der Außenwand eines Rohres und aus einer etwas tieferen Stelle in Abb. 257 ist wieder durch

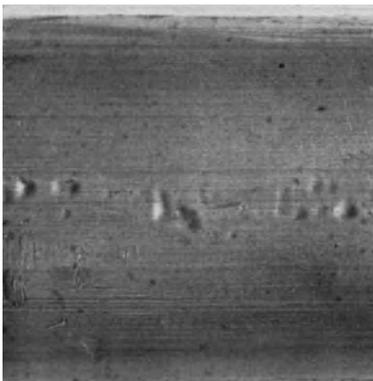


Abb. 258. Bleirohr mit Blasenbildung.
1,5:1.



Abb. 259. Bleirohr mit Querriß infolge
Dauerbruches. 1,6:1.

feines Korn und Poren gekennzeichnet. Diese Abbildung zeigt ferner eine lochartige Anfrassung des Bleirohres infolge Korrosion. Die blasige Oberfläche des in Abb. 258 dargestellten Rohres rührt wohl von Gaseinschlüssen her. Die Gaseinschlüsse wurden in der Presse zusammenge drückt und dehnten sich beim Austritt des Rohres aus der Matrize aus.

Versagen von Bleirohren kann außer durch Korrosion durch Auftreten von Querrissen, Aufweitung und anschließende Bildung von

Längsrissen eintreten. Querrisse kennzeichnen den Dauerbruch. Wasserleitungsrohre sollen an den Abzweigungen vom Eisenrohr zu der Hausleitung besonders gefährdet sein, vor allem, wenn zu tief ausgeschachtet wird und das Bleirohr ohne Unterstützung liegt. Die Gefügeuntersuchung des in Abb. 259 wiedergegebenen Rohres mit Querriß zeigte auffallend großes Korn. An den Korngrenzen waren Risse zu erkennen, die zum Teil ein zusammenhängendes System bildeten, wie es für den Schwingungsbruch von Blei (Abb. 181) charakteristisch ist.

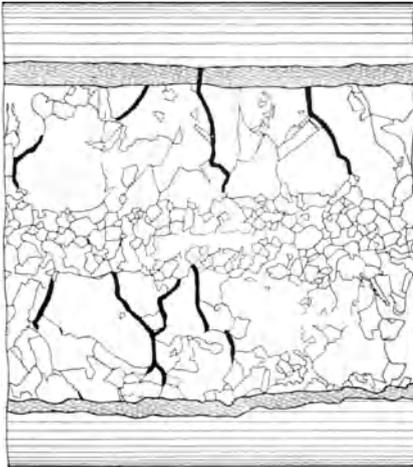


Abb. 260. Bleirohr mit unterschiedlicher Korngröße im Längsschliff. Querrisse in den grobkörnigen Zonen. Nach Jones (332).

Korngrenzenrisse und daraus entstehende Querbrüche sollen auf Grund langjähriger Erfahrungen auch ohne ausgeprägte Wechselbeanspruchung auftreten, vor allem in Rohren, die in ein anderes Medium, z. B. Erde oder Zement, eingebettet sind. Die schematische Darstellung eines flachgeführten Längsschliffes durch ein Rohr mit Querrissen zeigte Zonen sehr verschiedener Korngröße (Abb. 260). Ein innerer feinkörniger Streifen wird von zwei Bereichen groben Kornes eingefaßt. Die beiderseitige Randzone ist aus nicht näher erläuterten Gründen besonders feinkörnig. Kennzeichnend

und mit ähnlichen Beobachtungen der Bleiforschungsstelle in Einklang ist nun das Auftreten der Querrisse an den Korngrenzen der großen Kristalle. Meist machen die Risse an der Grenze gegen die feinkörnigen Streifen halt. Stark unterschiedliche Korngrößen und auch grobes Korn allein sollen nun ganz allgemein das Auftreten ähnlicher Erscheinungen begünstigen. Das betrachtete Rohr war in Zement eingebettet gewesen. Korrosion kann nicht zur Bildung der Korngrenzenrisse geführt haben, da diese zum Teil im Inneren entstanden und nicht bis zur Oberfläche vorgedrungen sind. Die Risse wurden mit der unterschiedlichen Kriechgeschwindigkeit grob- und feinkörniger Zonen in Zusammenhang gebracht (S. 121). Grobkörniges Blei zeigt ferner nach längerem Kriechen manchmal nahezu verformungslosen Bruch (S. 128). Das Kriechen kann, außer durch Innendruck, durch Ausdehnung und Zusammenziehung infolge von Temperaturschwankungen oder durch wiederholtes schwaches Hin- und Herbiegen hervorgerufen werden. Auch stärkeres Hin- und Herbiegen könnte mit Rücksicht auf die geringere Biegezahl des grobkörnigen Werkstoffes zu ähnlichen

Erscheinungen führen. Daß Längsspannungen und nicht Tangentialspannungen an dem Auftreten der Risse beteiligt sind, ergibt sich aus ihrem queren Verlauf.



Abb. 261. Geplatzttes Bleirohr. 1,2:1.

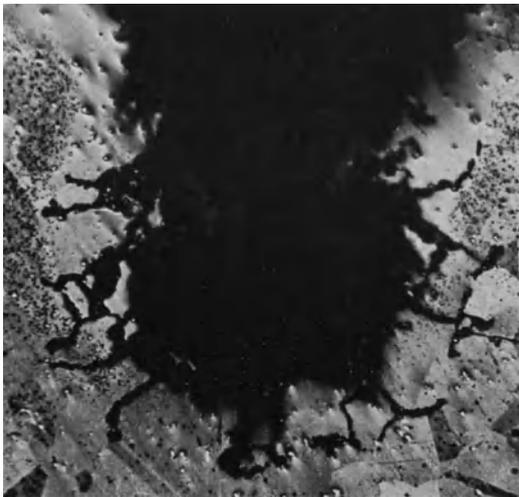


Abb. 262. Querschliff durch einen Längsriß eines Rohres. Von der Wand des Risses feinere Risse ausgehend. 150:1.

Aufweitung und Längsrisse treten in Bleirohren als Folge eines für die Wandstärke zu großen Innendruckes auf. Soweit dieser auf dem Gefrieren des Rohrinhaltes beruht, gibt es dagegen von seiten des Werk-

stoffes aus kaum einen Schutz. Wohl sind Legierungen vorgeschlagen worden, die sich im Falle von wiederholtem Frost mit dazwischenliegenden Tauperioden günstiger verhalten sollen als Weichblei oder auch Hartblei (551). Doch liegen keine genügenden praktischen Erfahrungen vor (S. 55). Ein typischer Längsriß, von ungenügender Wandstärke des Rohres herrührend, ist in Abb. 261 zu erkennen. Die Längsfurchen rühren wohl von Preßriefen, vielleicht auch von Zeilengefüge, her, da das Blei 0,4% Sb enthielt (vgl. Abb. 254). Ein anderes Rohr mit Aufweitungen und Längsrissen zeigte bei der Gefügeuntersuchung besonders lehrreiche Erscheinungen. So erkennt man im Querschnitt durch die

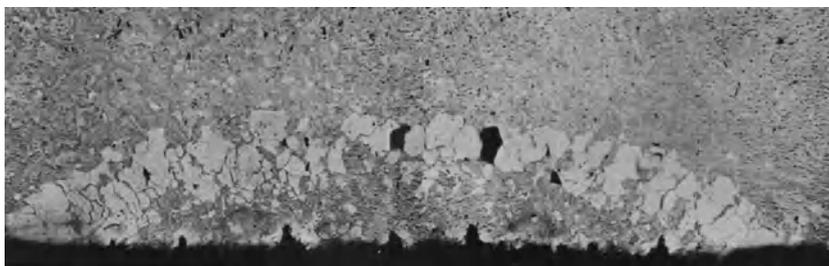


Abb. 263. Bleirohr. Korngrenzenrisse in grobkörniger Zone. 20:1.

Umgebung eines Längsrisse (Abb. 262), daß vom Grunde der ausgerundeten Vertiefung aus, wo die Spannungen örtlich erhöht sind, zahlreiche weitere Risse in das Innere vordringen. Hierbei ist auch eine Mitwirkung von Korrosion möglich. Der Querschnitt einer aufgeweiteten Wandstelle (Abb. 263) zeigt eine ringförmige Zone mit besonders grobem Korn. In dieser Zone sind zahlreiche Korngrenzenrisse vorhanden, die an der Grenze gegen das feinkörnige Gefüge Halt machen. Diese örtliche Beschränkung der Risse ist wohl ähnlich wie in Abb. 260 durch die geringe amorphe Plastizität der groben Kristalle bzw. deren Neigung, beim Kriechen vorzeitig zu brechen (S. 128), bedingt. Die Risse verlaufen im Gegensatz zu Abb. 260 radial, lassen sich also auf die durch den Innendruck ausgelösten Tangentialspannungen zurückführen.

Die ringförmige Zone mit grobem Korn ist nicht durch den Preßvorgang entstanden, sondern durch nachträgliche, im einzelnen nicht zu erklärende Verformung und Rekristallisation. Aufnahmen in stärkerer Vergrößerung zeigten nämlich in den Kristallen der feinkörnigen Zone gerichtete Ausscheidungen, ähnlich wie in Abb. 185, die für lange gelagerte, ausgehärtete Legierungen kennzeichnend sind. Diese Kristalle sind somit die ursprünglichen, während des Pressens gebildeten. Dagegen enthielten die groben Kristalle keine stäbchenförmigen Ausscheidungen, sondern größere runde Antimonteilchen, ähnlich Abb. 268. Unregelmäßigkeiten des Kornes können schon durch das Aufrollen der Rohre auf dem Haspel

hervorgerufen werden. Die außen liegende gezerrte und innen liegende gestauchte Zone rekristallisiert hierbei unter Umständen grob. Ein solches Rohr kann unter Innendruck zu einer Erscheinung führen, wie sie in Abb. 264 dargestellt ist. Die feinkörnigen Zonen sind hier stärker gekrochen als die grobkörnigen, sodaß sich entsprechende Unterschiede in der Wandstärke herausgebildet haben (332).

c) **Wandstärke und Dauerstandfestigkeit von Weich- und Hartbleirohren.** Seit Jahren sind in Deutschland und anderswo Bestrebungen vorhanden, die höhere Festigkeit von legiertem Blei zu einer Verringerung der Wandstärke von Wasserleitungsrohren auszunutzen (250, 564). Wenn es sich hierbei um die Sicherheit gegen plötzliche starke Drucksteigerung durch Wasserschläge oder andere Ursachen handelt, ist die Zugfestigkeit der betreffenden Legierung die geeignete Konstruktionsunterlage. In Wirklichkeit kommt es aber bei Wasserleitungen nicht nur auf Widerstandsfähigkeit gegen Druckschläge an, sondern ebenso sehr auf den Widerstand der Rohrwände gegen den laufenden Betriebsdruck, also auf ihre Dauerstandfestigkeit. Wenn in der Deutschen Umstellnorm DIN 1397 U Hartblei mit 1 % Sb an Stelle von Weichblei für Wasserleitungsrohre vorgeschrieben und die Wandstärke der verschiedenen Rohrsorten gegenüber der früheren Norm um rund $\frac{1}{3}$ geringer angegeben wird, so liegt somit dieser Umstellung die Annahme zugrunde, daß die Dauerstandfestigkeit der Legierung um mindestens $\frac{1}{3}$ höher ist als die von Weichblei.

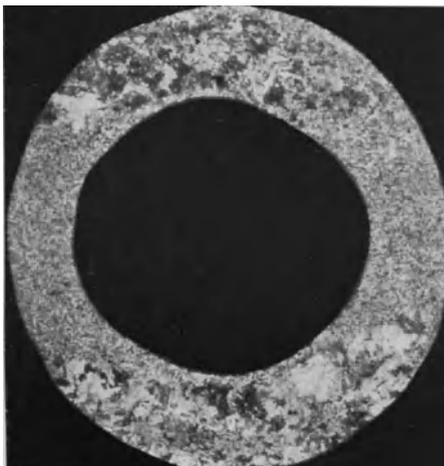


Abb. 264. Bleirohr mit unterschiedlicher Aufweitung infolge ungleichmäßiger Korngröße. Nach Jones (332).

Wie im Abschnitt Dauerstandfestigkeit auf Grund umfangreicher Untersuchungen der Bleiforschungsstelle gezeigt wurde (S. 130), trifft diese Voraussetzung nur zu, wenn Hartblei im voll ausgehärteten Zustand vorliegt (298). Hierzu ist einmal notwendig, daß das Verpressen der Hartbleirohre bei nicht zu tiefer Temperatur erfolgt, dann, daß die Legierung einige Hundertstel Prozent As und möglichst auch geringe Kupferbeimengungen enthält (S. 23). Die Härte der Rohre erreicht in diesem Falle einen Wert von kaum weniger als 10 Brinelleinheiten. Hartblei mit dieser Härte wurde Hartblei A genannt. Es besitzt, wie Abb. 176 zeigte, für hohe und niedere Spannungen eine Dauerstandfestigkeit, die

weit über $\frac{1}{3}$ höher ist als die von Weichblei, somit unter Berücksichtigung der vorgeschriebenen Wandstärkenverminderung noch eine gewisse Reserve in der Dauerstandfestigkeit. Diese Reserve ist von Wichtigkeit, da bei der Verarbeitung der Legierungen nicht immer die günstigsten Bedingungen eingehalten werden können. Ferner besteht bei ausgehärtetem Hartblei die Gefahr einer teilweisen Erweichung nach jahrelangem Lagern (297), vor allem, wenn mit Verformungen, z. B. beim Abrollen der Rohre oder bei der Verlegung, zu rechnen ist (S. 143). Ein Nachteil von Hartblei A, die größere Steifigkeit, muß in Kauf genommen werden. Wenn Hartblei infolge Fehlens der Arsenbeimengung oder zu niedriger Preßtemperatur nicht oder nur unvollständig aushärtet (Hartblei B), besitzt es im Vergleich mit Weichblei eine immer noch wesentlich erhöhte Zugfestigkeit. Auch die Kriechfestigkeit ist im Gebiet höherer Spannungen noch verbessert. Dagegen kriecht derartiges Hartblei unter niedrigen Spannungen unter Umständen genau so schnell, bei extrem feinem Korn sogar schneller als Weichblei. Wenn bei derartigen Rohren nun noch die Wandstärke im Vergleich zu Weichbleirohren verringert ist, darf es nicht wunder nehmen, wenn sich Auftreibungen und Längsrisse im Betrieb einstellen. Bei der Untersuchung einer größeren Zahl solcher schadhafter Hartbleirohre durch die Bleiforschungsstelle zeigte sich, daß sie alle Härten von nur 5,6 bis 7 Brinelleinheiten besaßen, und daß keine Arsenbeimengung vorhanden war. Vielfach wurde auch der vorgeschriebene Antimongehalt von 1% wesentlich unterschritten. Wenn bei der Herstellung der Legierungen, wie es die Norm vorschreibt, Hüttenhartblei verwandt wird, kann man vielfach, aber nicht immer, mit einem genügenden Arsengehalt der fertigen Legierung rechnen.

Die Überlegenheit von Hartblei A gegenüber Weichblei in der Dauerstandfestigkeit besteht nicht mehr bei höheren Temperaturen (293) (Abb. 166). Eine Verringerung der Wandstärke von Weichbleirohren, die für chemische Apparaturen etwa bei Temperaturen von 80° verwandt werden, durch Einführung von Hartbleirohren kommt also kaum in Betracht (S. 132).

Hartblei für Wasserleitungsrohre an Stelle von Weichblei birgt neben der Gewichtsersparnis noch den Vorteil erhöhter Wechselfestigkeit. An Stelle der in Deutschland angewandten Legierung mit 1% Sb sind in England zwei ternäre Legierungen entwickelt worden, nämlich die BNF-Blei-Legierungen Nr. 1 mit 0,5% Sb und 0,25% Cd und Nr. 2 mit 1,5% Sn und 0,25% Cd (139). Die Legierungen sind auch für Kabelmäntel in Gebrauch. Sie besitzen hohe Zugfestigkeit und Wechselfestigkeit (S. 139) und sollen auch höhere Dauerstandfestigkeit als Weichblei aufweisen. Über die Korrosionsfestigkeit von Hartblei und von diesen Legierungen, vor allem vom hygienischen Standpunkt aus, wurde oben berichtet (S. 170).

4. Das Walzen von Blei.

Über das Kaltwalzen von Blei und Bleilegierungen sind verschiedene grundsätzliche Arbeiten durchgeführt worden. Soweit sie die Klärung von Erscheinungen beim Warmwalzen anderer Metalle als hauptsächlichliches Ziel hatten, wird hier nur kurz darüber berichtet werden.

Da das Walzen große Ähnlichkeit mit dem Stauchen hat, wurden Stauchversuche an Körpern aus Blei mit rechteckigem Querschnitt im Hinblick auf die Vorgänge beim Walzen durchgeführt (546). Es zeigte sich in Übereinstimmung mit der Theorie, daß beim Stauchen das Fließen in Richtung der kürzeren Kante bevorzugt erfolgt, sodaß der rechteckige Querschnitt allmählich zu einem Kreis wird. Das Verhalten ist durch die Reibung an den Preßflächen bedingt und daher um so ausgeprägter je höher diese ist. Die Verformung beim Walzen erfolgt in zwei zueinander senkrechten Richtungen und führt zu einer Längung bzw. Breitung des Walzgutes. Die Ergebnisse der Stauchversuche an Rechkanten können somit teilweise auf das Walzen übertragen werden.

Die Untersuchungen über die Breitung beim Walzen von Blei und ihre Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen (53, 154) lieferten folgende Ergebnisse:

Die Breitung kann am besten durch die Breitungsformel nach Sedlaczek-Siebel dargestellt werden:

$$\Delta b = C \cdot \frac{1}{\left(\frac{b}{h}\right)^{1/2} + \left(\frac{h}{b}\right)^{3/2}} \sqrt{\frac{D}{h}} \cdot \Delta h,$$

wo b und h die Breite und Höhe des zu walzenden Stückes und D den Walzendurchmesser bedeuten. Die Konstante C kann für Blei und Blei-Antimon-Legierungen bei glatter Beschaffenheit der Walzenoberfläche überschlägig mit 0,19 angenommen werden. Die angegebene Formel besagt, daß die Breitung bei Konstanz der übrigen Faktoren proportional der Höhenabnahme bzw. der Wurzel aus dem Verhältnis Walzendurchmesser : Walzguthöhe geht. Daß bei zunehmendem Walzendurchmesser die Breitung erhöht wird, folgt aus den oben beschriebenen Stauchversuchen an Rechkanten mit Rücksicht auf die Tatsache, daß durch eine Vergrößerung der Walzen die Berührungsfläche von Werkstoff und Walze in der Walzrichtung verlängert wird. Auch Messungen anderer Laboratorien bestätigen dieses Ergebnis (571). Die Formel besagt ferner, daß die Breitung von dem Seitenverhältnis b/h abhängt. Die Funktion

$\frac{1}{\left(\frac{b}{h}\right)^{1/2} + \left(\frac{h}{b}\right)^{3/2}}$ hat für den Wert b/h von rd. 1,8 ein Maximum und fällt

für niedrigere Werte steil, dagegen für höhere nur langsam ab (543). Für die Breitung ist also das angegebene Seitenverhältnis des Stückes am günstigsten (572). Die Walzgeschwindigkeit beeinflusst innerhalb

weiter Grenzen die Breitung nur wenig (571). Die Beschaffenheit der Walzenoberfläche wirkt sich bei Walzen, deren Durchmesser nicht größer als die 10fache Höhe des Walzgutes ist, kaum aus. Bei einem größeren Verhältnis D/h dagegen steigt die Breitung bei rauhen Walzen steiler an als bei glatten und geht nicht mehr proportional der Höhenabnahme (Abb. 265). Wenn im Gegensatz zu den meisten Breitungsformeln anderswo eine Zunahme der Breitung mit der 1,5ten Potenz der Höhenabnahme gefunden wurde, dann wird man somit vermuten, daß die

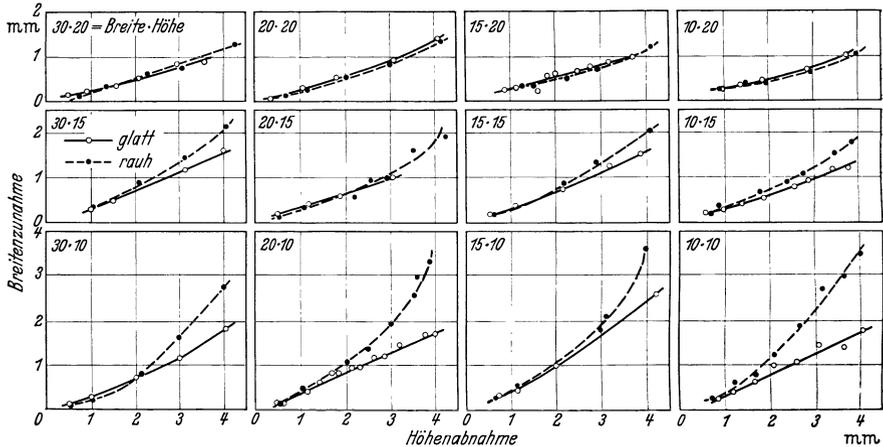


Abb. 265. Abhängigkeit der Breitung von der Höhenabnahme beim Walzen. Werkstoff Blei mit verschiedenen Querschnitten. Glatte und raue Walzbahnen. Walzendurchmesser 177 mm. Nach Siebel und Osenberg.

Ursache eine raue Oberfläche der Walzen war, da das Verhältnis D/h bei der in einer Abbildung dargestellten Kurve für Blei 22:1 betrug (571).

Die Voreilung, d. i. die Streckung des Walzgutes von der Stelle gleicher Umfangsgeschwindigkeit der Walze und der sie berührenden Probenoberfläche bis zum Austritt aus den Walzen, spricht bei Blei und anderen Metallen sehr stark auf Unterschiede in der Reibung an. Die Voreilung nimmt mit zunehmender Reibung zu, da die Fließscheide sich in Richtung zum Walzeneintritt verschiebt (546).

Eingehende Messungen des Kraftbedarfs beim Walzen von Weich- und Hartblei neben den schon erwähnten über die Breitung wurden an der Bergakademie Freiberg durchgeführt (53, 154).

Der Kraftbedarf sowie die Reibung zwischen Walze und Walzgut wurden meßtechnisch und rechnerisch erfaßt. Der Ausgangswerkstoff war teils mit dem Querschnitt 80×80 mm gegossen; soweit er schon einmal gewalzt war, wurde er bei 100° weichgeglüht.

Zur Feststellung des Kraftbedarfes bzw. der Verformungsarbeit dienten einmal Messungen des Walzdruckes. Aus dem Walzdruck P_w

in Kilogramm ergibt sich die Formänderungsfestigkeit zu

$$k_f = \frac{P_w}{l_d \cdot b_m},$$

wo l_d und b_m die gedrückte Länge bzw. mittlere Breite des Walzgutes sind.

Die Walzarbeit folgt aus dem Walzdruck zu

$$A = P_w \cdot l_d \cdot \frac{l_1}{r\sqrt{\lambda}}, \text{ emkg,}$$

wobei l_0, l_1 die Länge des Stückes vor bzw. nach dem Walzen, r den Walzenhalbmesser und λ den Längsgrad $= \frac{l_1}{l_0}$ bedeuten (290). Mit der so bestimmten Walzarbeit berechnet man den Formänderungswiderstand k'_w als $\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$ bzw. $\frac{\text{Arbeit}}{\text{Volumen}}$ aus der Beziehung $A = k'_w \cdot V \cdot \ln \frac{l_1}{l_0}$ (176). V ist hierbei das Volumen des Walzgutes.

Außer dem Walzdruck wurde in Anwendung eines neuen Verfahrens das auf die Kuppelspindeln übertragene Drehmoment M_d oszillographisch gemessen (153). Während die bisherigen Beziehungen nur statische Größen enthalten, wird die Messung und Zugrundelegung des Drehmomentes M_d der dynamischen Natur des Walzvorganges gerecht. Wenn ω die Winkelgeschwindigkeit der Walzen und t die Stichtdauer bedeuten, dann ist die

an den Kuppelspindeln übertragene Arbeit $A_{\text{mech}} = \int_{t_0}^{t_1} M_d \omega dt$. Durch Abziehen der Reibungsarbeit A_r in den Walzenlagern ergibt sich die reine Walzarbeit zu $A_w = A_{\text{mech}} - A_r$. Aus A_w folgt nach der oben angegebenen Gleichung von Fink (176) der Formänderungswiderstand k_w . Dieser ist eine sichere Grundlage für Walzwerksberechnungen. Für den Fall, daß nur k_f bestimmt werden kann, wird eine Formel angegeben, um k_w daraus zu ermitteln.

Die Formänderungsfestigkeit k_f , der Formänderungswiderstand k'_w bzw. k_w , sowie die Brinellhärte wurden in Abhängigkeit von dem Verformungsgrad, dem Antimon Gehalt der Legierung, dem Höhenverhältnis $\frac{h}{D} = \frac{\text{Walzguthöhe}}{\text{Walzendurchmesser}}$ und der Walzengeschwindigkeit gemessen. Sämtliche genannten Größen besitzen den gleichen Gang, wenn sich auch die Absolutwerte mehr oder weniger unterscheiden. Die Abhängigkeit des Formänderungswiderstandes aus dem Drehmoment von dem Walzgrad und dem Antimon Gehalt gemäß nebenstehendem Schaubild (Abb. 266) ist besonders lehrreich. Während der Formänderungswiderstand von Weichblei mit zunehmendem Verformungsgrad ständig ansteigt, prägt sich mit steigendem Antimon Gehalt immer mehr ein Maximum von k_w bei einem Walzgrad von 5 bis 7% aus. Dieses Maximum ist durch die Verfestigungsfähigkeit von Hartblei, der sich vielleicht eine gewisse Aushärtung überlagert, zu erklären. Die Verfestigung wird bei größerer

Stichabnahme durch Kristallerholung und Rekristallisation abgelöst. Der günstigste Verformungsbereich liegt somit bei ganz kleinen Stichen und bei 15 bis 20% Höhenabnahme. Das energetisch günstigste Verhältnis Walzguthöhe/Walzendurchmesser beträgt etwa 0,10. Durch Erhöhung der Walzgeschwindigkeit wird der Verformungswiderstand nur mäßig gesteigert, was eine für die Praxis erfreuliche Feststellung bedeutet.

Aus der Differenz der Walzarbeiten, berechnet aus dem Drehmoment bzw. aus dem Walzdruck, wurde der Reibungsbeiwert für Walze und

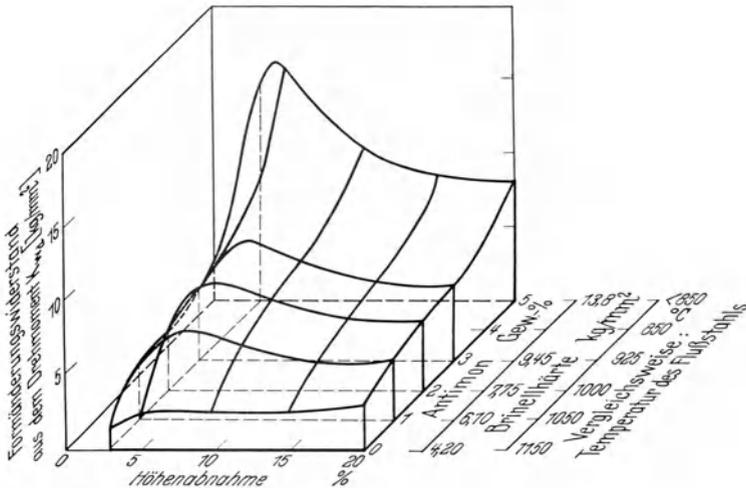


Abb. 266. Formänderungswiderstand aus dem Drehmoment für verschiedene Walzgrade und Antimongehalte. Nach Emicke und Benad.

Walzgut bestimmt. Die Werte für μ liegen zwischen 0,01 bis 0,20. In Kegelstauchversuchen wurden für Blei ähnliche Werte: $< 0,1$; $0,3$; $\sim 0,4$ je nach Oberflächenbeschaffenheit gemessen (547). Die Plattierungsversuche von Hart- und Weichblei (154) sind auf S. 246 erwähnt.

Weiter wurden Walzversuche an zusammengesetzten Proben durchgeführt. Diese bestanden in konzentrischer Anordnung aus drei Schichten mit verschiedenem Antimongehalt, wobei dieser in einer Versuchsreihe (A) von außen nach innen, in der anderen (B) von innen nach außen zunahm. Durch die Versuche sollten praktisch vorkommende Fälle beim Warmwalzen von Stahl nachgeahmt werden. Die Reihe A entspricht hierbei dem Fall eines nicht vollkommen durchgewärmten Blockes, die Reihe B dem eines durch zu langsames Arbeiten außen abgekühlten Blockes. Die Kraftbedarfsmessungen von Schichtmetallen ergaben einen stärkeren Einfluß einer harten Außenzone auf den Kraftbedarf als eines harten Kernes.

Bleiwalzwerke werden, z. B. vom Krupp-Grusonwerk, als Duo-Umkehrstraßen mit Walzbreiten von unter 1 bis 4 m und entsprechen-

den Leistungen zwischen 40 und 150 PS gebaut. Zwecks Herstellung von Walzblei werden die gegossenen Blöcke mit Abmessungen von z. B. $200 \times 170 \times 15$ cm zunächst in der Wärme, also bei Temperaturen zwischen etwa 180 und 100° mit Stichabnahmen von 3 bis 5 mm vorgewalzt. Die Dicke nach dem Vorwalzen beträgt etwa 25 bis 30 mm. Die Platinen werden nun in passende Stücke zerschnitten und fertig gewalzt. Die Stichabnahmen beim Fertigwalzen sind unter 1 mm, da bei stärkerem Druck Falten gebildet werden. Die Enden gehen im Gegensatz zum Vorwalzen meist nicht durch die Walzen hindurch. Die Walzgeschwindigkeit beträgt etwa $\frac{1}{2}$ m in der Sekunde. Zur Erzielung gleichmäßiger Dicke werden die fertigen Bleche ohne Druck nachgewalzt.

Während das Walzen von Weichblei keine Schwierigkeiten bietet, läßt sich Hartblei schwieriger verwalzen, da mit der Härte auch die Sprödigkeit zunimmt und die Gefahr der Reißbildung, vor allem an den Kanten, besteht. Daher wird Hartblei mit geringen Stichabnahmen gewalzt. Dies bewirkt aber eine stärkere Abkühlung des Werkstoffes beim Walzen, so daß hierdurch wieder die Sprödigkeit zunimmt und ein stärkerer Schneidabfall entsteht. Es wurden aus diesem Grunde

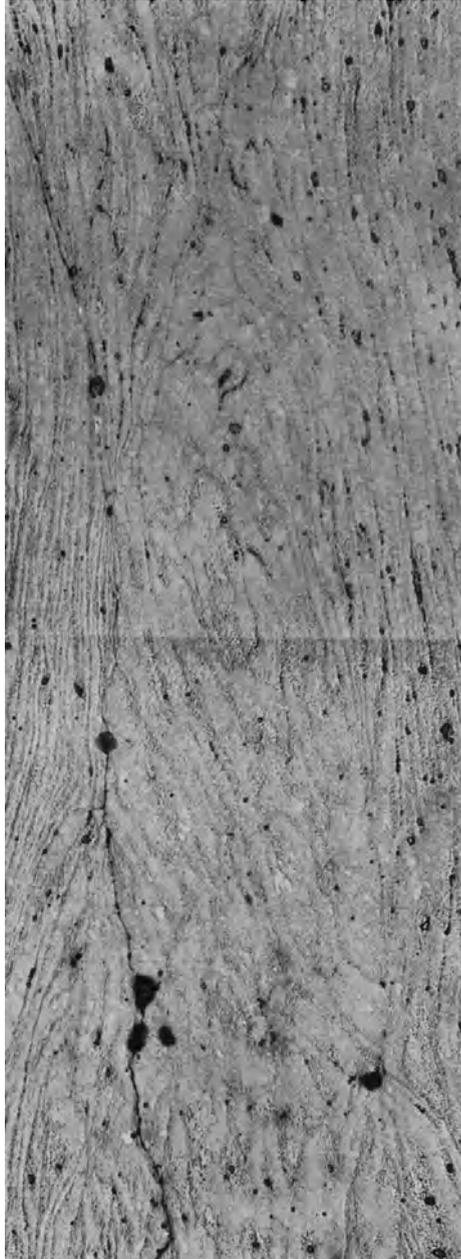


Abb. 267. Beim Walzen gerissenes Hartbleiblech mit etwa 2% Sb im Längsschliff. Durch Zeilen von Eutektikum dargestellter Fließverlauf stellenweise stark gestört. Reste von unvollständig verschweißten Lunkern. Überlappungen. 40 : 1.

an der Bergakademie Freiberg Walzversuche an mit Weichblei plattiertem Hartblei durchgeführt. Die Dicke der Hartbleiplatine betrug 77 mm, die der beiden aufgelöteten Weichbleibleche je 3 mm. Die Versuche zeigten ein günstigeres Verhalten des plattierten Werkstoffes, verglichen mit dem nichtplattierten, sowohl bezüglich der möglichen Stichabnahmen als auch des Schneidabfalles und Kraftbedarfes. Für manche Zwecke dürfte auch ein Vorteil eines solchen Verbundwerkstoffes in korrosionstechnischer Hinsicht zu erwarten sein. In Abb. 267 ist der Schliff eines beim Walzen gebrochenen Hartbleibleches wiedergegeben. Das Gefüge deutet vielleicht auf den schädlichen Einfluß einer starken

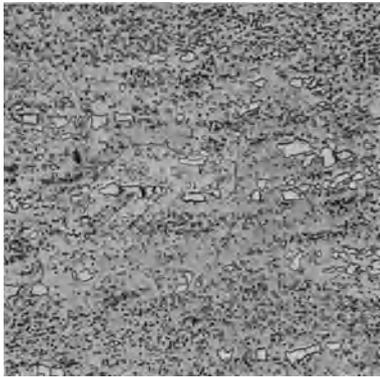


Abb. 268. Hartbleiblech mit rund 6% Sb. Längsschliff. Antimoneinschlüsse mit Querrissen. Zwillinge von Blei durch Rekristallisation nach dem Walzen. 500:1.

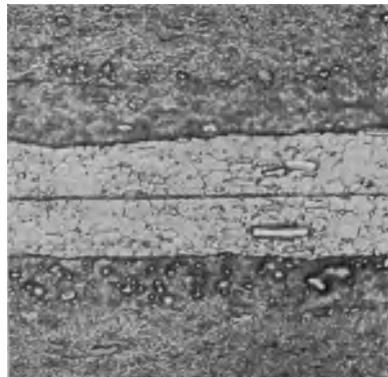


Abb. 269. Vorgewalzte, 0,1 mm dicke Blei-Zinn-Folie. Zinnschichten von 2 aneinandergelagerten Proben mit Blei verschweißt. 500:1.

Lunkerung des Gußblockes hin. Die folgende Abb. 268 zeigt interessante Gefügeerscheinungen in einem Hartbleiblech mit 6% Sb.

Bleifolien werden bis zu Dicken von 0,005 mm abwärts hergestellt. Stärkere Folien von etwa 1 mm Dicke werden für die Bleiprägung nach Albert-Fischer verwandt (S. 198). Die Folien für die Bleiprägung müssen tadellose Oberflächenbeschaffenheit besitzen und erfordern zu ihrer Herstellung besondere Sorgfalt (25). Folien von einigen Zehntel Millimeter Dicke werden zum Umwickeln von Kabeln verwandt.

Walzblei läßt sich durch Plattieren verzinnen. Die Bleizinnfolien werden für verschiedene Zwecke, z. B. als Verpackungsmaterial, als Lametta für den Christbaumschmuck, hergestellt. Die verzinneten Bleituben sind auf S. 247 behandelt. Das Plattieren geschieht beim Vorwalzen. Die Platinen sind zunächst nur gut handwarm, durch große Walzstiche tritt eine Temperaturerhöhung ein, die offenbar die Verschweißung begünstigt (Abb. 269). Blei-Zinn-Folien können auch hergestellt werden, indem Blei mit geschmolzenem Zinn übergossen und dann ausgewalzt wird.

5. Kaltspritzen und Ziehen.

Bleituben werden durch Kaltspritzen meist aus niedrig legiertem Hartblei hergestellt. Aus Bändern werden Plättchen gestanzt, die in der Tubenpresse mittels eines in Abb. 270 dargestellten Werkzeuges oder ähnlicher Werkzeuge zu Tuben gespritzt werden (195, 498). Für Bleituben nimmt man meist volle, für Aluminiumtuben gelochte Plättchen. Einseitig und doppelseitig verzinnete Bleituben können mit Zinnauflagen von nur je 2,5% des Bleigewichtes hergestellt werden. Man geht hierzu von mit Zinn plattiertem Blei aus. Im Kaltspritzverfahren können auch Bleibecker mit rechteckigem Querschnitt hergestellt werden (208).

Die roh gespritzten Tuben werden auf mehreren Maschinen oder in Tubenautomaten beschnitten, mit Gewinde und Hütchen versehen, lackiert und bedruckt. Die Typenzahl von Tuben ist durch eine Normung beschränkt (498).

Flaschenkapseln werden im Ziehverfahren auf Automaten hergestellt. Man verwendet mit Zinn plattiertes Weichblei, weshalb die Kapseln als Stanniolkapseln bezeichnet werden. Nach einem anderen Verfahren werden aus einem Band kleine behälterförmige Körper gestanzt bzw. gedrückt und getieft, die auf Streckbänken in die Länge gezogen werden¹.

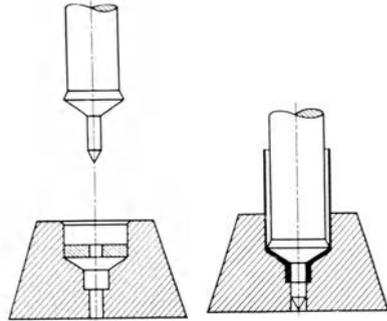


Abb. 270. Bau und Wirkungsweise eines Tubenwerkzeuges. Wilh. Simon & Co., Nürnberg.

III. Metallische Überzüge. Verbindungsarbeiten.

1. Verbleiung.

a) Allgemeines. Überzüge von Blei kommen als Korrosionsschutz in erster Linie für Eisen in Betracht, daneben aber auch für Kupfer und Kupferlegierungen, Zink und Aluminium. Die Wirkung einer Verbleiung von Eisen ist eine andere als etwa die einer Verzinkung oder Plattierung von Duralumin mit Aluminium. Da hier der Werkstoff des Überzuges unedler ist als das Grundmetall, kommt auch an unbedeckten Stellen ein Korrosionsschutz durch Fernwirkung zustande. Blei ist dagegen meist elektropositiv gegenüber Eisen und kann dieses nur als dichter Überzug vollkommen schützen. Wenn durch Poren im Überzug Feuchtigkeit bis zum Eisen vordringt, ist der anodische Angriff an diesen Stellen gegenüber dem ungeschützten Werkstoff sogar vergrößert (s. unten). Die Verbleiung kann nach folgenden Methoden vorgenommen werden:

¹ Nach freundlicher Mitteilung der Wiesbadener Stanniol- und Metall-Kapsel-Fabrik A. Flach.

Feuerverbleiung. Homogene Verbleiung. Spritzverbleiung. Galvanische Verbleiung. Verbleiung durch Aufwalzen (Plattieren).

Ferner ist noch die Walzbleiverkleidung, die keine Verbleiung im strengen Sinne darstellt, und das Aus- und Umgießen von Armaturenteilen mit Blei zu erwähnen (S. 186). Die Verbleiung setzt eine metallisch blanke Oberfläche des zu verbleienden Gegenstandes voraus und erfordert daher vorheriges Entfetten und Beizen, bzw. im Falle der Spritzverbleiung Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse.

b) Feuerverbleiung. Die in Salzsäure gebeizten und abgespülten Werkstücke, z. B. Bleche, werden durch Benetzung mit Chlorzink-Salmiaklösung mit einem Überzug versehen, der sie vor Oxydation bis zum Einbringen in das Schmelzbad schützt. Dieses wird unter einer Decke von Chlorzink auf einer Temperatur von ungefähr 350° gehalten. Die Stücke werden eingetaucht, wobei Überzugsstärken von beiderseits 0,03 bis 0,04 mm erhalten werden. Bandeseisen für die sog. Blei-Falzrohre, die in der elektrischen Installation gebraucht werden, werden kontinuierlich verbleit. Die Bänder laufen durch einen Entfettungstrog, das Beizbad und den Lötwassertrog (238), in das mit Chlorzink bedeckte Bleibad. Nach seinem Verlassen wird die etwa haftenbleibende Krätze beiderseits abgestreift. Die Bänder werden in besonderen Maschinen zu einem Rohr zusammengebogen und gefalzt, wobei gleichzeitig ein geteertes Papierrohr eingelegt wird.

Die Haftung von Überzügen aus reinem Blei ist nur mangelhaft, da Eisen und Blei sich nicht legieren. Man kann daher ähnlich wie beim Löten Zinnlegierungen verwenden, wodurch der Überzug gleichzeitig härter wird. Da Zinn sich mit Eisen legiert, wird die Haftung um so besser, je höher der Zinngehalt des Bades ist. Für die vor allem in Amerika und England üblichen sog. Ternebleche¹ werden Bäder mit 9 bis 12% Sn und variablen Mengen Antimon genommen. Zusätze von Antimon allein, in einer Konzentration von etwa 5%, sind viel in Gebrauch. Im Weltkrieg haben Legierungen mit etwa 1% Sn und 1% As nach Schlötter (401) gute Dienste getan. Die Feuerverbleiung hat sich in Fällen gut bewährt, wo die Anforderungen an den Korrosionsschutz nicht zu groß sind, z. B. wo es auf Schutz vor Kondenswasser, Witterungseinflüssen, schwach sauren Gasen u. ä. ankommt. Ein großes Verwendungsgebiet ist die Herstellung von Kanistern für die Fahrzeugindustrie. Als Schutz von Stahl gegen Bodenkorrosion kommt dagegen die Tauchverbleiung nicht in Betracht, da sie hier die Bildung von Pittings begünstigt (387).

c) Homogene Verbleiung. Die homogene Verbleiung oder Aufschmelzverbleiung ist heute ein wichtiges Verbleiungsverfahren für den Bau

¹ Der Name bezieht sich auf die Anwendung der drei Metalle Eisen, Blei, Zinn (262).

von Behältern und Apparaten in der chemischen Industrie und wurde des öfteren im Schrifttum eingehend beschrieben (59, 227). Die sorgfältig gereinigte Oberfläche wird danach mit Lötwasser bestrichen und zunächst verzinkt, wobei von außen mit dem Wasserstoffbrenner erhitzt wird. Das Zinn oder die hochzinnehaltige Blei-Zinn-Legierung wird mit Asbestwolle verrieben. Nun wird eine Lage Blei aufgeschmolzen, indem 30 bis 40 cm lange und 3 bis 4 cm breite Raupe gezogen werden und Raupe neben Raupe gesetzt wird. Der freie Rand einer Raupe wird durch Auflegen eines Flacheisens scharf gezogen. Die Zinnschicht darf beim Arbeiten nicht vollkommen aufschmelzen, da sonst die Haftung und Korrosionsbeständigkeit der Verbleiung leiden würde. Man kann auf ebenen Flächen schneller arbeiten, wenn man keine Raupen zieht, sondern rechteckige, durch Flacheisen abgegrenzte Gebiete mit Blei ausgießt. Auf die erste Lage Blei werden weitere Lagen entsprechend der gewünschten Schichtdicke aufgebracht. Rohre können innen nach dem Schleuderverfahren homogen verbleit werden. Bei der homogenen Verbleiung werden Schichtdicken von 1 mm an aufwärts hergestellt. Die endgültige Oberfläche wird durch Abkratzen von Oxyd gereinigt, durch Hämmern geglättet und sorgfältig mit dem Auge geprüft. Auf besonders gute Lüftung der Arbeitsräume muß geachtet werden.

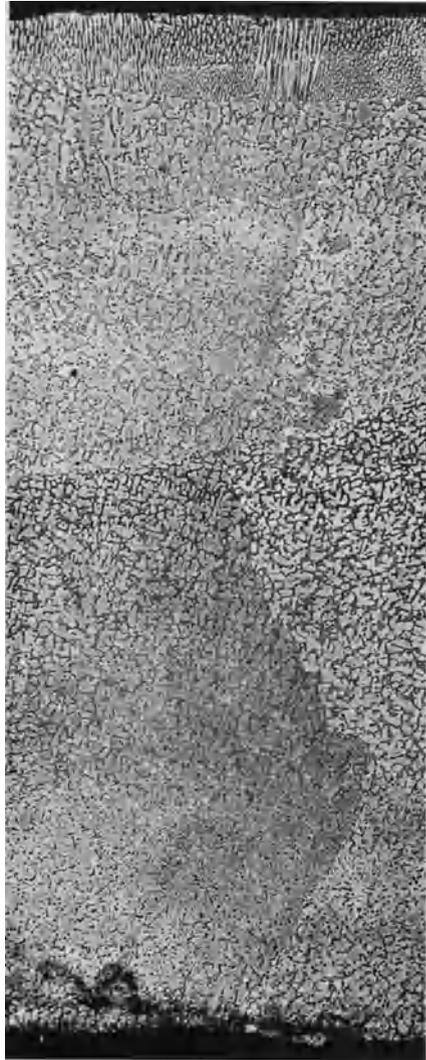


Abb. 271. Querschnitt durch eine 4,5 mm dicke, homogene Verbleiung nach elektrolytischer Ablösung der Stahlunterlage. Eutektische Struktur des zinnhaltigen Bleies. 30:1.

Zur mikroskopischen Prüfung einer 4,5 mm dicken homogenen Verbleiung wurde die Unterlage aus Eisen vollständig elektrolytisch abgelöst und ein Querschliff angefertigt (Abb. 271). Das Gefüge zeigt eutektische

Struktur. Die spektroskopische Prüfung ergab einen Zinngehalt des Bleies. Dieser kann nicht von der Vorverzinnung stammen, da er im ganzen Querschnitt gleichmäßig verteilt ist. Warum stark zinnhaltiges Blei, das geringe Schwefelsäurebeständigkeit besitzt (628), verwandt wurde, ist unklar. Die Abbildung läßt die verschiedenen aufgeschmolzenen Lagen zum Teil deutlich erkennen. Die oberste Lage zeigt Stengelkristalle, wurde also offenbar nicht gehämmert.

Neben dem beschriebenen Verfahren sind auch noch andere in Gebrauch, deren erstes aber die Bezeichnung homogene Verbleiung im strengen Sinn nicht verdient. Hierbei wird flüssiges Lötzinn auf die Eisenoberfläche aufgebracht. Wenn das Lötmetall breiig geworden ist, wird Bleiblech aufgelegt und mit der Unterlage verlötet (595). Bei einem anderen Verfahren, über dessen praktische Bewährung keine Angaben vorliegen, wird ohne Verzinnung gearbeitet. Damit das Blei an Eisen haftet, muß bei einer Temperatur von 600° gearbeitet werden (59). Die Gefahr der Bleivergiftung durch Dämpfe erfordert hier besondere Vorsichtsmaßnahmen. Ob bei dem Verfahren etwa mit dünnen Zwischenlagen anderer Metalle gearbeitet wird, ist aus der Darstellung nicht ersichtlich (vgl. 595). Dünne Zwischenlagen aus Zink oder Kupfer, die durch den Gebrauch entsprechender Lötässer entstehen, sind zwecks Umgehung der Verzinnung vorgeschlagen worden.

Die homogene Verbleiung bewirkt eine Haftung des Überzuges an der Unterlage durch eine rein metallische Verbindung. Der Überzug kann daher auch durch Biegen der Werkstücke, durch Temperatur- und Druckschwankungen, durch Unterdruck nicht von dem Grundwerkstoff abgelöst werden. Korrosion an Fehlstellen wirkt rein örtlich. Der Wärmeübergang ist der bestmögliche, was z. B. bei homogen verbleiten Heizschlangen besonders wichtig ist. Diese Vorzüge der homogenen Verbleiung rechtfertigen die hohen Anschaffungskosten. Die homogene Verbleiung wird nur mit korrosionsfestem Blei, also z. B. sehr reinem Blei oder Blei mit einigen Hundertstel Prozent Cu, durchgeführt. Die Verwendung von zinkhaltigem Blei, das zum Zwecke der Haftung an Eisen ohne Verwendung einer Zwischenschicht vorgeschlagen wurde, erscheint daher bedenklich (76). Wo eine gewisse Härte des Überzuges gefordert wird, kommt Hartblei in Betracht. Neben Stahl kann auch Kupfer, Monel, Zink, hochwertiges Gußeisen oder Stahlguß homogen verbleit werden. Die zu verbleiende Stelle der Oberfläche muß jeweils horizontal gestellt werden. Dies erfordert bei größeren Werkstücken besondere Halte- und Einstellvorrichtungen.

d) Spritzverbleiung. Das Metallspritzen mit Hilfe von stückigem Metall, das in einer Pistole geschmolzen wird, und die Pulverspritzmethode (496) treten an Bedeutung gegenüber dem Metallspritzverfahren unter Verwendung von Draht völlig in den Hintergrund. Das Metallspritzgerät der Metallisator A.G. Berlin (Abb. 272) erfordert zu seiner Betätigung

Druckluft, Sauerstoff und Wasserstoff oder ein entsprechendes anderes Heizgas. Blei wird der Flamme als Draht von 2 oder 3 mm Stärke durch ein Getriebe zugeführt, das durch eine Druckluftturbine bewegt wird.

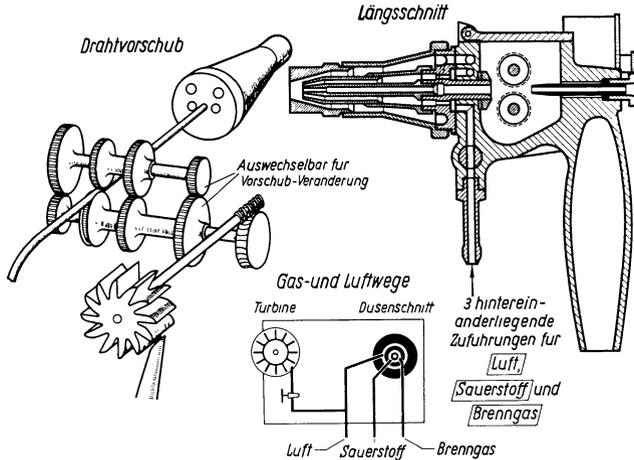


Abb. 272. Metallspritzgerät der Metallisor A.G. Berlin.

Das geschmolzene Metall wird durch den Preßluftstrom zerstäubt und auf den vorher mit dem Sandstrahl gereinigten und aufgerauten Gegenstand aufgeschleudert. Die Leistung der Normaltype beträgt 8 bis 10 kg Blei, die der Höchstleistungstypen etwa 20 kg Blei je Stunde. Auch die Innenwand von nicht zu engen Rohren kann gespritzt werden. Beim Metallspritzen tritt keine metallische Verbindung des Überzuges mit der Unterlage ein, die Haftung beruht also auf Adhäsion und Verzahnung. Die schon erstarrten Metallteilchen von teigiger Beschaffenheit werden beim Auftreffen flach gedrückt und miteinander verfilzt. Stets wird der metallische Zusammenhang des Überzuges durch geringe Mengen von Oxyd und Poren unterbrochen, wie der in Abb. 273 dargestellte Schliff einer Spritzverbleiung, die auf Blei aufgebracht wurde, zeigt. Die Porosität von gespritzten Überzügen ergibt sich aus ihrem etwas erniedrigten spezifischen Gewicht.

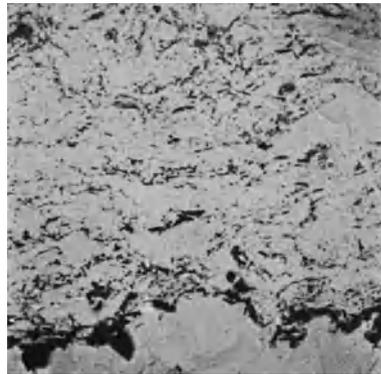


Abb. 273. Querschliff einer auf Blei aufgetragenen Spritzverbleiung. Fehlstellen bevorzugt auf der Oberfläche der Unterlage. 250:1.

In einer neueren Arbeit der Technischen Hochschule Karlsruhe wurde die Gasdurchlässigkeit von gespritzten Überzügen verschiedener Metalle eingehend untersucht (170). Das bei den Versuchen angewandte Verfahren wich von dem in der Praxis üblichen ab, da die zu metallisierende Oberfläche nicht aufgeraut und der Überzug von ihr wieder abgelöst wurde. Die Dichtigkeit der Überzüge wurde bestimmt in Abhängigkeit von Spritzdauer und damit Schichtdicke, Abstand Werkstück — Pistolenmündung, Druck von Wasserstoff + Druck von Sauerstoff und von Sauerstoff allein, Druck der Preßluft, Vorschub des Metalldrahtes. Die wesentlichen Ergebnisse für Blei waren folgende: Mit steigender Schichtdicke steigt die Dichtigkeit, bezogen auf die Fläche des Überzuges. Mit zunehmendem Abstand des zu verbleienden Werkstückes von der Pistole nimmt die Dichtigkeit ab. Günstig auf die Dichtigkeit wirkt sich eine große Flamme aus, ungünstig ein Sauerstoffüberschuß wegen der dadurch bedingten Verkrätzung. Der Preßluftdruck darf nicht zu hoch gehalten werden, da auch hierdurch die Verkrätzung begünstigt wird. Ein zu großer Drahtvorschub ist ungünstig, zu kleiner Vorschub wiederum lohnt nicht. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Gesichtspunkte wurden für Blei bei Verwendung der im Handel befindlichen Metallisator-Spritzpistole und eines Drahtdurchmessers von 1,5 mm günstigste Arbeitsbedingungen entwickelt. Die Dichte konnte durch nachfolgendes Schleifen oder Polieren erhöht werden. Auch Erhitzen ist vorgeschlagen worden. Die von der Metallisator A.G. angegebenen Arbeitsbedingungen sind etwas andere, nämlich Spritzabstand rund 10 cm, Druck von Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Preßluft 0,8 bzw. 2,5 atü, Vorschub 6 m/min. Die Porenzahl in gespritzten Überzügen wurde auch mikroskopisch bestimmt. Es wurde ferner gezeigt, daß die immer vorhandene Gasdurchlässigkeit nicht mit einer Wasserdurchlässigkeit verbunden zu sein braucht. Bei Aufspritzen unter den gefundenen günstigsten Bedingungen war bei einer Schichtdicke von 0,2 mm keine Wasserdurchlässigkeit — für einen Druck von 1 atü — mehr vorhanden.

Die Spritzverbleiung hat für viele Zwecke Vorteile. Sie liefert zwar keine völlig dichten Überzüge und kommt daher für den chemischen Apparatebau weniger in Betracht. Doch sind Anlagen beschrieben worden, wo die Spritzverbleiung offenbar auch höheren Anforderungen standhält. So wurden Verdampferschlangen aus Kupfer, die für heißes Aluminiumsulfat bestimmt waren, in einer Dicke bis zu 1,5 mm mit Blei gespritzt (423).

e) **Galvanische Verbleiung.** Die galvanische Verbleiung wird im Rahmen zusammenfassender Darstellungen behandelt (467, 518). Neuere Arbeiten (517, 518) berichten über grundsätzliche Fragen der Galvanotechnik, wie Ausbildungsarten und Feinstruktur der Metallniederschläge, Härte, Haftfestigkeit u. a. Blei kann als dichter, zusammenhängender Überzug in technisch brauchbarer Form nur aus bestimmten Lösungen

erhalten werden: Kieselfluorwasserstoffsäures Blei mit hohem Gehalt an freier Kieselfluorwasserstoffsäure nach Betts (57), borfluorwasserstoffsäures Blei nach Leuchs (379), beide mit Beimengungen von Gelatine, überchlorsaures Blei nach Siemens und Schlötter unter Zusatz von Pepton oder Nelkenöl, das in Amerika weiter entwickelt wurde (411, vgl. 518), und phenolsulfosaures Blei nach Schlötter (516) mit Beimengungen kapillaraktiver Stoffe wie Tannin. Weitere Lösungen sind im Schrifttum angegeben (412). Die Elektrolyse erfolgt bei sehr niedriger Spannung und hoher Stromdichte von einigen A/dm². Es können glatte, gut haftende Schichten von 10 mm Dicke und darüber hergestellt werden. Für die Anoden kommt nur reines Weichblei in Betracht. Die Tiefenwirkung des Elektrolyten ist bei richtigem Verhältnis von Blei zu Säure ausgezeichnet. Wenn man etwa im Versuch eine plattenförmige Anode und Kathode einander gegenüberstellt, wird diese auch auf der Rückseite gleichmäßig verbleit¹. Neben dem üblichen Verfahren, wo der zu verbleiende Gegenstand im Elektrolyten untergetaucht ist, wird auch die sog. Trockenverbleiung vorgeschlagen. Die Handanode ist als Ebonitbüchse ausgebildet, die Blei über einer durchlöchernten Platte enthält. Der Elektrolyt, borfluorwasserstoffsäures Blei, wird mit einer Bürste über den zu verbleienden Gegenstand verteilt (175). Auch die galvanische Verbleiung von Kupfer ist ohne Zwischenschichten möglich. Dagegen erfordert die Verbleiung von Aluminium, die z. B. für Stromschiene von Akkumulatorenbatterien ausgearbeitet wurde, vorherige Vernickelung (509).

Das galvanisch niedergeschlagene Blei ist sehr rein und völlig dicht, da es das spezifische Gewicht von gegossenem Blei besitzt. Abb. 274 stellt den Querschnitt einer Bleikathode der Bleielektrolyse dar. Die Mittelschicht ist das Mutterblech. Das elektrolytisch abgeschiedene



Abb 274. Elektrolytblei. Schnitt durch eine Bleikathode. Einzelne Zonen parallel dem Mutterblech. Stengelkristalle in Stromrichtung. 6 : 1.

¹ Nach freundlicher Vorführung von Herrn Prof. Dr. M. Schlötter.

Blei enthält nur geringe, mikroskopisch nicht nachweisbare Einschlüsse der im Bad vorhandenen Kolloide und wenig Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt wird mit 0,8 bis $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ angegeben (374). Die Neigung zu Rekristallisation bzw. Kornwachstum soll geringer sein als bei anderen Bleisorten (183). Die Wachstumstextur wurde bestimmt (284).

Das galvanisch niedergeschlagene Blei besitzt eine sehr geringe Härte und hat daher die Feuerverbleiung, wo es auf eine gewisse Härte des Überzugs ankommt, nicht zu verdrängen vermocht. Die galvanische Verbleiung besitzt verschiedenartigste Anwendung. Sie dient z. B. als Rostschutz für kleine Massenartikel in der elektrotechnischen Installation, sie wird ferner im chemischen Apparatebau und von der Reichsbahn, z. B. als Korrosionsschutz der Eisenkonstruktionen in Bahnhöfen, Lokomotivschuppen, Brücken, angewandt (374, 265).

f) Bleiplattierung. Das Aufwalzen von Bleiüberzügen auf das Grundmetall besitzt gegenüber den genannten Verbleiungsverfahren geringere Bedeutung, da es nur bei Zink durchführbar ist. Man nimmt zum Plattieren Hartblei, da dieses in seiner Härte dem Zink näher kommt als Weichblei (229). Verbleites Zink wird für Dachbeläge und Elementebecher verwandt. Das Plattieren kommt im umgekehrten Sinn in Betracht für das Verzinnen von Blei, etwa bei der Herstellung von Blei-Zinnfolien (S. 246).

g) Bleiblechhauskleidungen. Das Auskleiden von Behältern aus Holz, Stahl oder Kupfer mit Walzblei wird in großem Maßstab in der chemischen Industrie angewandt. Kästen zum Aufbewahren von Säuren, Laugen und sonstigen Flüssigkeiten, zum Kristallisieren und Klären, zur Durchführung elektrolytischer Prozesse werden in dieser Weise „verbleit“. Bleirohre für den Transport von Lösungen oder von Seewasser werden in entsprechender Weise in Stahlrohre eingezogen. Damit die Bleiblechverkleidung, zumal an vertikalen Wänden, den notwendigen Halt besitzt, wird sie an verschiedenen Stellen mit der Unterlage verlötet oder verschraubt oder es werden Sprengringe oder Schienen eingelegt. Schraubenköpfe und ähnliche Haltevorrichtungen müssen überbleit werden. Die Walzbleiverkleidung in ihrer einfachen Ausführung ist für das Arbeiten im Vakuum nicht geeignet. Sie empfiehlt sich mit Rücksicht auf das Kriechen von Blei auch nicht, wenn mit starken Druck- und Temperaturunterschieden zu rechnen ist und wird dann meist durch die homogene Verbleiung ersetzt.

2. Schweißen und Löten von Blei.

Die Verbindung von Bleirohren und Bleiblechen ist namentlich für den chemischen Apparatebau, z. B. bei der Herstellung großer Rohrleitungssysteme in Schwefelsäurefabriken oder beim Bau von Bleikammern, von Wichtigkeit. Die Verbindung erfolgt mit Rücksicht auf die geforderte Korrosionsbeständigkeit fast ausnahmslos durch Schweißen,

das man bei Blei im allgemeinen als Löten bezeichnet. Hierüber liegt vor allem eine Arbeit der Staatlichen Sächsischen Hüttenwerke Freiberg vor (78).

Dicke Bleche werden stumpf gestoßen, wobei die zu verbindenden Kanten abgeschrägt werden. Dünne Bleche werden überlappt geschweißt. Bei Schweißnähten an liegenden Blechen und vertikalen Schweißnähten stehender Bleche wird hierbei der überlappte Teil ohne Anwendung eines Schweißdrahtes mit dem unteren Blech verschweißt. Bei stehenden Blechen mit horizontalem Stoß wird das untere Blech gegen das obere überlappt und mit Zusatzdraht geschweißt. Starkwandige Bleirohre können stumpf gestoßen werden, wenn keine starke Druckbeanspruchung vorgesehen ist. Wenn sie dagegen auf Druck und Biegung beansprucht werden sollen, wird Muffenrohrverbindung angewandt. Die Muffe wird beiderseits aufgebördelt und mit den Rohrenden verschweißt. Schwächere Rohre werden nach Aufbördelung des einen ineinandergeschoben und der Zwischenraum ausgeschweißt. Wenn in festliegenden Rohrleitungen Stücke ausgewechselt werden sollen, kann die Verbindung der Ersatzstücke mit der alten Leitung so geschehen, daß die untere Rohrhälfte von innen her verschweißt wird, indem in der oberen durch Zurückbiegen passender Einschnitte oder Herausnehmen eines Teiles ein Fenster freigelegt wird. Die obere Rohrhälfte wird nach Fertigstellung der unteren von außen, nötigenfalls unter Verwendung eines Bleiblechhalbbogens zum Abdecken, zugeschweißt (78, 630).

Die zu verschweißenden Stellen werden durch Abkratzen von Schmutz und Oxyd gereinigt. Die Dicke der Schweißdrähte wird je nach der Blechdicke gewählt. Flußmittel werden nicht angewandt. Das Schweißen geschieht überwiegend mit der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Die Flamme soll neutral oder mit leichtem Brenngasüberschuß eingestellt sein, sodaß die Bildung von Oxydhäuten möglichst vermieden wird. Die Azetylen-Sauerstoff-Flamme gilt im allgemeinen als zu heiß. Wenn nicht schnell genug gearbeitet wird, können hier — wie auch bei der Wasserstoff-Flamme — Fehler durch Wegschmelzen und Einbrennen von Löchern entstehen. Man hat aus der Not eine Tugend gemacht und auf Grund praktischer Erfahrungen auf die Vorteile von Azetylen, bestehend in dem billigen und schnelleren Arbeiten, hingewiesen (529, 303). Neben der autogenen Schweißung besteht auch die Möglichkeit, Blei elektrisch zu schweißen (450, 562).

Bei Schweißungen in Walzbleiauskleidungen ist die vollkommene Dichtigkeit der Schweißnähte besonders wichtig, da keine Flüssigkeit durch die Auskleidung zum darunterliegenden Werkstoff hindurchdringen darf. Zwecks Prüfung auf Dichtigkeit (529) werden die Ränder der Auskleidung und des Außenmantels durch Kitten abgedichtet. Durch einen Rohrstutzen im Außenmantel wird in den Zwischenraum zwischen diesem und dem Bleibelag Preßluft eingeleitet. Die Schweißnähte werden

nach Aufstäuben einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. Neutrallösung der I.G. Farben, beobachtet. Auf eine Untersuchung der Korrosion von Schweißnähten sei hingewiesen (315).

Neben der Verbindung von Bleirohren durch Schweißen kommen in geringem Maße auch Flansche in Betracht (78). Schwache Rohre werden umbördelt und ein Eisenflansch dahintergeschoben. Bei starkwandigen Rohren wird der Eisenflansch über das Rohrende geschoben und eine Scheibe aus Blei an dieses angeschweißt. Bei Verwendung gegossener Hartbleiflansche können diese direkt an das Rohrende angeschweißt werden.

Auch durch eigentliches Löten werden Verbindungen hergestellt. Das Löten ist dann unbedenklich, wenn keine sehr hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden, also z. B. bei Behältern und Leitungen für Wasser (378). Es ist vor allem bei Kabelmänteln üblich (587). Die Lötung erfolgt als Flammenlötung. Als Flußmittel werden Talg und Kolophonium angewandt. Bei waagerechten Rohren wird das Lot auf die höchste Stelle aufgebracht und im breiigen Zustand mit einem eingefetteten Lappen nach den Seiten und nach unten verstrichen. Mit Vorliebe wird 33%iges Lötzinn („plumbers solder“) verwandt, da dieses ein großes Erstarrungsintervall besitzt (394, 84, 383).

3. Blei in Weichloten.

a) **Zusammensetzung und Aufbau.** Das klassische Weichlot, Lötzinn, ist durch DIN 1707 genormt. Danach sind die Zinngehalte 25, 30, 33, 40, 50, 60 und 90% vorgesehen. Der Rest ist vorwiegend Blei. An sonstigen Beimengungen ist vor allem Antimon vorhanden. Es entstammt der für die Herstellung des Lötzinns verwandten Vorlegierung, dem sog. Mischzinn, das etwa aus 54,5% Sn, 3,6% Sb und 41,9% Pb besteht. Da das Eutektikum Blei-Zinn bei 64% Sn liegt (Sickerlot), sind fast sämtliche genormten Lote untereutektisch. Ihr Gefüge besteht daher aus bleireichen Mischkristallen und mehr oder weniger großen Restfeldern aus Eutektikum. Das Antimon soll sich durch Einschlüsse von $SbSn$ zu erkennen geben, die durch Tempern bei 150° aufgelöst werden (28). Beimengungen von 0,15% Cu sind zugelassen, die in Form der Kristallart $CuSn$ vorliegen (28). Als schädliche Bestandteile, die fehlen sollten, werden in DIN 1707 Zink, Eisen, Arsen, in den amerikanischen Normen außerdem Aluminium angegeben.

Mit Rücksicht auf eine wünschenswerte Einsparung von Zinn wurden die Lötzinnsorten nach DIN 1707 im Zinngehalt um 5 bis 10% herabgesetzt (426). Für Zink, verzinkten Stahl und Blei wurde ein Lötzinn mit nur 15% Zinngehalt zugelassen (395). Um die Eigenschaften dieser zinnarmen Lote zu verbessern, werden Zusätze von Antimon, Kadmium, Wismut angewandt. Der Zinngehalt dieser Austauschlote konnte durch

Verwendung der genannten Zusätze gleichzeitig noch weiter gesenkt werden (425). Ein typisches Lot hat z. B. die Zusammensetzung 80% Pb, 10% Cd, 10% Sn (114). Bezüglich des Aufbaues dieser Legierungen sei auf den Abschnitt Dreistoffsysteme verwiesen (S. 86). Auch zinnfreie Lote auf Bleibasis sind vorgeschlagen worden, z. B. Blei-Quecksilber-, Blei-Silber-, Blei-Lithium-Legierungen und andere Blei-Alkali-Legierungen (393). Die letzten kranken jedoch vor allem an ihrer schlechten Korrosionsbeständigkeit, die erstgenannten an der Giftigkeit der beim Schmelzen entstehenden Dämpfe. Für die Beanspruchung bei etwas höheren Temperaturen wurden Blei-Kadmium-Zink-Legierungen empfohlen (32). Am Zinngehalt kann auch durch Zusätze von Phosphor gespart werden (393). Doch tritt bei Zusätzen von Phosphor und Schwefel starkes Verschmutzen des Kupferkolbens ein und es besteht die Gefahr von Gesundheitsschädigungen (426). Durch die C. H. Torrey G. m. b. H., Berlin, wurde das zinnfreie Cehate-Lot in die Praxis eingeführt. Die Bindung wird durch Bestandteile der Flußmittel Cehate bzw. Cehate Zn vermittelt. Die 2. Ausgabe von DIN 1907 (1940) bringt als Neuerung gegenüber der Ausgabe von 1925 (S. 256) ein Lötzinn 55 und erweiterte Vorschriften über die Beimengungen. Die Austauschlote wurden nicht genormt.

In grundsätzlichen Arbeiten über das Löten wurde festgestellt, daß dieses mit einer Legierungsbildung zwischen dem Lötmetall und dem Grundwerkstoff verbunden ist (499). Voraussetzung hierfür ist die Lösung oder Verschlackung der Oxydhäute durch ein Flußmittel. Die Legierungsbildung verläuft so, daß aus dem Grundwerkstoff Bestandteile vom flüssigen Lot aufgenommen werden und in dieses hineindiffundieren. Die Diffusionsgeschwindigkeit als der „langsamste Vorgang“ ist für das Endergebnis entscheidend. Die Diffusionskonstanten wurden für einige einfache Fälle gemessen (421). Auch der umgekehrte Vorgang, das Eindringen von Bestandteilen des Lotes in den Grundwerkstoff, ist von Wichtigkeit, vor allem bei einer thermischen Nachbehandlung der Lötung. Die Art der gebildeten Legierung ist von Fall zu Fall verschieden. Mischkristallbildung ist beim Hartlöten von Wichtigkeit, dagegen beim Weichlöten von untergeordneter Bedeutung. Beim Weichlöten von Kupfer wurde in der Grenzschicht die δ -Phase CuSn mit 67% Cu, η mit 62% Cu und ϵ mit 39% Cu beobachtet, und zwar nicht nur bei Verwendung von Reinzinn, sondern auch von Blei-Zinn-Legierungen (105, 561). Die Legierungszonen wuchsen beim Tempern über 100° an. Beim Weichlöten von Stahl ist die Legierungsbildung erschwert, da Blei und Eisen schon im flüssigen Zustand vollständig unmischbar sind. Die Stahloberfläche wird daher vor dem Löten verzinkt. Aluminium kann nicht mit Blei-Zinn gelötet werden. Dagegen kann Lötzinn mit Zusätzen von Zink und evtl. Wismut bei aluminiumhaltigen Zinklegierungen angewandt werden (619a).

b) Eigenschaften. Die Lötverbindungen sollen bei hoher Festigkeit gleichzeitig genügende Zähigkeit besitzen. Aus den entsprechenden Eigenschaften der reinen gegossenen Lötmetalle kann aber nicht ohne weiteres auf die der Lötverbindungen geschlossen werden, da hier einmal andere Beanspruchungen vorliegen, zum andern die erwähnte Legierungsbildung zu berücksichtigen ist. Es sind daher für fertige Verbindungen besondere Prüfmethode entwickelt worden (251).

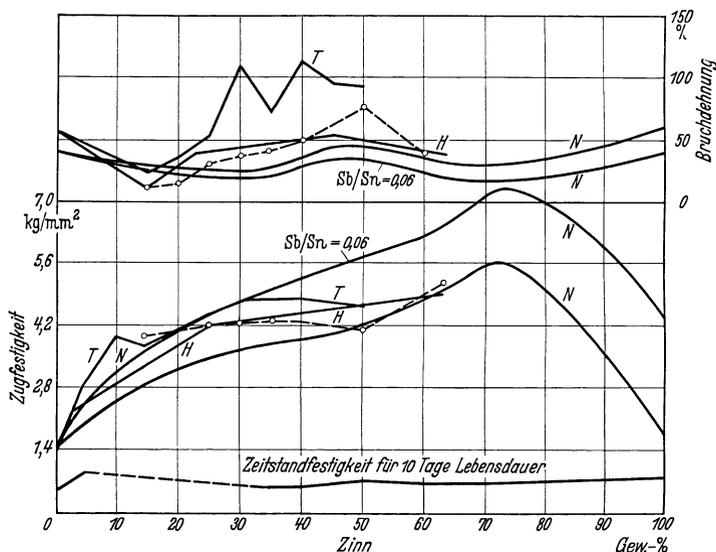


Abb. 275. Zugfestigkeit, Dehnung und Zeitstandfestigkeit von reinen und antimonhaltigen Blei-Zinn-Legierungen. H Hiers; N Nightingale; T Thompson. Nach Gonser und Heath.

Zunächst folgen die mechanischen Eigenschaften der Lötmetalle (216). Die Zugfestigkeit der Blei-Zinn-Legierungen steigt mit zunehmendem Zinngehalt an, um erst bei sehr hohen Zinngehalten, die als Lot weniger in Frage kommen, abzufallen (Abb. 275). Die Zugfestigkeit geht ungefähr der Härte parallel (S. 114). Die Dehnung ist im ganzen Konzentrationsbereich sehr hoch. Vielleicht ist ein Maximum bei mittleren Zinngehalten vorhanden. Das Minimum in der Nähe der Löslichkeitsgrenze auf der Bleiseite verschwindet vermutlich, wenn die Legierungen beim Lagern erweichen (S. 64). Durch einen Antimongehalt von 5 bis 6% des Zinngehaltes wird die Festigkeit um 10 bis 20% erhöht (28). Bei den antimonhaltigen Legierungen findet vor der Erweichung vorübergehende Aushärtung statt. Messungen der Schubfestigkeit gegossener Proben zeigten bis zu 30% Sn einen steileren, dann bis 60% Sn einen mehr oder weniger flachen Anstieg (216). Die Kerbschlagzähigkeit, gemessen an Proben mit gegossenen Kerben, hatte ein Maximum bei Zinngehalten von 35 bis 40%.

Messungen der Dauerstandfestigkeit (28) an antimonfreien Legierungen ergaben die höchsten Werte bei der eutektischen Zusammensetzung. Durch einen Antimonzusatz wurde die Dauerstandfestigkeit stark erhöht. 0,18% Cu brachten eine weitere Steigerung. Dagegen waren geringe Gehalte von Eisen, Kupfer und Wismut, ebenso auch der Vorgang der Erweichung, ohne Einfluß. Die Dauerstandfestigkeit antimonhaltiger und antimonfreier Lote sank bei 80° auf 20 bis 30% derjenigen bei Raumtemperatur. Grobkörnige Proben brachen im Kriechversuch zwischenkristallin (S. 128).

Über die Festigkeitseigenschaften von Lötverbindungen liegt vor allem eine Arbeit aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-

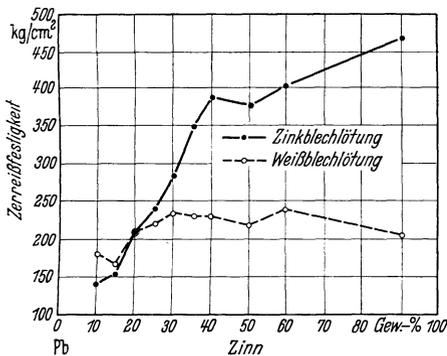


Abb. 276. Zerreißfestigkeit von Lötverbindungen verschiedener Zusammensetzung bei Zugbeanspruchung. Nach Tonn und Günther.

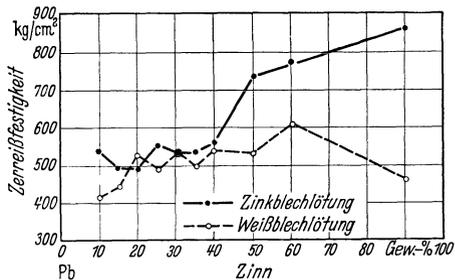


Abb. 277. Wie vorige Abbildung. Scherbeanspruchung. Nach Tonn und Günther.

Dahlem vor (598). Zink- und Weißblech wurden mit reinen Blei-Zinn-Loten überlappt gelötet. Zurecht gebogene längliche Rahmen aus den gleichen Blechen wurden ferner stumpf aneinandergeltet. Die Zerreißfestigkeit bei Zug- und scherender Beanspruchung wurde bestimmt (Abb. 276, 277). Während die Festigkeit bei Zinkblechltungen mit zunehmendem Zinngehalt anstieg, wurde sie bei der Weiblechltung — mit Ausnahme der 10- und 15%igen Lote — vom Zinngehalt nur wenig beeinflußt. Bestimmungen des Lotverbrauches und der Lötzeit ergaben, daß beide mit wachsendem Zinngehalt des Lotes abnehmen. Hieraus folgt, daß bei Verwendung niedrig zinnhaltiger Lote ein Teil der Zinnersparnis durch Mehrverbrauch an Lot ausgeglichen wird. Durch Anwendung weiterer, die Lteigenschaften verbessernder Zusätze kann dem entgegengewirkt werden.

Lötverbindungen von Kupferblechen wurden in anderer Weise auf ihre Festigkeit geprüft (105). Aus zwei Blechstreifen wurde je ein rechter Winkel gebogen. Beide Streifen wurden mit je einem Schenkel aneinander gelötet. Längs der beiden freien Schenkel wurde zerrissen. Die Festigkeit wurde auf die Längeneinheit der Reinaht bezogen und stellt

somit nur einen Vergleichswert dar. Sie blieb während des allmählichen Aufreißens der Lötnaht unverändert. Für die Festigkeit der Lötnahte von Kupfer wären nach dem Ergebnis dieser Arbeit nicht die Eigenschaften des Lotes entscheidend, sondern die der intermediären Kupfer-Zinn-Phasen, die auch noch bei zinnarmen Loten gebildet werden. Da die ε -Phase die niedrigste Festigkeit besitzen soll, verläuft der Bruch immer in dem von dieser Phase gebildeten Legierungsstreifen. Die Festigkeit der Verbindung liegt daher unter der des Lötmetalles. Für Kupfer wurden auf Grund der Versuche zinnfreie Lote, z. B. Blei-Silber-Legierungen, vorgeschlagen (S. 257).

Von überlappten Lötungen wurde auch die Dauerstandfestigkeit, genauer die Zeitstandfestigkeit (S. 127), bestimmt (28). Es ergab sich bei Lötungen an Kupfer und Messing eine größere Lebensdauer als bei Stahl, da dort Kupfer bzw. Kupfer und Zink vom Lot aufgenommen werden. Antimonhaltige Lote zeigten sich bei Stahl antimonfreien in der Zeitstandfestigkeit überlegen. Korrosionsversuche an Lötmetallen hatten die Wirkung von Antimon-, Kupfer- und Zinkbeimengungen zum Gegenstand (30). Da als korrodierendes Medium vor allem Salzsäure von 0,36 bis 36% gewählt wurde, kommt den Versuchen keine allgemeine Bedeutung zu.

Literaturverzeichnis (zugleich Namenverzeichnis).

Die kursiv gesetzten Zahlen am Schluß der Literaturangaben beziehen sich auf den Text des vorliegenden Werkes.

1. Abel, E. u. O. Redlich: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 161 (1927) 221. *S. 66.*
2. — — u. I. Adler: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 174 (1928) 269. *S. 68.*
3. — — u. F. Spausta: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 190 (1930) 79. *S. 73.*
Achatz, R. V.: Siehe 14.
4. Ackermann, K. L.: Z. Metallkde. Bd. 24 (1932) 306. *S. 68.*
5. — Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) 593. *S. 70.*
6. — Metallwirtsch. Bd. 12 (1933) 618. *S. 205.*
7. Adadurov, I. E. u. L. M. Serchel: Zhurnal Prikladnoy Khimii (J. applied Chem.) Bd. 8 (1935) 1; Korrosion u. Metallsch. Bd. 13 (1937) 103. *S. 158.*
8. — u. E. A. Baumann: Zhurnal Prikladnoy Khimii (J. applied Chem.) Bd. 8 (1935) 13; Chem. Abstr. Bd. 29 (1935) 6709. *S. 158.*
Adler, I.: Siehe 2.
9. Ageew, N. W.: Metal Ind., Lond. Bd. 50 (1937) 3. *S. 87.*
10. Albrecht, R.: Elektrische Akkumulatoren und ihre Anwendung. Leipzig: Jänecke 1937. *S. 186.*
Alleman, N. I.: Siehe 434.
11. Allemand, D. A.: Rev. gén. Électr. Bd. 35 (1934) 886. *S. 178.*
Allhausen, H.: Siehe 153.
Ambroji, M. N.: Siehe 510.
12. Amer. Soc. Test. Mater., Proc. Bd. 35 I (1935) 753. *S. 196.*
13. American Smelting and Refining Comp., F. Patent 835430, 21. 12. 1938; USA.-P. Nr. 2142835, 3. 1. 1939. *S. 194, 222.*
14. Anderegg, F. O. u. R. V. Achatz: Bull. Engr. Exper. Station, Purdue Univ. Nr. 18 (1924); Teleph. Engr. Bd. 28 (1924) 34; J. Inst. Met. Bd. 33 (1925) 372. *S. 172, 174.*
Anderson, E. A.: Siehe 616.
Anke, Fr.: Siehe 571.
Aoki, O.: Siehe 320.
18. Archbutt, L.: Trans. Faraday Soc. Bd. 17 (1921/22) 22. *S. 133.*
19. van Arkel, A. E.: Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) 217. *S. 121.*
Arndt, H.: Siehe 41.
Arnone, M.: Siehe 99, 100.
20. Arrowsmith, R.: J. Inst. Met. Bd. 55 (1934) 71. *S. 206.*
Artamonoff, B. P.: Siehe 175.
21. A.S.T.M. Standards, Part I Metals, S. 789. Philadelphia, Pa: Amer. Soc. Test. Mater. 1936. *S. 12, 13.*
22. A.S.T.M. Standards, Part I Metals, S. 678. Philadelphia, Pa: Amer. Soc. Test. Mater. 1936. *S. 5.*
23. AWF.: Der Spritzguß, 3. Aufl. Leipzig: B. G. Teubner 1937. *S. 197.*
- 23a. Bailey, R. W.: Proc. Instn. mech. Engrs., Lond. Bd. 131 (1935) 131. *S. 118.*
24. Baker, E. M. u. P. J. Merkus: Electrochem. Soc. Preprint (1932) Apr. 23. *S. 165.*
25. Baker, H.: Proc. graphical Arts Techn. Conference (The Amer. Soc. mech. Engrs.) (1936) 19. *S. 246.*

26. Baker, J. B., B. B. Betty u. H. F. Moore: *Metals Techn.* Bd. 5 (1938) Nr. 3; *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Techn. Publ. Nr. 906.* S. 125, 128.
27. Baker, W. A.: *J. Inst. Met.* Bd. 65 (1939) 345. S. 48.
28. — *J. Inst. Met.* Bd. 65 (1939) 277. S. 256, 258, 259, 260.
Balicki, S.: Siehe 367.
29. Ballay, M.: *C. R. Acad. Sci., Paris* Bd. 202 (1936) 222. S. 113.
30. Barber, C. L.: *Industr. Engng. Chem.* Bd. 28 (1936) 530. S. 260.
31. Bargilliat, A.: *Chim. et Ind.* Bd. 36 (1936) 3. S. 199.
32. Barham, B. S.: *Metal Ind., Lond.* Bd. 52 (1938) 521. S. 257.
33. Barlow, W. E.: *Z. anorg. allg. Chem.* Bd. 70 (1911) 178. S. 84.
34. Barrs, C. E.: *J. Soc. chem. Ind.* Bd. 38 (1919) T, 407, R, 452. S. 156.
Basil, I. L.: Siehe 275.
35. Bassett, W. H.: *Metals & Alloys* Bd. 8 (1937) 185. S. 219, 220.
36. — u. C. J. Snyder: *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* Bd. 32 (1932) II 558.
S. 12, 13.
37. — — *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div.* Bd. 104 (1933) 254. S. 224, 225.
Bastien, P.: Siehe 476.
38. Baur, H.: *Metallwirtsch.* Bd. 18 (1939) 148. S. 73.
39. Bauer, O.: *Z. Metallkde.* Bd. 16 (1924) 110. S. 182.
40. — *Gießerei-Ztg.* Bd. 25 (1928) 297. S. 59.
— Siehe 279.
41. — u. H. Arndt: *Z. Metallkde.* Bd. 13 (1921) 497. S. 48.
42. — u. G. Schikorr: *Metallwirtsch.* Bd. 14 (1935) 463. S. 170.
43. — — *Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst. Sonderh.* 28 (1936) 67. S. 166, 167.
44. — u. H. Sieglerschmidt: *Metallwirtsch.* Bd. 15 (1936) 535. S. 18.
45. — u. W. Tonn: *Z. Metallkde.* Bd. 27 (1935) 183. S. 27.
46. — u. O. Vollenbruck: *Z. Metallkde.* Bd. 22 (1930) 230. S. 178.
47. — u. E. Wetzel: *Mitt. Mat.-Prüf.-Amt Berlin-Lichterfelde-West* Bd. 34 (1916) 333. S. 162, 166, 169, 170.
Baumann, E. A.: Siehe 8.
48. Beck, P. A.: *Metals Techn.* Bd. 6 (1939) Nr. 6, *Techn. Publ.* 1101. S. 55, 102.
49. Becker, E.: *Werkstoffe u. Korrosion* Bd. 10 (1935) 1. S. 186.
50. Becker, R.: *Z. techn. Phys.* Bd. 7 (1926) 547. S. 121.
51. Beckinsale, S. u. H. Waterhouse: *J. Inst. Met., Lond.* Bd. 39 (1928) 375.
S. 133—138, 161.
52. Bell. Telephone Laboratories, Inc. A.P. 2170650, vom 2. 9. 1936, ausg. 22. 8. 1939. S. 194.
53. Benad, H.: *Diss. Sächs. Bergakad. Freiberg* 1939. S. 241, 242.
— Siehe 154.
Beregekoff, D.: Siehe 610.
Berl, E.: Siehe 399.
55. Bernhard, E. O. u. H. Hanemann: *Z. Metallkde.* Bd. 30 (1938) 401. S. 128.
56. Betterton, J. O. u. Y. E. Lebedeff: *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs.* Bd. 121 (1936) 205. S. 5.
57. Betts, A. G.: *D.R.P. Kl. 40c, Nr. 198288 v. 2. 4. 1902 [13. 5. 1908].* S. 253.
Betty, B. B.: Siehe 26, 435, 436.
58. Bidwell, C. C. u. E. J. Lewis: *Phys. Rev.* Bd. 33 (1929) 249. S. 9.
59. Bilart, A.: *Métaux* Bd. 11 (1936) 31. S. 249, 250.
60. Bircumshaw, L. L.: *Phil. Mag., Ser. 7* Bd. 17 (1934) 181. S. 64.
61. — u. G. D. Preston: *Phil. Mag., Ser. 7* Bd. 25 (1938) 769. S. 180.
Bissett, C. C.: Siehe 440.
Blank, F.: Siehe 117.

62. Bluth, M. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 48. S. 23.
63. Blumenthal, B.: Metals & Alloys Bd. 3 (1932) 181. S. 90.
Boas, E.: Siehe 519.
64. Bogitch, M. B.: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 159 (1914) 178. S. 93.
Bond, F. C.: Siehe 491.
65. Borel, I.: Bull. Ass. Suisse Électr. Bd. 28 (1937) 54. S. 177.
66. — Bull. Ass. Suisse Électr. Bd. 29 (1938) 227. S. 215.
67. Bornemann, K. u. K. Wagenmann: Ferrum Bd. 11 (1913/14) 291, 309. S. 39.
68. Börsig, F.: Masch.-Schad. Bd. 17 (1940) 61. S. 178.
69. Bosch, C.: Z. Elektrochem. Bd. 24 (1918) 361. S. 163.
70. Both, E. u. W. Rohn: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) H. V 16. S. 116.
71. Botschwar, A. A. u. K. W. Gorew: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 210 (1933) 171.
S. 85, 87.
Bouton, G. M.: Siehe 530.
Bowden, E.: Siehe 286.
72. Brady, F. L.: Metal Ind., Lond. Bd. 40 (1932) 297. S. 170.
73. — Nach Met. Abstr. Bd. 3 (1936) 481. S. 162.
74. Brame, I. S. S.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 37 (1918) 39. S. 162.
75. Brandt, A.: Brit. Nonferr. Met. Res. Ass., Ser. 414 (1936); s. U. R. Evans,
S. 213. S. 174.
Brawley, D. J.: Siehe 127.
Bray, J. L.: Siehe 438.
76. — Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 124 (1937) 199. S. 61, 250.
Brennecke, E.: Siehe 421.
78. Brenthel, Fr.: Chemiker-Ztg. Bd. 52 (1928) 169, 190, 250. S. 255, 256.
79. — Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) 23. S. 159.
80. — Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) 347. S. 48.
Breuning, E.: Siehe 590.
81. Briesemeister, S.: Z. Metallkde. Bd. 23 (1931) 225. S. 39, 89.
83. Bückle, H. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 32 (1940) 120. S. 195.
84. Bull. Int. Tin Res. Develop. Council, Nr. 2, „Solder“, Sept. 1935. S. 256.
Bungardt, W.: Siehe 162.
85. — In R. Kühnel: Werkstoffe für Gleitlager. S. 322ff. Berlin: Julius Springer
1939. S. 206.
86. Burkhardt, A.: Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) 181. S. 150.
87. — Blei und seine Legierungen. Berlin: NEM-Verlag 1935. S. 42, 46, 51,
105, 110, 137, 139, 180.
89. Burns, R. M.: Bell Syst. techn. J. Bd. 15 (1936) 603. S. 172, 173, 176.
90. — u. W. J. Salley: Industr. Engng. Chem. Bd. 22 (1930) 93. S. 174.
91. U.S. Bur. Stand. Circular, Nr. 382 (1930), „Bismuth“. S. 60, 202.
92. Buss, G. u. U. Meyer: Europ. Fernsprechdienst Bd. 50 (1938) 308. S. 220.
93. Butcher, W. T.: Metal Ind., Lond. Bd. 50 (1937) 105. S. 60.
94. Butts, A.: Miner. Ind. Bd. 46 (1938) 369. S. 3.
94a. Calcott, W. S., J. C. Whetzel u. H. F. Whittaker: Corrosion Tests a.
Materials of Construction, New York (1923), van Nostrand Co. S. 159—161.
95. Cambi, L. u. R. Piontelli: Chimica e Industria Bd. 20 (1938) 649. S. 164.
96. Campbell, W.: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Bd. 30 I (1930) 380, 384. S. 52.
97. Capua, Cl. di: Gazz. chim. ital. Bd. 55 (1925) 582. S. 85.
98. — Gazz. chim. ital. Bd. 55 (1925) 594. S. 98.
99. — u. M. Arnone: Atti Acad. Lincei Bd. 33 (1924) 28. S. 58.
100. — — Atti Acad. Lincei, Ser. 5 Bd. 33 (1924) 293. S. 65.
101. Carius, C. u. E. H. Schulz: In O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing: Die
Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 1, S. 127ff. Leipzig: S. Hirzel
1936. S. 168.

102. Carrott, W.: Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. Bd. 19 (1937) 103. *S. 233.*
Carter, W. H.: Siehe 630.
103. Cartland, I.: J. Inst. Met. Bd. 56 (1935) 235. *S. 200.*
— Siehe 440.
104. Caspari, W. A.: Z. phys. Chem. Bd. 30 (1899) 89. *S. 146.*
Ceccarelli, O.: Siehe 382.
105. Chadwick, R.: J. Inst. Met. Bd. 62 (1938) 277. *S. 257, 259.*
106. Chalmers, B.: Proc. phys. Soc., Lond. Bd. 47 (1935) 352. *S. 108, 109.*
107. Charpy, M. G.: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 126 (1898) 1569, 1645. *S. 97.*
108. Chaston, J. C.: Elektr. Nachr.-Wes. Bd. 13 (1934) 41. *S. 174, 177.*
109. — J. Inst. Met. Bd. 56 (1935) 87. *S. 136.*
110. — J. Inst. Met. Bd. 57 (1935) 109. *S. 102.*
111. Chem. metall. Engng. Bd. 31 (1924) 74. *S. 161—163.*
112. Chem. metall. Engng. Bd. 43 (1936) 526. *S. 150, 154, 157, 161.*
113. Clarkson, F. u. H. C. Hetherington: Chem. metall. Engng. Bd. 32 (1925) 811. *S. 161.*
114. Claus, W.: Gießerei-Ztg. Bd. 23 (1926) 463. *S. 257.*
115. — Metallwirtsch. Bd. 13 (1934) 226. *S. 39.*
116. — Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 578. *S. 88.*
117. — u. F. Blank: Metallwirtsch. Bd. 18 (1939) 938. *S. 64.*
118. — u. I. Hermann: Metallwirtsch. Bd. 18 (1939) 957. *S. 15.*
Clayton, C. Y.: Siehe 258.
119. Clemens, O.: Metallwirtsch. Bd. 17 (1938) 182. *S. 195.*
120. Cohen, E.: Z. phys. Chem. Bd. 63 (1908) 631. *S. 63.*
Coheur, P.: Siehe 490.
121. Conix: Elektrizitätswirtsch. Bd. 28 (1929) 357. *S. 215.*
122. Cook, M.: J. Inst. Met. Bd. 31 (1924) 297. *S. 86.*
123. Cournot, J.: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 186 (1928) 867. *S. 32.*
124. — Techn. mod. Bd. 27 (1935) 635. *S. 60, 211.*
125. Cowan, W. A., L. D. Simpkins u. G. O. Hiers: Chem. metall. Engng. Bd. 25 (1921) 1182. *S. 83.*
Craig, D. N.: Siehe 613.
126. Crennell, J. T. u. A. G. Milligan: Trans. Faraday Soc. Bd. 27 (1931) 103. *S. 193.*
127. Crockford, H. D. u. D. J. Brawley: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) 2600. *S. 148.*
Crone, W.: Siehe 575.
128. Czempiel, A. u. C. Haase: Aluminium Bd. 21 (1939) 521. *S. 220.*
130. Czochralski, J. u. E. Rassow: Z. Metallkde. Bd. 19 (1927) 111. *S. 41, 42.*
Dahl, O.: Siehe 576.
Dahl, Th.: Siehe 290.
131. Daniel-Beck, W. S.: Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. (russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. B, Shurnal prikladnoi Chimii) Bd. 11 (1938) 567. *S. 174.*
Dannecker, C.: Siehe 353.
Dannöhl, W.: Siehe 167.
Davie, T. A. S.: Siehe 391.
132. Day, A. L., R. B. Sosman u. J. C. Hostetter: N. Jb. Min. usw. Beil.-Bd. 40 (1915) 119. *S. 7.*
133. Dean, R. S. u. J. E. Ryjord: Metals & Alloys Bd. 1 (1930) 410. *S. 36, 138, 139.*
134. — L. Zickrick u. F. C. Nix: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 73 (1926) 505. *S. 18, 19, 20, 22, 25.*

135. Debye, P. u. H. Menke: Phys. Z. Bd. 31 (1930) 797. *S. 6.*
136. Dehlinger, U.: Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Physik und Chemie, 3. Bd. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft 1939. *S. 14.*
137. — Z. Metallkde. Bd. 31 (1939) 187. *S. 126.*
138. Deisinger, W.: Metallwirtsch. Bd. 18 (1939) 963. *S. 220.*
139. Department of Scientific and Industrial Research. Building Research, Spec. Rep. Nr. 19. London 1933. *S. 240.*
Dieterle, R.: Siehe 354.
Dietrich, A.: Siehe 230.
140. Dietrich, K. R.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 5 (1929) 110. *S. 164.*
141. DIN-Mitt. Bd. 21 (1938) 53. *S. 182.*
142. Ditz, H.: Z. angew. Chem. Bd. 13 (1913) 596. *S. 162.*
Dollins, C. W.: Siehe 435, 436.
143. Dolezalek: Die Theorie des Bleiakкумуляtors. Halle a. S.: Knapp 1901. *S. 186.*
144. Draht, G. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 162 (1927) 301. *S. 8.*
Dreyer, K. L.: Siehe 577, 578, 579.
145. Drucker, C. u. A. Finkelstein: Galvanische Elemente und Akkumulatoren. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft 1932. *S. 186, 196.*
146. Dunsheath, P. u. H. A. Tunstall: J. Instn. electr. Engrs. Bd. 66 (1928) 280. *S. 226.*
- 146a. — Nature, London Bd. 139 (1937) 755. *S. 223.*
Durrer, R.: Siehe 643.
147. Eda, W.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. Bd. 20 (1931) 715. *S. 7.*
148. Eger, G.: Z. Metallkde. Bd. 23 (1931) 90. *S. 164.*
Ehrlinger, H. P.: Siehe 573.
149. Eisbein, W. u. G. Sachs: Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst., Sonderheft 16 (spanlose Formung) (1931) 67. *S. 213.*
150. Eisenstecken, F. u. H. Roters: Öl u. Kohle Bd. 15 (1939) 129. *S. 164.*
Eldridge, C. H.: Siehe 177.
151. Electr. Rev., Lond. Bd. 121 (1937) 700; ETZ Bd. 59 (1938) 96. *S. 215.*
152. Emanuelli, L.: Trans. Amer. Inst. electr. Engrs. Bd. 47 (1928) 118. *S. 215.*
153. Emicke, O., H. Allhausen u. W. Mauksch: Siemens-Z. Bd. 12 (1932) 341. *S. 243.*
154. — u. H. Benad: Arch. Eisenhüttenw. Bd. 12 (1938/39) 365. *S. 241, 242, 244.*
155. Endo, H.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. Bd. 13 (1924) 193. *S. 7, 182.*
156. Engineering Bd. 139 (1935) 656. Ref. Metallwirtsch. Bd. 14 (1935) 839. *S. 162.*
157. Engineering Bd. 145 (1938) 595. *S. 228.*
158. Engineer, Lond. Bd. 164 (1937) 609, 667. *S. 211, 229.*
Ensslin, F.: Siehe 197.
159. Epstein, S.: Graphic Arts Res. Bur. Preprint 1936; Bull. Brit. Non. ferr. Met. Res. Ass. Bd. 89 (1936) 9. *S. 201, 202.*
160. Erdmann-Jesnitzner, F. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 32 (1940) 118. *S. 110, 223.*
- 160a. — Metallwirtsch. Bd. 30 (1940) 627. *S. 113.*
161. Ermann, G. A. u. W. Spring: Pogg. Ann. Bd. 9 (1827) 564. *S. 98.*
162. Esser, H., F. Greis u. W. Bungardt: Arch. Eisenhüttenw. Bd. 7 (1933/34) 385. *S. 9.*
163. ETZ Bd. 55 (1934) 15. *S. 215.*
164. ETZ Bd. 55 (1934) 196. *S. 229.*
165. ETZ Bd. 59, 1 (1938) 96. *S. 216.*
166. Eucken, A.: Metallwirtsch. Bd. 15 (1936) 27, 63. *S. 8.*
167. — u. W. Dannöhl: Z. Elektrochem. Bd. 40 (1934) 814. *S. 7.*

168. Eucken, A. u. H. Schürenberg: Ann. Phys., Lpz. Bd. 33 (1938) 1. S. 16, 31, 42.
169. Evans, U. R.: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Ins Deutsche übertragen von E. Pietsch. Berlin: Julius Springer 1939. S. 145, 146, 168, 176, 177, 180.
170. Everts, Th.: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 143. S. 252.
171. Ewald, P. P. u. C. Hermann: Stukturbericht d. Z. Kristallogr. 1913—1928. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft 1931. S. 6.
Ewing, S. P.: Siehe 387, 389.
172. Fachgruppe Metallgießerei: Handbuch über Nichteisen-Schwermetall-Guß. Berlin: NEM-Verlag 1937. S. 186.
173. Falk, L.: Chemiker-Ztg. Bd. 34 (1910) I 567. S. 144.
Fangmeier, E.: Siehe 545.
Farnham, G. S.: Siehe 454.
Farnow, H.: Siehe 409.
174. Faust, O. u. G. Tammann: Z. phys. Chem. Bd. 75 (1911) 108. S. 109.
175. Fedotieff, N. P., B. P. Artamonoff u. N. J. Rasmerova: Nach Met. Abstr. Bd. 4 (1937) 448. S. 253.
Fiek, G.: Siehe 503, 548.
176. Fink, C.: Z. Berg-, Hütt.- u. Salinenw. Bd. 22 (1874) 200. S. 213, 243.
177. Fink, C. G. u. C. H. Eldridge: Trans. Amer. electrochem. Soc. Bd. 40 (1921) 51. S. 165.
179. Finke, H.: Metallbörse Bd. 17 (1927) 2581. S. 96.
Finkelstein, A.: Siehe 145.
180. Fischer, J.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 219 (1934) 1, 367. S. 7.
181. Fleischmann, R.: Z. Phys. Bd. 41 (1927) 8. S. 97.
Forney, R. B.: Siehe 412.
182. Förster, F. u. G. Tschentke: Z. Metallkde. Bd. 32 (1940) 191. S. 8, 10.
183. Forstner, H. M.: Oberflächentechn. Bd. 11 (1934) 165. S. 254.
Franz, H.: Siehe 420.
184. French, S. I.: Industr. Engng. Chem. Bd. 27 (1935) 1464, Bd. 28 (1936) 111. S. 210.
185. Friedrich, K. u. A. Leroux: Metallurgie Bd. 4 (1907) 293. S. 89.
186. — u. M. Waehlert: Metall u. Erz Bd. 10 (1913) 578. S. 39.
187. Friend, I. N.: J. Inst. Met. Bd. 39 (1928) 111. S. 170.
188. — u. J. S. Tidmus: J. Inst. Met. Bd. 31 (1924) 177. S. 163.
189. Frommer, L.: Handbuch der Spritzgußtechnik. Berlin: Julius Springer 1933. S. 197.
190. Fry, A.: In E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. 2, S. 494. Berlin: Julius Springer 1939. S. 155.
Furthmann, E.: Siehe 520.
Gabriel, G.: Siehe 433.
191. Garre, B. u. A. Müller: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 190 (1930) 120; Auszug Z. Metallkde. Bd. 23 (1931) 236. S. 107.
192. — — Z. anorg. allg. Chem. Bd. 198 (1931) 297. S. 69, 110, 115.
193. — u. F. Vollmert: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 210 (1933) 77. S. 95.
Gasser, O.: Siehe 271.
194. Gas- u. Wasserfach Bd. 75 (1932) 943. S. 170.
195. Genders, R.: Metal Ind., Lond. Bd. 40 (1932) 345. S. 247.
196. George, W.: Metall u. Erz Bd. 37 (1940) 253. S. 3, 4, 228.
197. — u. F. Ensslin: Metall u. Erz Bd. 37 (1940) 6, 109. S. 60.
198. Gering, K. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 223 (1935) 204. S. 9.
199. Gerlach, W.: Nach einem Berliner Vortrag 1936. S. 6.
200. Gertsch, R.: Ann. Post. Télégr. Téléph. Bd. 27 (1938) 880. S. 230.

201. Gilette, H. C.: Trans. Amer. electrochem. Soc. Bd. 41 (1922) 217. *S. 193.*
202. Giolitti, F. u. M. Marantonio: Gazz. chim. ital. Bd. 40 I (1910) 51. *S. 90.*
Gmachl-Pammer, J.: Siehe 360.
203. Gmelin-Kraut: Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. IV, Abt. 2. Heidelberg: Winter 1924. *S. 165, 167.*
204. Goebel, I.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 106 (1919) 209. *S. 92, 93.*
205. — Z. VDI Bd. 63 (1919) 424. *S. 47, 92, 93.*
206. — Z. Metallkde. Bd. 14 (1922) 357, 388, 425, 449. *S. 19, 21, 32, 44, 45, 46, 57, 64.*
207. Goens, E.: Phys. Z. Bd. 37 (1936) 321. *S. 108.*
208. Gohn, G. R.: Bell. Labor. Rec. Bd. 17 (1938) 277. *S. 247.*
209. Goldschmidt, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. IX. Schriften der Norwegischen Wiss. Akad. Oslo, I. Math.-Naturwiss. Kl. 1938. *S. 1.*
210. Frh. von Göler, F. K.: Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 797. *S. 130.*
211. — Gießerei Bd. 25 (1938) 242. *S. 18, 34, 37, 42, 181, 182, 191.*
212. — u. G. A. Greff: Metallwirtsch. Bd. 18 (1939) 945. *S. 217, 219, 220, 223.*
213. — u. F. Scheuer: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 121, 176. *S. 68, 205, 206.*
214. — u. E. Schmid: Z. Metallkde. Bd. 31 (1939) 61. *S. 226.*
215. — u. N. Weber: In R. Kühnel, Zitat 370, S. 367 ff. *S. 33, 35, 44, 207—210.*
216. Gonser, B. W. u. C. M. Heath: Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Metals Div., Techn. Publ. Nr. 727 (1936). *S. 258.*
Gorew, K. W.: Siehe 71.
217. Gough, H. J. u. W. G. Sopwith: J. Inst. Met. Bd. 56 (1935) 55. *S. 135—137.*
Graeser, W.: *S. 119.*
218. Grant, L. E.: Metals & Alloys Bd. 3 (1932) 152. *S. 206.*
219. — Metals & Alloys Bd. 5 (1934) 161. *S. 42, 46, 48, 84.*
Greenall, C. H.: Siehe 599.
220. Greenwood, H.: Intern. Tin. Res. Develop. Council, Techn. Publ. Ser. A, Nr. 58 (1937). *S. 206.*
221. Greenwood, I. N.: Chem. Engrs. Min. Rev. Bd. 28 (1936) 384. *S. 51.*
222. — u. C. W. Orr: Proc. Austral. Inst. min. met. Bd. 109 (1938) 1. *S. 39, 40.*
223. — u. H. K. Worner: Proc. Austral. Inst. min. met., N. S. Bd. 101 (1936) 57. *S. 55, 58, 59, 108, 128.*
224. — — Proc. Austral. Inst. min. met., N. S. Bd. 104 (1936) 385. *S. 51.*
225. — — J. Inst. Met. Bd. 64 (1939) 135. *S. 61, 119, 123, 128, 130, 131, 133.*
226. — u. H. W. Worner: J. Inst. Met. Bd. 65 (1939) 435. *S. 49, 52.*
Greff, G. A.: Siehe 212.
227. Greger, E.: Apparatebau Bd. 48 (1936) 23. *S. 249.*
Greis, F.: Siehe 162.
228. Grempe, P. M.: Öl u. Kohle Bd. 11 (1935) 118. *S. 164.*
229. Groove, E.: Franz. P. 765 040 vom 5. 12. 1933, Engl. P. 398 318 vom 11. 7. 1932. *S. 254.*
230. Grube, G. u. A. Dietrich: Z. Elektrochem. Bd. 44 (1938) 755. *S. 29.*
231. — u. H. Klaiber: Z. Elektrochem. Bd. 40 (1934) 745. *S. 41.*
232. Guertler, W.: Metall u. Erz Bd. 23 (1926) 468. *S. 39.*
— Siehe 641.
233. — bei W. Claus: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 86. *S. 39, 49.*
233a. — u. G. Landau: Metall u. Erz Bd. 31 (1934) 169, 269. *S. 99.*
234. — Metallwirtsch. Bd. 19 (1940) 435. *S. 203.*
235. — u. F. Menzel: Z. Metallkde. Bd. 15 (1923) 223. *S. 88.*
236. Guitton, L.: Bull. Soc. chim. Fr. Bd. 4 (1937) 570. *S. 160.*
237. Gummi-Ztg. Bd. 43 (1928/29) 1866. *S. 164.*
Günther, H.: Siehe 598.

238. Günther: Kalt-Walz-Welt Nr. 4 (1935) 30. *S. 248.*
239. Gürtler, G. u. E. Schmid: Z. VDI Bd. 83 (1939) 749. *S. 55, 133, 134.*
Haase, C.: Siehe 128.
240. Haase, L. W.: Gas- u. Wasserfach Bd. 75 (1932) 373. *S. 169, 170.*
Haberstroh, A.: Siehe 604.
241. Haehnel, O.: Elektr. Nachr.-Techn. Bd. 2 (1925) 230. *S. 133, 135, 170, 177.*
242. — Elektr. Nachr.-Techn. Bd. 4 (1927) 106. *S. 177.*
243. — Elektr. Nachr.-Techn. Bd. 5 (1928) 171. *S. 173, 174.*
244. — Elektr. Nachr.-Techn. Bd. 8 (1931) 77. *S. 135.*
245. — Z. Fernmeldetechn. Bd. 4 (1923) 49. *S. 174, 175.*
246. — Telegr.- u. Fernspr.-Techn. Bd. 24 (1935) 179. *S. 220.*
- 246a. — ETZ Bd. 60 (1939) 713. *S. 173—177.*
247. Haigh, B. P.: Trans. Faraday Soc. Bd. 24 (1928) 125. *S. 134.*
248. — u. B. Jones: J. Inst. Met. Bd. 43 (1930) 271. *S. 136.*
249. — — J. Inst. Met. Bd. 51 (1933) 49. *S. 111, 112.*
Hammerschmidt, W.: Siehe 590.
Hammes, H.: Siehe 327.
250. Hanemann, H.: Metallwirtsch. Bd. 7 (1935) 133. *S. 239.*
251. — Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 68. *S. 258.*
— Siehe 55, 62, 83, 160, 254, 255, 256, 257, 267, 268, 289, 296, 297, 298,
299, 300, 427, 486, 525, 526, 564, 565.
252. — K. v. Hanffstengel u. W. Hofmann: Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 951.
S. 130, 131.
253. — u. W. Hofmann: Metallwirtsch. Bd. 14 (1935) 915. *S. 130, 131.*
Hanffstengel, K. v.: Siehe 252.
254. — v. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 50. *S. 41, 147.*
255. — — Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 51. *S. 136—140.*
256. — — Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 50. *S. 116.*
257. — — Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 41. *S. 117, 120, 123, 126, 130.*
258. Hanley, H. R., C. Y. Clayton u. D. F. Walsh: Trans. Amer. Inst. min.
metallurg. Engrs., Yearbook Bd. 91 (1930) 275; ebenda. General Vol.
Bd. 96 (1931) 142. *S. 164.*
259. Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Julius Springer
1936. *S. 13, 16, 33, 49, 56, 63, 65, 96.*
Harder, A.: Siehe 646.
260. Hargreaves, F.: J. Inst. Met. Bd. 44 (1930) 149. *S. 7.*
261. Haring, H. E. u. U. B. Thomas: Trans. electrochem. Soc. Bd. 68 (1935) 293.
S. 193.
Haringhuizen, D. J.: Siehe 455.
262. Harn, O. C.: „Lead, the precious Metal“. New York u. London: The Cen-
tury Co. 1924. *S. 248.*
Harner, H. R.: Siehe 264.
263. Harris, I. E.: Amer. Soc. Steel Treat. Bd. 17 (1930) 282. *S. 108—110.*
264. Hatfield, I. E. u. H. R. Harner: Trans. electrochem. Soc. Bd. 71 (1937)
583, 597. *S. 196.*
Haupt, G.: Siehe 473.
265. Hay, F. W.: Metallurgist (Suppl. to Engineer) Bd. 163 (1937) 23. *S. 254.*
266. Heap, J. H.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 32 (1913) 771. *S. 168.*
Heath, C. M.: Siehe 216.
267. Heckler, O. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 410. *S. 49,
148, 151, 167, 170.*
268. — W. Hofmann u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 419. *S. 36,
37, 131, 193.*

269. Heike, W.: *Int. Z. Metallogr.* Bd. 6 (1914) 49. *S. 27.*
270. Heinisch, G.: *Stahl u. Eisen* Bd. 59 (1939) 43. *S. 5.*
271. Held, Ch. u. O. Gasser: *Siemens-Z.* Bd. 19 (1939) 197. *S. 215.*
272. Heller, H.: *Z. phys. Chem.* Bd. 89 (1915) 761. *S. 7.*
273. Hengemühle, W.: In E. Siebel: *Handbuch der Werkstoffprüfung*, Bd. II, S. 352. Berlin 1939. *S. 115.*
274. Henley: *Engineering* Bd. 140 (1935) 412; vgl. auch *Metal Ind., Lond.* Bd. 47 (1935) 210. *S. 229.*
Herbiet, H.: Siehe 490.
Hermann, C.: Siehe 171.
Hermann, I.: Siehe 118.
275. Herschmann, H. K. u. I. L. Basil: *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* Bd. 32 (1932) 536. *S. 206.*
Hetherington, H. C.: Siehe 113.
276. Hewlett, W. L.: *J. Soc. chem. Ind., Trans.* Bd. 54 (1935) 1094. *S. 163.*
277. Heycock, C. T. u. F. H. Neville: *J. chem. Soc.* Bd. 61 (1892) 906. *S. 39.*
278. Heyer, G. O.: *Seifensieder-Ztg.* Bd. 60 (1933) 131, 165. *S. 155, 161.*
Heyer, R. H.: Siehe 287.
279. Heyn, E. u. O. Bauer: *Untersuchungen über Lagermetalle, Antimon-Blei-Zinn-Legierungen.* Berlin 1914. Beiheft der Verh. Ver. zur Beförderung des Gewerbfleißes, Februar 1914. *S. 65, 79, 81, 115, 205, 206.*
280. Hidnert, P.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* Bd. 17 (1936) 697. *S. 19.*
281. — u. W. T. Sweeney: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* Bd. 9 (1932) 703. *S. 7.*
282. Hiers, G. O.: *Mech. Engng.* Bd. 58 (1936) 793. *S. 132.*
— Siehe 125.
283. — u. G. A. Steers: *Metal Ind., Lond.* Bd. 54 (1939) 143. *S. 55, 150.*
284. Hirata, H., Y. Tanaka u. H. Komatsubara: *Nach Met. Abstr.* Bd. 2 (1935) 512. *S. 254.*
285. Hirst, H.: *J. Inst. Met.* Bd. 66 (1940) 39. *S. 101.*
286. Höchstädter, M., W. Vogel u. E. Bowden: *ETZ* Bd. 53 (1932) 145, 169. *S. 215.*
287. Hodge, J. M. u. R. H. Heyer: *Metals & Alloys* Bd. 5 (1931) 297, 313. *S. 61.*
288. Hoehne, E.: *Z. Metallkde.* Bd. 30 (1938) 52. *S. 187, 193.*
289. Hofe, H. v. u. H. Hanemann: *Z. Metallkde.* Bd. 32 (1940) 118. *S. 57, 74.*
290. Hoff, H. u. Th. Dahl: *Stahl u. Eisen* Bd. 54 (1934) 655. *S. 243.*
291. Hofmann, W.: *Naturwiss.* Bd. 24 (1936) 507. *S. 100.*
292. — *Z. Metallkde.* Bd. 29 (1937) 266. *S. 100, 104.*
293. — *Chem. Apparatur* Bd. 25 (1938) 92, 108. *S. 122, 240.*
294. — *Z. VDI* Bd. 83 (1939) 117. *S. 140.*
295. — *Z. Metallkde.* Bd. 33 (1941) 61. *S. 70.*
296. — u. H. Hanemann: *Z. Metallkde.* Bd. 30 (1938) 47. *S. 42, 51, 104.*
297. — — *Z. Metallkde.* Bd. 30 (1938) 416. *S. 142, 143, 240.*
298. — — *Z. Metallkde.* Bd. 32 (1940) 109. *S. 117, 131, 239.*
299. — — *Z. Metallkde.* Bd. 33 (1941) 62. *S. 54.*
300. — A. Schrader u. H. Hanemann: *Z. Metallkde.* Bd. 29 (1937) 39. *S. 6, 16, 17, 22, 25, 26, 104, 114.*
Hofmann, W.: Siehe 252, 253, 268.
Hofmeier, F.: Siehe 361.
301. Holborn, L.: *Ann. Phys., Lpz.* Bd. 59 (1919) 145; *Z. Phys.* Bd. 8 (1921) 58. *S. 9.*
302. Höll, K.: *Gesundh.-Ing.* Bd. 58 (1935) 323. *S. 169.*
303. Holler, H.: *Der Kupfer-, Messing-, Nickel-, Blei-Schweißer.* Halle/Sa.: Carl Marhold. 1936. *S. 255.*
Holley, Wm. G.: Siehe 452.

304. Holm, R. u. W. Meissner: Z. Phys. Bd. 74 (1932) 736. *S. 114.*
 305. Höltje, H.: Elektrowärme Bd. 6 (1936) 336. *S. 179, 180.*
 306. — Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. Bd. 48 (1938) Nr. 23/24. *S. 180.*
 307. Honda, K.: Ann. Phys., Lpz. Bd. 32 (1910) 1027. *S. 10.*
 309. — u. R. Kikuchi: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 21 (1932) 575. *S. 182.*
 310. Horn, W.: Arch. Post. Telegr. H. 7 (1933) 165. *S. 178.*
 311. — Arbeiten über physiologische und angewandte Entomologie aus Berlin-Dahlem, I (1934) Nr. 4, 291. *S. 178.*
 312. — Arbeiten über physiologische und angewandte Entomologie aus Berlin-Dahlem, IV (1937) Nr. 4, 265. *S. 178.*
 Hostetter, J. C.: Siehe 132.
 314. Humfrey, J. C. W.: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 70 (1902) 462. *S. 6.*
 315. Hunsicker: Autogene Metallbearb. Bd. 31 (1938) 67, 89. *S. 256.*
 Hysel, V. B.: Siehe 497.
 316. Ind. Chemist. chem. Manufacturer Bd. 2 (1933) 110, 159. *S. 165.*
 Intonti, R.: Siehe 555.
 317. Isaac, E. u. G. Tammann: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 55 (1907) 58. *S. 30.*
 318. Isihara, T.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 18 (1929) 715. *S. 98.*
 319. Ito, K.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 12 (1923) 137. *S. 114.*
 320. Iwasé, K. u. O. Aoki: Kinzoku no Kenkyu Bd. 8 (1931) 253. *S. 76.*
 321. Jacquet, P. A.: Bull. Soc. chim. Fr. Bd. 3 (1936) 705. *S. 12.*
 322. — Techn. mod. Bd. 31 (1939) 561. *S. 12.*
 323. Jänecke, E.: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 367. *S. 96, 99, 210.*
 324. — Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 390. *S. 99.*
 325. — Kurzgefäßtes Handbuch aller Legierungen. Leipzig: Otto Spamer 1937.
 Nachtrag. Berlin-Charlottenburg: Kiepert 1940. *S. 76, 89, 90.*
 326. Jenge, W.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 118 (1921) 119. *S. 44.*
 327. Jenckel, E. u. H. Hammes: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 89. *S. 33, 103, 107, 182.*
 328. — u. Ch. Thierer: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 21. *S. 107, 182.*
 Jiříštl, J.: Siehe 480.
 John, M. E.: Siehe 557.
 Johnson, A. E.: Siehe 584.
 329. Jokisch, H.: Europ. Fernsprehdienst H. 47 (1937) 262. *S. 161.*
 Jones, B.: Siehe 248, 249, 551.
 330. — J. Inst. Met. Bd. 52 (1933) 73. *S. 11.*
 331. — Metal Ind., Lond. Bd. 50 (1937) 335. *S. 103, 105, 108.*
 332. — Engineering Bd. 145 (1938) (3766) 285. *S. 137, 138, 236, 239.*
 333. Jones, D. W.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 47 (1928) 161 T. *S. 158, 160.*
 334. Jones, G. B.: Chem. Age Bd. 4 (1921) 494. *S. 160.*
 335. Jordan, L.: Min. & Metall. Bd. 17 (1936) 538. *S. 44.*
 336. Juschmanow, J. W., T. G. Shurawlewa u. L. A. Orłowa: Chem. Zbl. Bd. I (1939) 3622. *S. 158.*
 337. Kabel- u. Metallwerke Neumeyer A. G. u. E. Kröner, Nürnberg, Engl. Pat. 449372 vom 10. 8. 35, ausg. 23. 7. 36. *S. 54.*
 338. Kaiser: Z. Metallkde. Bd. 20 (1928) 331. *S. 115.*
 339. Kaja, P.: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) 1167. *S. 174.*
 340. Kalpers, H.: Gießerei Bd. 25 (1938) 306. *S. 186.*
 341. Kammerlingk Onnes, H. u. W. Tuyn: Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Suppl. Bd. 58 (1926). *S. 9.*
 342. Kanter, J. J.: Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Metals Div., Techn. Publ. Nr. 863 (1937). *S. 121.*
 343. Kawakami: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Ser. 1 Bd. 16 (1927) 915. *S. 56, 64.*
 Keil, A.: Siehe 537, 538, 539.

344. Kelley, K. K.: U. S. Deptmt. of commerce, Bull. Bur. Mines, Nr. 371, Washington 1934, in Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd. III (1936) 2686. *S. 8.*
345. Kempf, L. W. u. K. R. Van Horn: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 133 (1939) 81, Techn. Publ. Nr. 990. *S. 15.*
346. Kenneford, A. S. u. H. O'Neill: J. Inst. Met. Bd. 55 (1934) 51. *S. 113.*
347. Kick, F.: Mechanische Technologie, 2. Aufl. Leipzig 1908. *S. 213.*
Kikuchi, R.: Siehe 309.
348. Kikuta, T.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 10 (1921) 139. *S. 108, 109.*
Klaiber, H.: Siehe 231.
349. — Z. Elektrochem. Bd. 42 (1936) 258. *S. 44, 46.*
350. Klein, M.: Kabeltechnik. Berlin: Julius Springer 1929. *S. 211, 214.*
351. Klinckhardt, H.: Ann. Phys., Lpz. 4. Folge, Bd. 84 (1927/28) 167. *S. 8.*
352. Klut, H.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 1 (1925) 232; Bd. 3 (1927) 101. *S. 167.*
Knehans, K.: Siehe 507.
Knoll, W.: Siehe 572.
353. Koch, K. R. u. C. Dannecker: Ann. Phys., Lpz. Bd. 47 (1915) 217. *S. 108, 109.*
354. — u. R. Dieterle: Ann. Phys., Lpz. Bd. 68 (1922) 441. *S. 108.*
355. Kohlmeyer, E. J.: Metall u. Erz Bd. 29 (1932) 108. *S. 49.*
356. — Chem. Z. Nr. 105 (1912) 993. *S. 163.*
Komatsubara, H.: Siehe 284.
357. Konno, S.: Phil. Mag. Bd. 40 (1920) 542. *S. 9.*
358. Körber, F.: Z. Metallkde. Bd. 20 (1928) 45. *S. 116.*
359. — u. A. Krisch: In E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. II, S. 40, 95. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 81, 112.*
Köster, W.: Siehe 580.
- 359a. Krause, H.: In O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 3, S. 392. Leipzig: S. Hirzel 1940. *S. 185.*
360. Kremann, R. u. J. Gmachl-Pammer: Z. Metallkde. Bd. 12 (1920) 358. *S. 44.*
361. — u. F. Hofmeier: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Bd. 297 (1911) 70. *S. 93, 94.*
362. — u. A. Langbauer: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 127 (1923) 239. *S. 85.*
Krisch, A.: Siehe 359, 473.
363. Kroll, W.: Metall u. Erz Bd. 29 (1932) 114. *S. 196.*
364. — Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. Bd. 47 (1937) 180. *S. 44.*
365. — Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 373. *S. 5, 36.*
366. Kröner, E.: Elektr. Nachr.-Techn. Bd. 12 (1935) 113. *S. 51, 107.*
— Siehe Kabel u. Metallwerke.
367. Krupkowski, A. u. S. Balicki: Internat. Gießereikongreß Düsseldorf, Techn.-wiss. Vorträge (1936) (19). *S. 180.*
368. Kühnel, R.: Gießerei Bd. 15 (1928) 441. *S. 203.*
369. — u. A. Pusch: Hütte (Taschenbuch der Stoffkunde), Neubearb. 2. Aufl., S. 396. Berlin: Wilh. Ernst & Sohn 1937. *S. 184.*
370. — Werkstoffe für Gleitlager. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 206.*
371. Kuntze, W.: In E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. II, S. 713. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 112.*
372. Kurnakow, N. S. u. S. A. Pogodin: Ann. Inst. Anal. phys.-chim. (Leningrad) Bd. 6 (1933) 275. *S. 44.*
373. — u. T. A. Vidusova: Ann. Inst. Anal. phys.-chim. (Leningrad) Bd. 6 (1933) 266. *S. 42, 43.*
374. Kurrein, H.: Z. VDI Bd. 76 (1932) 300. *S. 254.*
Landau, G.: Siehe 233a.

375. Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen u. Erg.-Bde. Berlin: Julius Springer 1923, 1927, 1931, 1935, 1936. *S. 7, 8, 109, 113, 144, 145.*
376. Lane, R. E.: Nach Met. Abstr. Bd. 4 (1937) 116. *S. 186.*
Langbauer, A.: Siehe 362.
Länge, W.: Siehe 474.
377. Lead, Nov. 1937, Nr. 6, S. 6. *S. 233.*
378. Lead Ind. Development Council Lond. Lead Lined Tanks, Techn. Publ. Bull. Nr. 7. *S. 256.*
Lebedeff, Y. E.: Siehe 56.
379. Lebrun, C.: Galvano [Paris] Nr. 91 (1939) 11; Leuchs, D.R.P. 38193. 13. 5. 1886. *S. 253.*
380. Leitgeb, W.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 202 (1931) 305. *S. 7.*
381. — u. E. Miksch: Metall u. Erz Bd. 31 (1934) 290. *S. 49.*
Leroux, A.: Siehe 185.
Leuchs: Siehe 379.
382. Levi-Malvano, M. u. O. Ceccarelli: Gazz. chim. ital. Bd. 41 II (1911) 269. *S. 98.*
Lewis, E. J.: Siehe 558.
383. Lewis, W. R.: Int. Tin. Res. Development Council, Publ. Nr. 93 (1939) 3. *S. 256.*
Ley, T. B.: *S. 126.*
384. Lingane, J. I.: J. Amer. chem. Soc. Bd. 60 (1938) 724. *S. 145.*
385. Loeb: Metallurgie Bd. 8 (1911) 7, 33. *S. 76.*
386. Logan, K. H.: J. Res. Nat. Bur. Stand. Nr. 5. Bd. 17 (1936) 781; Res. Paper Nr. 945. *S. 171, 172.*
387. — u. S. P. Ewing: J. Res. Nat. Bur. Stand. Bd. 18 (1937) 361. *S. 174, 248.*
388. — u. R. H. Taylor: J. Res. Nat. Bur. Stand. Bd. 12 (1934) 119. *S. 171.*
389. — S. P. Ewing u. C. D. Yeomans: J. Res. Nat. Bur. Stand., Techn. Paper Nr. 368, Bd. 22 (1928) 447; ferner K. H. Logan: Bur. Stand. J. Res. Bd. 7 (1931) 585. *S. 171, 174.*
390. Loofs-Rassow, E.: Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) 161. *S. 102, 107.*
391. Loveless, A. H., T. A. S. Davie u. W. Wright: J. Roy. Techn. Coll., Glasg. Bd. 3 (1933) 57; Metal Ind., Lond. Bd. 42 (1933) 614. *S. 159.*
392. Lucas, F. F.: Proc. Inst. Metals Div., Amer. Inst. Min. Engrs. (1927) 481. *S. 12.*
393. Lüder, E.: Z. VDI Bd. 79 (1935) 100. *S. 257.*
394. — Lötten und Lote, 2. Aufl. Berlin: Beuth-Verlag 1936. *S. 256.*
395. — Masch.-Bau Betrieb Bd. 17 (1938) 77. *S. 256.*
— Siehe 499.
396. Ludwik, P.: Z. Metallkde. Bd. 8 (1916) 53. *S. 102.*
397. — Z. phys. Chem. Bd. 91 (1916) 237. *S. 114.*
398. — Z. anorg. allg. Chem. Bd. 94 (1916) 161. *S. 114.*
399. Lunge, G. u. E. Berl: Schwefelsäure, Bd. 1 (1916) 358. *S. 156.*
400. — u. E. Schmid: Z. angew. Chem. Bd. 5 (1892) 642, 663; Z. anorg. Chem. Bd. 2 (1892) 451. *S. 48, 49, 153, 157, 159, 160.*
401. Maass, E.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 1 (1925) 76. *S. 248.*
402. MacCullough, G. H.: Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. Bd. 55 (1933) APM. 55. *S. 125.*
403. MacGrail, F. I.: Foundry Bd. 52 (Sept. 1935) 26, 80, 86; vgl. Gießerei Bd. 22 (1935) 598. *S. 186.*
404. Machinery, Lond. Bd. 51 (1938) 413. *S. 189.*
Machu, W.: Siehe 439.
405. MacKeown, I.: J. Inst. Met. Bd. 60 (1937) 201. *S. 121, 123, 128.*
406. MacLennan, J. C. u. C. W. Niven: Phil. Mag. Bd. 4 (1927) 386. *S. 9.*
407. MacVetty, P. G.: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Bd. 34 II (1934) 105. *S. 118.*

408. Mahin, E. G. u. E. J. Wilhelm: Industr. Engng. Chem. Bd. 22 (1930) 1397. *S. 40.*
 Marantonio, M.: Siehe 202.
409. Marder, M. u. H. Farnow: Dtsch. Krafftahrforsch. Nr. 27 (1939) nach: Chem. Zbl. II (1939) 4082. *S. 164.*
410. Masing, G.: In O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 1, S. 3ff. Leipzig: S. Hirzel 1936. *S. 147.*
- 410a. — u. P.-Y. Long: Z. Metallkde. Bd. 32 (1940) 217. *S. 100.*
411. Mathers, F. C.: Trans. electrochem. Soc. Bd. 17 (1910) 261; U.S.A.P. 931944, 4. Aug. 1909. *S. 253.*
412. — u. R. B. Forney: Nach Korrosion u. Metallsch. Bd. 16 (1940) 59. *S. 253.*
413. Mathewson, C. H. u. W. M. Scott: Int. Z. Metallogr. Bd. 5 (1914) 1. *S. 93.*
414. Matignon, C.: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 154 (1912) 1609. *S. 172.*
415. Matthiessen: Pogg. Ann. Bd. 110 (1860) 21; vgl. Maey: Z. phys. Chem. Bd. 38 (1901) 295. *S. 52.*
416. Matuyama, Y.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 16 (1927) 447. *S. 10, 31, 56, 64.*
- 416a. — Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 16 (1927) 555. *S. 8.*
417. — Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 17 (1928) 1. *S. 201.*
418. — Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 18 (1929) 19. *S. 7, 31, 56.*
 Mauksch, W.: Siehe 153.
419. McKellar, W. M. G.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 40 (1921) 137. *S. 159.*
 Meissner, W.: Siehe 304.
420. — H. Franz u. H. Westerhoff: Ann. Phys., Lpz. Bd. 17 (1933) 593. *S. 28.*
 Menke, H.: Siehe 135.
 Menzel, F.: Siehe 235.
 Merkus, P. J.: Siehe 24.
421. Merz, A. u. E. Brennecke: Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) 185. *S. 257.*
422. Metal Ind., Lond. Bd. 48 (1936) 579, 595. *S. 230.*
423. Metal Ind., Lond. Bd. 51 (1937) 185. *S. 252.*
424. Metallges. A. G. Frankfurt, DRP. 630666, Kl. 40b, ausg. 3. 6. 1936. *S. 42.*
425. Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 679. *S. 257.*
426. Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 862. *S. 256, 257.*
 Meuthen, A.: Siehe 643.
427. Meyer, B. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 422. *S. 230.*
428. Meyer, F. X.: Abh. Gesamtgebiet Hyg. H. 16 (1934). *S. 168, 169.*
 Meyer, U.: Siehe 92.
429. Michalke: Elektr. Kraftbetr. u. Bahn Bd. 7 (1909) 226. *S. 176, 177.*
430. Miethke, M. u. G. Witt: Molkerei-Ztg. Bd. 48 (1934) 842 (Hildesheim); Chem. Abstr. Bd. 28 (1934) 6416. *S. 164.*
 Miksch, E.: Siehe 381.
 Miley, H. A.: Siehe 470.
 Milligan, A. G.: Siehe 126.
432. Molnar, A.: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 190 (1930) 587. *S. 101, 102.*
433. Mondain-Monval, P. u. G. Gabriel: Bull. Soc. chim. Fr., Mém. [5] Bd. 7 (1940) 113. *S. 99.*
 Moore, H. F.: Siehe 26.
434. — u. N. I. Alleman: Univ. Illinois Bull. Bd. 29 (1932) Nr. 48. *S. 130.*
435. — B. B. Betty u. C. W. Dollins: Univ. Illinois Bull. Bd. 32 (1935) Nr. 23. *S. 121, 122, 125, 127, 128.*
436. — — — Univ. Illinois Bull. Bd. 35 (1938) Nr. 102. *S. 118—140.*
437. Morgen, R. A., L. G. Swenson, F. C. Nix u. E. H. Roberts: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Techn. Publ. Nr. 43 (1927). *S. 73, 74, 77, 80.*
 Moritz, G.: Siehe 581.

438. Morral, F. R. u. J. L. Bray: Trans. electrochem. Soc. Bd. 75 (1939) Prepr. 6. S. 165.
Morris-Jones, W.: Siehe 554.
Müller, A.: Siehe 191, 192.
- 438a. Müller, H.: Z. Metallkde. Bd. 21 (1929) 305. S. 205.
439. Müller, W. J. u. W. Machu: Mh. Chem. Bd. 63 (1933) 347. S. 151.
440. Munday, H. A., C. C. Bissett u. I. Cartland: J. Inst. Met. Bd. 28 (1922) 141. S. 198, 203.
441. Nachtigall, G.: Gas- u. Wasserfach Bd. 75 (1932) 941. S. 169, 170.
442. Nævestad, R.: Tid. Norske Laegeforening Bd. 56 (1936) 453. S. 186.
443. Naumann, E.: Gas- u. Wasserfach Bd. 79 (1936) 214. S. 170.
Neumayr, S.: Siehe 647.
Neville, F. H.: Siehe 277.
444. Nicolaus: Z. Metallkde. Bd. 17 (1925) 388. S. 200.
Nishimura, H.: Siehe 450.
Nix, F. C.: Siehe 134, 437.
445. — u. E. Schmid: Z. Metallkde. Bd. 21 (1929) 286. S. 183.
Niven, C. W.: Siehe 406.
446. Noddack, I. u. W.: Z. angew. Chem. Bd. 49 (1936) 1. S. 1.
447. Norbury, A. L.: Trans. Faraday Soc. Bd. 19 (1923) 140. S. 102.
448. Obinata, I. u. E. Schmid: Metallwirtsch. Bd. 12 (1933) 101. S. 17.
449. Obst, W.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 7 (1931) 12. S. 163.
Oelsen, W.: Siehe 582.
450. Okamoto, T., H. Nishimura u. J. Onishi: Nach Met. Abstr. Bd. 4 (1937) 163. S. 255.
451. Ölander, A.: Z. phys. Chem. A Bd. 168 (1934) 274. S. 56.
452. Olsen, J. C., M. H. Quell u. Wm. G. Holley: Nach Korrosion u. Metallsch. Bd. 3 (1927) 62; vgl. Chem. metall. Engng. Bd. 31 (1924) 64. S. 160.
453. Öl u. Kohle Bd. 11 (1935) 259. S. 164.
O'Neill, H.: Siehe 346.
454. — u. G. S. Farnham: J. Inst. Met. Bd. 57 (1935) 253. S. 180.
Onishi, J.: Siehe 450.
Orlowa, L. A.: Siehe 336.
455. Ornstein, L. S., D. J. Haringhuizen u. D. A. Was: Nach Met. Abstr. Bd. 5 (1938) 95. S. 164.
456. Orowan, E.: Z. Phys. Bd. 89 (1934) 605. S. 133.
Orr, C. W.: Siehe 222.
457. Osborg, H.: Metal Progr. Bd. 33 (1938) 43. S. 39.
458. — U.S.A.P. 2140540, 20. 12. 1938. S. 42.
Osenberg, E.: Siehe 546.
459. Otten, F.: Siemens-Z. Bd. 16 (1936) 348. S. 216.
460. Owen, E. A. u. E. L. Yates: Phil. Mag. Bd. 15 (1933) 472. S. 6, 7.
461. Parravano, N.: Int. Z. Metallogr. Bd. 1 (1911) 89. S. 95.
462. — Gazz. chim. ital. Bd. 44 (1914) 382. S. 87, 88.
463. — G. Sirovich: Gazz. chim. ital. Bd. 42 I (1912) 630. S. 210, 211.
464. Pearson, C. E. u. I. A. Smythe: J. Inst. Met. Bd. 45 (1931) 345. S. 211, 213, 214.
465. Perschke, V.: Chim. et Ind., 14. Congrès, Paris 1934 II. S. 158.
466. Petri, H. G.: Nach unveröffentlichten Messungen. S. 64.
467. Pfanhauser, W.: Die elektrischen Metallniederschläge. Berlin: Julius Springer 1928. S. 252.
469. Phillips, A. I.: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Bd. 36 (1936) II, 170. S. 120, 133.
Pietsch, E.: Siehe 169.

470. Pietenpol, W. B. u. H. A. Miley: Phys. Rev. Bd. 34 (1929) 1588; Chem. Z. 1930 I, 1601. *S. 10.*
Piontelli, R.: Siehe 95.
471. Plüss: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 93 (1915) 1. *S. 18.*
Pogodin, S. A.: Siehe 372, 373.
472. Pomp, A.: In E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. II, S. 232ff. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 116, 118, 121.*
— Siehe 547.
473. — A. Krisch u. G. Haupt: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Bd. 21 (1939) 219, 231. *S. 110, 114, 115.*
474. — u. W. Länge: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Bd. 18 (1936) 51. *S. 121.*
476. Portevin, A. u. P. Bastien: J. Inst. Met. Bd. 54 (1934) 45. *S. 182.*
477. — u. A. Sanfourche: Chim. et Ind., Sondernummer 1932, 360. *S. 161.*
Preston, G. D.: Siehe 61.
479. Prümm, W.: Felten & Guilleaume Rdsch. H. 13/14 (Mai 1934) 20. *S. 184, 217, 219, 226, 230.*
Pusch, A.: Siehe 369.
480. Quadrat, O. u. J. Jiříště: Nach Met. Abstr. Bd. 3 (1936) 198. *S. 18.*
481. — u. V. Suchy: C. R. Sci. Acad., Paris 17. Congr. chim. ind. Paris 1937, 655. *S. 203.*
Quell, M. H.: Siehe 452.
482. Rabald, E.: Werkstoffe und Korrosion, Bd. I. Leipzig: Otto Spamer 1931. *S. 164.*
483. — Chem. Fabrik Bd. 11 (1938) 293; Dechema Monogr. Bd. 11 (1939) 17. *S. 160.*
484. Radley, W. G.: Nach Met. Abstr. Bd. 4 (1938) 541; Electr. Engng. Bd. 57 (1938) 168. *S. 177.*
486. Rapp, A. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 33 (1941) 64. *S. 208.*
Rasmerova, N. J.: Siehe 175.
Rassow, E.: Siehe 130.
Redlich, O.: Siehe 1, 2, 3.
488. Reiner, S.: Z. Metallkde. Bd. 30 (1938) 277. *S. 177.*
489. Reinglass, P.: Chemische Technologie der Legierungen, 1. Teil. Leipzig: Otto Spamer 1919. *S. 64.*
490. Rey, M., P. Coheur u. H. Herbiet: Trans. electrochem. Soc. Bd. 73 (1938) 315. *S. 165.*
492. Richards, Th. W. u. Ch. Wadsworth: J. Amer. chem. Soc. Bd. 38 (1916) 221, 1658. *S. 7.*
493. Richter, K.: Zink, Zinn und Blei. Wien u. Leipzig 1927. *S. 19.*
Ritchie, L. M.: Siehe 611.
Roberts, E. H.: Siehe 437.
Rogers, F. E.: Siehe 630.
Rohn, W.: Siehe 70.
495. Rohrmann, F. A.: Chem. metall. Engng. Bd. 42 (1935) 368. *S. 161.*
496. Rollason, E. C.: J. Inst. Met. Bd. 60 (1937) 35. *S. 250.*
497. — u. V. B. Hysel: J. Inst. Met. Bd. 5 (1938) 187. *S. 31.*
498. Röllinger, W.: Aluminium Bd. 22 (1940) 511. *S. 247.*
499. Rostovsky, L. u. E. Lüder: Z. Metallkde. Bd. 21 (1929) 24. *S. 257.*
Roters, H.: Siehe 150.
Rüdiger, H.: Siehe 583.
500. Russell, R. S.: Proc. Australas. Inst. min. metallurg. Bd. 95 (1934) 125. *S. 6, 51.*
501. — Proc. Australas. Inst. min. metallurg, N. S. Nr. 101 (1936) 33. *S. 49, 51, 103.*
Russell, R. P.: Siehe 632.

- Ryjord, J. E.: Siehe 133.
 Sachs, G.: Siehe 149.
502. — Praktische Metallkunde. 2. Teil, S. 182. Berlin: Julius Springer 1934. *S. 226.*
 503. — u. G. Fiek: Der Zugversuch, S. 65. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft 1926. *S. 111.*
504. Sacklowski, A.: Ann. Phys., Lpz. Bd. 77 (1925) 241. *S. 44.*
 Salley, W. J.: Siehe 90.
505. Sandelin, H. F.: Tekn. T. Bd. 67 (1937) 185. *S. 228.*
 Sanfourche, A.: Siehe 477.
 Sauerwald, F.: Siehe 144, 198.
507. — u. K. Knehans: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 131 (1923) 57; Bd. 140 (1924) 227; Z. Metallkde. Bd. 16 (1924) 315. *S. 115.*
508. — u. W. Teske: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 210 (1933) 247. *S. 6.*
 Scala, A.: Siehe 601.
509. Scarpa, O.: Alluminio Bd. 5 (1936) 1; Bd. 6 (1936) 85. Ref. Aluminium Bd. 18 (1936) 367. *S. 253.*
510. Schachkeldian, A. B. u. M. N. Ambroji: Abh. Staatsun. Saratow Bd. 1 (1936) 73. Nach Korrosion u. Metallsch. Bd. 13 (1937) 405. *S. 46.*
511. Schaefer, Cl.: Ann. Phys., Lpz. 4. Folge Bd. 5 (1901) 220. *S. 108, 109.*
512. Scheil, E.: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 404. *S. 182.*
 Scheuer, F.: Siehe 213.
 Schikorr, G.: Siehe 42, 43.
513. — Z. angew. Chem. Bd. 44 (1931) 40. *S. 169.*
514. — Korrosion u. Metallsch. Bd. 16 (1940) 181. *S. 147, 148, 160—166.*
515. Schischokin, W. P.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 189 (1930) 263. *S. 214.*
516. Schlötter, M.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 3 (1927) 30. *S. 253.*
517. — Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. Bd. 5 (1939) 187. *S. 252.*
518. — In O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 3, S. 393ff. Leipzig: S. Hirzel 1940. *S. 252, 253.*
 Schmid, E.: Siehe 214, 239, 400, 445, 448.
519. — u. W. Boas: Kristallplastizität. Berlin: Julius Springer 1935. *S. 126.*
520. Schmidt, H. u. E. Furthmann: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Bd. 10 (1928) 225. *S. 10.*
521. Schmidt, R.: Stahl u. Eisen Bd. 56 (1936) 228. *S. 44.*
522. Schneeberger, P. E.: Bull. Ass. Suisse Electr. Bd. 29 (10) (1938) 213. *S. 211.*
523. Schopper, W.: „Blei“ in A. E. van Arkel: Reine Metalle, S. 501. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 6, 160, 181.*
 Schrader, A.: Siehe 300.
524. — Ätzheft. Berlin: Gebr. Bornträger 1939. Die während der Drucklegung erschienene 3. Aufl. bringt Verbesserungen in der Ausführung des Feinpolierens. *S. 11, 12.*
525. — u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 29 (1937) 37. *S. 11.*
526. — — Z. Metallkde. Bd. 33 (1941) 49. *S. 16, 70.*
 Schramm, G. N.: Siehe 612.
527. Schrottke, F.: ETZ Bd. 54 (1933) 633; Elektrotechn. u. Masch.-Bau Bd. 51 (1933) 29. *S. 215.*
 Schulz, E. H.: Siehe 101.
528. Schulze, F. A.: Drudes Ann. Bd. 314 (1902) 555. *S. 57.*
529. Schulze, F. u. Johs. Staebler: Autogene Metallbearb. Bd. 28 (1935) 68. *S. 255.*
530. Schumacher, E. E. u. G. M. Bouton: Metals & Alloys Bd. 1 (1930) 405. *S. 33, 36, 38, 134, 137—139.*
531. Schulze, B.: Dtschl. Buchdr. Jg. 46 (1934) Nr. 90, 880. *S. 162.*
532. Schünemann, A.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 9 (1933) 325. *S. 155, 158, 159.*

- Schürenberg, H.: Siehe 168.
533. Frhr. von Schwarz, M.: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 128. *S. 68.*
534. — Gießerei Bd. 27 (1940) 137. *S. 68.*
535. Schwarz, R. H. u. I. H. Winkler: Proc. Graphical Arts, Techn. Conference (Amer. Soc. mech. Engrs.) (1936) 51. *S. 200.*
Scott, W. M.: Siehe 413.
536. Seith, W.: Diffusion in Metallen. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 52.*
537. — u. A. Keil: Z. phys. Chem., B. Bd. 22 (1933) 350. *S. 30, 50.*
538. — — Z. Metallkde. Bd. 25 (1933) 104. *S. 144.*
539. — — Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) 213. *S. 58.*
540. Seljesater, K. S.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 75 (1929) 573. *S. 24.*
Serchel, L. M.: Siehe 7.
541. Shephard, E. S.: J. phys. Chem. Bd. 6 (1902) 519; Bd. 7 (1903) 15. *S. 97.*
542. Sherman, W. L.: Wire & W. Prod. Bd. 7 (1932) 179, 204. *S. 217, 228.*
Shurawlewa, T. G.: Siehe 336.
543. Siebel, E.: Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) 413. *S. 241.*
544. — V.G.B. H. 67 (1938) 74, siehe E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. 2, S. 282. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 127.*
545. — u. E. Fangmeier: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Bd. 13 (1931) 29. *S. 212—214.*
546. — u. E. Osenberg: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Bd. 16 (1934) 33. *S. 241, 242.*
547. — u. A. Pomp: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Bd. 9 (1927) 157. *S. 244.*
Siegler Schmidt, H.: Siehe 44.
548. — u. G. Fiek: Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) 38. *S. 110.*
549. Siemens-Schuckert-Werke: DRP. 633767 (1932). *S. 228.*
550. Simonds, H. R.: Iron Age Bd. 134 (1934) 18. *S. 228.*
Simpkins, L. D.: Siehe 125.
551. Singleton, W. u. B. Jones: J. Inst. Met. Bd. 51 (1933) 71. *S. 52—55, 139, 220, 238.*
Sirovich, G.: Siehe 463.
- 551a. Smekal, A.: Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 189. *S. 134.*
Smith, F. D.: Siehe 637.
552. Smith, W. C.: Metals & Alloys Bd. 2 (1931) 236. *S. 60.*
Smythe, I. A.: Siehe 464.
553. Snelling, R. u. E. R. Thews: Dtsch. Goldschmiede-Ztg. Bd. 41 (1938) 413. *S. 185.*
Snyder, C. J.: Siehe 36, 37.
Snyder, C. L.: Siehe 613.
554. Solomon, D. u. W. Morris-Jones: Phil. Mag. Bd. 11 (1931) 1090. *S. 57.*
Sopwith, W. G.: Siehe 217.
555. Sorrentino, E. u. R. Intonti: Ann. chim. appl. Bd. 26 (1936) 385; nach Met. Abstr. Bd. 4 (1937) 149. *S. 170.*
Sosman, R. B.: Siehe 132.
556. Southerden, F.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 37 (1918) 85. *S. 162.*
Spausta, F.: Siehe 3.
557. Spencer, J. F. u. M. E. John: Proc. Roy. Soc. Lond. Bd. 116 [A] (1927) 61. *S. 52.*
558. Sperry, E. S.: J. Soc. chem. Ind. Bd. 18 (1899) 113. *S. 65.*
Spring, W.: Siehe 161.
Springer, R. D.: Siehe 616.
Staebler, Johs.: Siehe 529.
Steers, G. A.: Siehe 283.

559. Stenquist, D.: Z. phys. Chem. Bd. 70 (1910) 536. *S. 65.*
560. — Mitt. in Bayr. Industrie- u. Gewerbeblatt vom 22. Januar 1921. Nach Z. Metallkde. Bd. 13 (1921) 245. *S. 44, 222.*
561. Sterner-Rainer, R.: Z. Metallkde. Bd. 13 (1921) 368. *S. 257.*
562. Stieler, C.: Z. VDI Bd. 80 (1936) 657. *S. 255.*
563. Stockdale, D.: J. Inst. Met. Bd. 49 (1932) 267. *S. 63.*
564. Stockmeyer, W. u. H. Hanemann: Z. Metallkde. Bd. 26 (1934) 190. *S. 239.*
565. — — Z. Metallkde. Bd. 33 (1941) 67. *S. 184.*
566. Stoffel, A.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 53 (1907) 137. *S. 86.*
567. Straumanis, M.: Korrosion u. Metallsch. Bd. 12 (1936) 148. *S. 154.*
Suchy, V.: Siehe 481.
Sweeney, W. T.: Siehe 281.
Swenson, L. G.: Siehe 437.
568. Swift, L. L.: Metals Techn. Bd. 5, Nr. 6 (1938), Techn. Publ. Nr. 966. *S. 208.*
569. Syozi, H.: Sci. Rep. Tohoku Univ. Bd. 13 (1925) 299. *S. 108.*
570. Tafel, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. I u. II. Leipzig 1927 u. 1929. *S. 3, 95, 165.*
571. Tafel, W. u. Fr. Anke: Z. Metallkde. Bd. 9 (1927) 225. *S. 241, 242.*
572. — u. W. Knoll: Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) 799. *S. 241.*
573. Tainton, U. C., A. G. Taylor u. H. P. Ehrlinger: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 77 (1929) 192. *S. 164.*
574. Takase, T.: Nach Met. Abstr. Bd. 5 (1939) 97. *S. 57.*
Tammann, G.: Siehe 174, 317.
575. — u. W. Crone: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 187 (1930) 289. *S. 106.*
576. — u. O. Dahl: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 144 (1925) 1. *S. 74.*
577. — u. K. L. Dreyer: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 191 (1930) 65. *S. 107.*
578. — — Z. Metallkde. Bd. 25 (1933) 64. *S. 135.*
579. — — Ann. Phys., Lpz. Bd. 19 (1934) 680. *S. 102.*
580. — u. W. Köster: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 123 (1922) 196. *S. 144.*
581. — u. G. Moritz: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 214 (1933) 414. *S. 87.*
582. — u. W. Oelsen: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 186 (1930) 257. *S. 30, 47.*
583. — u. H. Rüdiger: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 192 (1930) 1. *S. 33.*
Tanaka, Y.: Siehe 284.
584. Tapsell, H. I. u. A. E. Johnson: J. Inst. Met. Bd. 57 (1935) 121. *S. 124.*
Taylor, A. G.: Siehe 573.
Taylor, R. H.: Siehe 388.
585. Tebbens, B. D.: J. Ind. Hyg. Bd. 19 (1937) [1] 6. *S. 186.*
587. Telegraphenbauordnung, Teil 11: Kabel. Berlin: Reichsdruckerei März 1933. *S. 214, 256.*
Teske, W.: Siehe 508.
588. Thau, A.: Z. VDI, Beiheft Verfahrenstechnik Nr. 4 (1937) 105. *S. 163.*
Thews, E. R.: Siehe 553.
589. Thiel, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 53 B (1920) 1052. *S. 7.*
590. — E. Breuning u. W. Hammerschmidt: Z. anorg. Chem. Bd. 83 (1913) 329; Bd. 132 (1923) 15. *S. 146.*
591. Thiel, V.: Felten & Guillaume-Rdsch. Heft 23/24 (1938) 21. *S. 216.*
Thierer, Ch.: Siehe 328.
Thomas, U. B.: Siehe 261.
592. Thomas, U. B. jr.: Bell. Lab. Rec. Bd. 16 (1937) 12. *S. 193, 195.*
593. Thompson, I. G.: U.S. Bur. Stand. J. Res. Bd. 5 (1930) 1085. *S. 58, 60.*
Thompson, Mr. C.: Siehe 639.
594. Thompson, P. F.: Proc. Australas. Inst. min. metallurg, N. S. Nr. 87 (1932) 193. *S. 155.*

595. Thompson, W.: Chem. Age Bd. 34 (1936) 428. *S. 250.*
596. Thum, A.: In E. Siebel: Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. II, S. 175ff.
Berlin: Julius Springer 1939. *S. 129, 134.*
Tidmus, J. S.: Siehe 188.
597. Timmerhoff, W.: *S. 203.*
Timosejew, G.: Z. phys. Chem. Bd. 78 (1912) 299. *S. 7.*
Tonn, W.: Siehe 45.
598. — u. H. Günther: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) 237. *S. 259.*
599. Townsend, I. R. u. C. H. Greenall: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Bd. 30
(1930) 395. *S. 137—139.*
600. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. Bd. 121. Metallurgy of Lead and
Zinc. N. Y.: The Institute 1936. *S. 3, 5.*
601. Traube-Mengarini, M. u. A. Scala: Z. Chem. Industr. Kolloide Bd. 6 (1910)
240. *S. 166.*
Tschentke, G.: Siehe 182.
Tunstall, H. A.: Siehe 146.
Tuyn, W.: Siehe 341.
602. Tyte, L. C.: Proc. phys. Soc., Lond. Bd. 51 (1939) 203. *S. 120.*
603. Ullmann, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 9, S. 232.
Berlin-Wien 1932. *S. 161.*
604. Valentiner, S. u. A. Haberstroh: Z. Phys. Bd. 110 (1938) 727; Bd. 111
(1938/39) 212. *S. 15.*
Van Horn, K. R.: Siehe 345.
605. Váth, A.: Metallwirtsch. Bd. 17 (1938) 879. *S. 67.*
606. Vege sack, A. v.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 54 (1907) 367. *S. 91.*
607. Vernon, W. H. J.: Trans. Faraday Soc. Bd. 23 (1927) 113. *S. 144.*
608. — J. Inst. Met. Bd. 56 (1935) 83. *S. 136.*
609. Veszelka, J.: Banyaszati és Kohászati Lapok Bd. 65 (1932) 212, 237. *S. 90.*
Vidusova, T. A.: Siehe 373.
610. Vilella, I. R. u. D. Beregekoff: Industr. Engng. Chem. Bd. 19 (1927) 1049.
S. 11.
611. Vinal, G. W. u. L. M. Ritchie: Chem. metall. Engng. Bd. 27 (1922) 1116. *S. 193.*
612. — u. G. N. Schramm: J. Amer. Inst. electr. Engng. Bd. 44 (1925) 128. *S. 193.*
613. — D. N. Craig u. C. L. Snyder: U. S. Bur. Stand. J. Res. Bd. 10 (1933) 795;
Res. Paper Nr. 567; World Power Bd. 20 (1933) 318. *S. 30.*
614. Vogel, R.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 126 (1923) 1. *S. 100.*
Vogel, W.: Siehe 286.
Vollenbruck, O.: Siehe 46.
Vollmert, F.: Siehe 193.
Wadsworth, Ch.: Siehe 492.
Wagenmann, K.: Siehe 67.
615. Waehlert, M.: Z. VDI Bd. 62 (1918) 518. *S. 210.*
— Siehe 186.
Walsh, D. F.: Siehe 258.
616. Waring, R. K., E. A. Anderson, R. D. Springer u. R. L. Wilcox: Trans.
Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div. Bd. 111 (1934) 254. *S. 60.*
617. Wartenberg, H. v.: Verh. dtsch. phys. Ges. Bd. 12 (1910) 105. *S. 10.*
Was, D. A.: Siehe 455.
618. Wassermann, G.: Arch. Eisenhüttenw. Bd. 10 (1936/37) 321. *S. 123.*
619. — Texturen metallischer Werkstoffe. Berlin: Julius Springer 1939. *S. 100.*
- 619a. — Metallwirtsch. Bd. 18 (1939) 1018. *S. 257.*
620. Waterhouse, H.: Brit. N.F. Met. Res. Ass. Res. Rep. Nr. 440 (1937), Lond.;
nach Met. Abstr. Bd. 4 (1937) 425. *S. 137—140.*
— Siehe 51.

621. Waterhouse, H. u. R. Willows: J. Inst. Met. Bd. 46 (1931) 139. *S. 70, 87.*
622. Weaver, F. D.: J. Inst. Met. Bd. 56 (1935) 209. *S. 76, 79.*
Weber, N.: Siehe 215.
623. Weber, W. C.: Chem. metall. Engng. Bd. 39 (1932) 542. *S. 161.*
624. Weisse, E.: Z. Metallkde. Bd. 32 (1940) 69. *S. 110.*
625. Werkstoffhandbuch, Nichteisenmetalle, L. 10/11. Buchdruckmetalle. Berlin: Beuth-Verlag 1927. *S. 198.*
626. Werner, M.: Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) 342. *S. 151, 159.*
627. — Z. Metallkde. Bd. 24 (1932) 85. *S. 108.*
628. — Metallwirtsch. Bd. 16 (1937) 545. *S. 250.*
629. — In O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 2, S. 567. Leipzig: S. Hirzel 1938. *S. 20, 22, 48, 155—165.*
630. Westbrook, F. A., F. E. Rogers u. W. H. Carter: Metal Ind., Lond. Bd. 49 (1936) 560; Metal Ind., N. Y. Bd. 29 (1931) 152. *S. 255.*
Westerhoff, H.: Siehe 420.
Wetzel, E.: Siehe 47.
Whetzel, J. C.: Siehe 94a.
631. White, H. V.: Bull. Virginia Polytech. Inst. Engrs., Exper. Sta. Series Bull. Nr. 13 (1933) (4) 1; Chem. Abstr. Bd. 27 (1933) 3692. *S. 185, 202.*
632. Whitman, W. G. u. R. P. Russell: Nach Korrosion u. Metallsch. Bd. 1 (1925) 43. *S. 160.*
Whittaker, H. F.: Siehe 94a.
633. Wiedemann, E.: Ann. Phys., Lpz. Bd. 20 (1883) 228. *S. 57.*
634. Wiederholt, W.: Z. VDI, Beiheft Verfahrenstechnik 1939 196. *S. 161.*
635. Wieghardt, P.: ETZ Bd. 55 (1934) 339. *S. 229.*
Wilcox, R. L.: Siehe 616.
Wilhelm, E. J.: Siehe 408.
636. Williams, K. G.: The Development and Application of the Continuous Lead Refining Process. Melbourne and London 1936; s. auch 600. *S. 6.*
Willows, R.: Siehe 621.
Winkler, I. H.: Siehe 535.
Witt, G.: Siehe 430.
637. Wood, A. B. u. F. D. Smith: Proc. phys. Soc., Lond. Bd. 47 (1935) 149, 369. *S. 10.*
Worner, H. K.: Siehe 223, 224, 225.
638. Worner, H. W.: J. Inst. Met. Bd. 66 (1940) 131. *S. 49.*
— Siehe 226.
639. Wright, C. R. A. u. Mr. C. Thompson: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 48 (1890) 25. *S. 93.*
— Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 49 (1891) 174. *S. 93.*
640. — Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 50 (1891/92) 372. *S. 98.*
- 640a. — Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 52 (1892/93) 530. *S. 74.*
Wright, W.: Siehe 391.
641. Wunder: In W. Guertler: Metalltechnischer Kalender 3. Jhrg., S. 108, Berlin: Gebr. Bornträger 1924, nach Zitat 629. *S. 20.*
642. Wüst, F.: Metallurgie Bd. 6 (1909) 769. *S. 18, 64.*
643. — A. Meuthen u. R. Durrer: Forsch.-Arb. Ing.-Wes. (VDI) Berlin 1918. *S. 8.*
Yates, E. L.: Siehe 460.
Yeomans, C. D.: Siehe 389.
Zickrick, L.: Siehe 134.
644. — Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div. Bd. 99 (1932) 345. *S. 217, 222.*
645. Zink, J.: Z. anal. Chem. Bd. 91 (1933) 246. *S. 166, 167.*
646. Zintl, E. u. A. Harder: Z. phys. Chem. Bd. 154 (1931) 47. *S. 44.*
647. — u. S. Neumayr: Z. Elektrochem. Bd. 39 (1933) 86. *S. 34, 52.*
648. Zunker, P.: Metallwirtsch. Bd. 19 (1940) 223, 247. *S. 75, 203.*

Sachverzeichnis.

- Abbrand 28, 181, 182.
Abscheren im Zugversuch 112.
Absolute Härte 113.
Ähnlichkeitsgesetz 213.
Ätzfiguren 6.
Ätzlösungen 12.
Aggressive Kohlensäure 168.
Aggressiver Schwefel 164.
Akkumulatoren 3, 186 ff.
—, Aufbau 186.
—, Fehler 192.
—, Korrosion 195.
—, Lebensdauer 189, 192.
Akkumulatorenlegierungen 30, 141, **190**, 193, 194.
Akkumulatorenplatten 188.
Akkumulatoren säure 187, 195, 196.
Akustische Eigenschaften 10.
Albert-Fischer-Verfahren 198, 246.
Alkalimetalle, Legierungen mit Blei 181, 207.
Allotropie 7.
Altblei 3, 5, 44.
Alterung 105.
— s. auch Aushärtung.
Aluminium in Bahnmetall 207, 208.
— für Kabelmäntel 220.
— als unerwünschte Beimengung 196, 202, 256.
Amorphe Plastizität **121**, 122, 125, 126.
Analyse 6, 48.
Anfangsdehnung 118, 124.
Anlauffarben 180.
Anoden 164.
Anodische Korrosion 46, **164**.
— in Akkumulatoren 195.
Antimon als schädlicher Bestandteil 36, 208.
— in Weichloten 256 ff.
Antimonabstrich 3.
Antimon-Arsen 66.
Antimon-Kadmium 68.
Antimonwasserstoff 194.
Antimon-Wismut 73.
Arsen als schädliche Beimengung 208.
— in Hartblei s. Blei-Antimon-Arsen.
Arsen in Lagermetall 68, 204, 205.
— in Letternmetall 202.
— in Spritzguß 196.
— in Weichloten 256.
Arsenabstrich 3.
Asphalтиerte Kabel 177, 216.
Atomgewicht 6.
Atomnummer 6.
Atomradius 6, 13, 14.
Atomwärme 8.
Aufbereitung 1.
Aufnehmer 212, 217, 219, 226, 231, 233.
Aufschmelzverbleiung 248.
Aufweitung von Bleirohren 237.
Aushärtung 32, 33, 64, 67, 70, 92, 93, **141**, 143.
— von Akkumulatorenplatten 191.
— von Bahnmetall 208, 209.
— von Blei-Antimon **22**, 143, 239.
— von Blei-Antimon-Zinn 200.
— von Blei-Barium 29.
— von Blei-Barium-Kalzium 83.
— von Bleikabelmänteln 220.
— von Blei-Kalzium 35, 143.
— von Blei-Lithium 41.
— von Blei-Magnesium 43, 143.
— von Blei-Natrium 45.
— von Blei-Tellur 54.
— von Blei-Wismut 58.
— im Gefügebild 38, 43, 45, 142.
— von Gußlegierungen 141.
— von Preßlegierungen 142.
— und Rekristallisation 104.
— bei höheren Temperaturen 25, 37, 142.
— von Weichloten 258.
Ausscheidungen 16, 26, 31, 35, 63, 143.
—, Nachweis durch Widerstandsmessungen 142.
—, submikroskopische 142.
— s. auch Aushärtung.
Ausstoßer 189.
Austauschlote 256, 257, 259.
Autogene Schweißung 255.
Azetylen-Sauerstoff-Flamme 255.

- Bänder** 233.
Bahnmetall 36, 42, 46, 87, 207.
Barium in Lagermetall 207.
Bauwesen 3.
Bearbeitungsrekristallisation 100.
Beimengungen 22, 99, 208, 233, 234.
 — in Spritzguß 196.
 — in Weichloten 256.
 —, Wirkung in Akkumulatoren 193, 195.
 —, — auf die Aushärtung 23, 239.
 —, — auf die Korrosionsbeständigkeit 146, 150, 250.
 —, — auf die Verkrätzung 180, 228, 234.
Beizen 248.
Belastungsdehnung 117, 124.
Belüftungselemente 145, 153, 159, 168, 170, 174, 175.
Bergmann-Rohre 248.
Bewehrung 174, 177, 216.
Biegegleitung 100.
Biegeprobe bei Kabeln 226.
Biegezahl 32, 59, 92, 93, 108, 140, 236.
Bildgießereien 184.
Binäre Legierungen 13 ff.
Blasenbildung in Rohren 235.
Bleiabtrennvorrichtung 229.
Blei-Aluminium 13, 15.
Blei-Aluminium-Kupfer 15.
Blei-Antimon 3, 13, 14, 15, 103, 106, 189.
 — in Akkumulatoren 190.
 —, Aufbau 15, 190, 221, 234.
 —, Aushärtung 22, 143, 191, 239.
 —, Biegezahl 140.
 —, Dauerfestigkeit 138, 220.
 —, Dauerstandfestigkeit 122, 127, 128, 130, 193, 239.
 —, dynamische Kriechfestigkeit 129.
 —, Erweichung 25, 143.
 —, Festigkeit 20, 220.
 —, Gießigenschaften 18, 183, 184, 186, 190, 191.
 —, Grobkornbildung 111.
 — in Kabelmänteln 220.
 —, Korngröße 108.
 —, Korrosionsbeständigkeit 149, 156, 160, 165, 170, 172.
 —, mechanische Eigenschaften 20, 220.
 —, physikalische Eigenschaften 18.
 —, Preßdruck 222.
 —, Rekristallisation 104.
 —, Spritzguß 196.
 — für Tuben 247.
 — in Verbleiungen 248, 254.
Blei-Antimon, Verkrätzung 180.
 —, Walzen 241, 244, 245.
Blei-Antimon-Arsen 23, 66, 139, 185, 191, 239.
Blei-Antimon-Kadmium 68, 139, 170, 205, 220, 240.
Blei-Antimon-Kadmium-Zinn 139.
Blei-Antimon-Kalzium 36.
Blei-Antimon-Kupfer 70, 204, 205, 220, 222.
Blei-Antimon-Magnesium 73.
Blei-Antimon-Tellur 157.
Blei-Antimon-Wismut 73.
Blei-Antimon-Wismut-Zinn 211.
Blei-Antimon-Zink 74.
Blei-Antimon-Zinn 13, 75, 221, 248, 256, 260.
 —, Aufbau 75.
 —, Aushärtung 80, 200.
 —, Druckversuche 81.
 —, Festigkeit 79.
 —, Gießigenschaften 183, 201.
 — im graphischen Gewerbe 198.
 —, Härte 79.
 —, Kristallstrukturen 77.
 —, Korrosionsbeständigkeit 170.
 —, Lagermetall 204.
 —, Spritzguß 196.
 —, Stauchversuche 81.
 —, ternäres Eutektikum 76.
Blei-Arsen 3, 14, 27, 151, 179, 185.
Blei-Arsen-Kadmium 170.
Blei-Arsen-Zinn 248.
Bleibäder 60, 180.
Blei-Barium 14, 29, 103, 208.
Blei-Barium-Kalzium 83, 194.
Bleibikarbonat 167, 168, 169.
Bleiblechauskleidung 254.
Bleibronzen 39, 90.
Bleichlorid als Korrosionsprodukt 145, 177.
Blei-Chrom 13.
Bleidioxyd 164, 177, 187, 192.
Blei-Eisen 13, 30, 106, 149, 155, 161, 175, 193, 203.
Bleielektrolyse 5, 253.
Bleierze 1, 2.
Bleifolien 3, 246.
Blei-Gallium 13.
Blei-Germanium 14.
Bleiglanz 1.
Bleiglätte 3.
Blei-Gold 4, 6, 14, 30, 103, 107.

- Bleihydroxyd 166, 167.
 Blei-Indium 14, 15, 210.
 Blei-Kadmium 14, **30**, 106, 108, 138, 143, 149, 180.
 Blei-Kadmium-Magnesium 99.
 Blei-Kadmium-Silber 164.
 Blei-Kadmium-Wismut 84.
 Blei-Kadmium-Wismut-Zinn 99.
 Blei-Kadmium-Wismut-Zinn 99, 210.
 Blei-Kadmium-Zinn 85, 257.
 Blei-Kadmium-Zinn-Zinn 99.
 Blei-Kadmium-Zinn **86**, 139, 220, 222, 240.
 Blei-Kalium 13, 14, **33**, 103, 107.
 Blei-Kalzium 13, 14, **33**, 103, 106, 107, 108, 207.
 — in Akkumulatoren 191, 193, 195.
 —, Aufbau **33**.
 —, Aushärtung 35, 141, 143.
 —, Biegezahl 140.
 —, Dauerfestigkeit 36, 138, 140, 220.
 —, Dauerstandfestigkeit 38, 127, **131**, 193.
 —, dynamische Kriechfestigkeit 129.
 —, Gießeigenschaften 191.
 — in Kabelmänteln 220.
 —, Korrosionsbeständigkeit 151, 167, 170.
 —, mechanische Eigenschaften 35, 220.
 —, — s. auch Dauerfestigkeit usw.
 —, Rekristallisation 104.
 —, Schmelzen 180, 181, 182.
 Blei-Kalzium-Kupfer 208, 220.
 Blei-Kalzium-Lithium 147.
 Blei-Kalzium-Magnesium 222.
 Blei-Kalzium-Magnesium-Zinn 194.
 Blei-Kalzium-Natrium **34**, 87.
 Blei-Kalzium-Silber 164.
 Blei-Kalzium-Wismut 36.
 Bleikammern 178, 254.
 Bleikammerprozeß 157.
 Bleikarbonat als Korrosionsprodukt 144, 166, 177.
 Blei-Kobalt 13.
 Bleikugeln 184.
 Blei-Kupfer 13, **39**, 107, 138, 149, 193, 220, 222.
 —, Dauerstandfestigkeit 131.
 —, Korrosionsbeständigkeit 149, 158, 159, 160.
 —, Schmelzen 180, 181.
 Blei-Kupfer-Nickel 87.
 Blei-Kupfer-Schwefel 49, 99.
 Blei-Kupfer-Silber 89.
 Blei-Kupfer-Zinn **89**, 204.
 Blei-Lanthan 14.
 Blei-Lithium 14, **41**, 103, 106, 107, 149, 180, 208, 222, 257.
 Blei-Lithium-Wismut 42.
 Blei-Magnesium 14, **42**, 43, 44, 103, 106, 143, 194, 208, 222.
 Blei-Magnesium-Zinn 90.
 Blei-Mangan 13.
 Bleimantelleitungen 215.
 Bleimantel-Umpreßmaschine 229.
 Bleimater 198.
 Blei-Natrium 14, **44**, 103, 105, 106, 170, 208.
 Blei-Natrium-Quecksilber 92.
 Blei-Natrium-Zinn 93.
 Blei-Nickel 13, **46**, 108, 154, 159, 181.
 Bleioxyd 187.
 —, Bildung bei der Korrosion 162, 166.
 —, Wirkung bei der Korrosion 159.
 — s. auch Verkrätzung.
 Blei-Palladium 14, 103.
 Blei-Platin 14, 103, 193.
 Bleiprägung 198, 199, 246.
 Blei-Quecksilber 14, **47**, 103, 106, 149, 210, 257.
 Bleirohre 231.
 Bleisalze, Löslichkeit 145.
 Blei-Sauerstoff **48**, 159.
 Blei-Schwefel 14, **49**.
 Blei-Selen 14, **49**, 103, 106, 151.
 Blei-Silber 1, 4, 6, 14, **50**, 103, 105, 106, 119, 149, 159, 164, 180, 185, 193, 257, 260.
 —, Verkrätzung 181.
 Blei-Silber-Zinn **4**, **93**.
 Blei-Silber-Zinn 95.
 Blei-Silizium 13.
 Bleisorten 3, 5, 6.
 Bleistaub 187.
 Blei-Strontium 14, **52**, 208.
 Bleisulfat 187, 192, 195.
 —, Löslichkeit in Schwefelsäure 148.
 — s. auch Deckschichten.
 Bleisulfid 49, 164, 170, 233.
 Blei-Tellur 14, **52**, 103, 104, 106, 108, 111, 112, 119, 220, 233.
 —, Dauerfestigkeit 139.
 —, Dauerstandfestigkeit 128.
 —, Korrosionsbeständigkeit 150, 152, 159, 161, 165.
 —, Schmelzen 181.

- Bleitetraäthyl 3.
 Blei-Thallium 14, **56**, 103, 108, 149, 164.
 Bleiweiß 3, 4, 60.
 Blei-Wismut 5, 12, 14, **56**, 103, 106, 108, 127.
 — in Akkumulatoren 193, 195, 196.
 —, Aufbau 56.
 —, Korrosionsbeständigkeit 59, 149, 153, 159, 167.
 —, mechanische Eigenschaften 58, 140.
 —, Verkrätzung 180.
 Blei-Wismut-Zink 96.
 Blei-Wismut-Zink-Zinn 99.
 Blei-Wismut-Zinn **96**, 183, 211.
 Bleiwolle 233.
 Blei-Zink 5, 13, **60**, 103, 149, 180, 254.
 Blei-Zink-Zinn 98.
 Blei-Zinn 3, 13, 14, **62**, 103, 106, 193, 208.
 —, Aufbau 62, 234.
 —, Aushärtung 143.
 —, Biegezahl 140.
 —, Dauerfestigkeit 139.
 —, Dauerstandfestigkeit 127, 128, 133.
 —, dynamische Kriechfestigkeit 129.
 —, Eigenschaften 64.
 — in Kabelmänteln 220, 222.
 —, Korngröße 108.
 —, Korrosionsbeständigkeit 149, 165, 172, 250.
 —, mechanische Eigenschaften 64, 220, 258.
 — in Verbleiungen 248.
 —, Verkrätzung 180.
 Bleizinnfolien 246.
 Blockguß 183, 221, 223, 230, 232, 245.
 Blockseigerung 184.
 BNF-Legierungen 139, 240.
 Bodenkorrosion 171, 230, 248.
 —, Wirkung der Feuchtigkeit 173, 175, 176.
 Breitung 241.
 Brinellhärte **113**, 214.
 — von Akkumulatorenplatten 192.
 — von Lagermetall 205.
 — von Schriftmetallen 198.
 — und Zugfestigkeit 114.
 — s. ferner die einzelnen Legierungen.
 Brokenhill 4, 6.
 Bruch 112, 115.
 — s. auch interkristalliner Bruch.
 Bruchdehnung 22, 55, 102, **110**, 128, 258.
 — von Bahnmetall 208.
 Canmetall 207.
 Chemische Eigenschaften 144.
 — Industrie 186, 148—165, 249, 254.
 — Metallfärbung 185.
 Chemisches Blei 5, 109.
 Cehate-Lot 257.
 Christbaumschmuck 246.
 Compoundmasse 216.
 Dämpfung 109, 129, 135.
 Dampfdruck 8.
 Dauerbruch 129, **134**, 136, 140, 221, 230, 235, 236.
 — s. auch interkristalliner Bruch.
 Dauerfestigkeit **133**, 240.
 — von Bleilegierungen 138.
 — und Dauerstandfestigkeit 134.
 — und Härte 136.
 — von Kabelmantellegerungen 220.
 — und Korngröße 135.
 — von Lagermetall 206, 208.
 — von Weichblei 137.
 —, Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit 136.
 —, — des umgebenden Mediums 135.
 Dauerstandfestigkeit 51, 55, **116**, 193, 216.
 —, Auswertung 118.
 — im Biegeversuch 124.
 — von Blei-Antimon s. Blei-Antimon, Dauerstandfestigkeit.
 — von Blei-Kalzium 38, 127, **131**, 193.
 — von Blei-Kupfer 131.
 — von Bleirohren 239.
 — von Blei-Zink 61.
 — von Blei-Zinn 133.
 — und Dauerfestigkeit 134.
 — von Einkristallen 125.
 — von Kabelmänteln 226, 234.
 — und Korngröße 120.
 —, Meßeinrichtung 117.
 —, Temperaturabhängigkeit 120, 122, 132, 259.
 — von Weichblei 130.
 — von Weichloten 259, 260.
 —, Wirkung von Reckungen 119, 122.
 — und Zugfestigkeit 122.
 Dauerschlagprüfung 206.
 Deckschichten 145, 156, 158, 159, 161, 162, 166, 167, 170.
 — von Bleisulfat 148, 151.
 — von Kalk-Bleikarbonat 168.

- Dehnung s. Bruchdehnung.
 Dichte 7.
 — s. ferner die einzelnen Legierungen.
 Dichteste Kugelpackung 6, 57, 70.
 Dichtigkeit von Bleiüberzügen 247, 252.
 Dichtungsblei 3, 233.
 Diffusion 30, 49, 58, 122, 257.
 Dilatometrische Untersuchung 98.
 Direktes Pressen 211, 231.
 Diskontinuierliche Arbeitsweise 219, 230.
 Doppelt raffiniertes Weichblei 5.
 Dorn 218, 231.
 Draht 233, 234, 251.
 Dreidimensionaler Spannungszustand 112.
 Dreimantelkabel 214, 215.
 Dreistofflegierungen 66ff.
 Drosselkragen 218.
 Drucken 200.
 Druckkabel 215.
 Druckversuch 28, 65, 68, 81, 115, 222.
 — von Blei-Antimon-Zinn 81.
 — von Lagermetallen 205, 206, 208.
 — von Schriftmetallen 205, 206, 208.
 Druckwasserzylinder 231.
 Duo-Umkehrstraße 244.
 Dynamische Kriechfestigkeit 128.
- Edelblei 47, 149.
 Edelmetall 1, 3, 4, 6, 14.
 Einfuhr 1.
 Einguß 190.
 Einkristall 108, 129, 144.
 —, Dauerstandfestigkeit 125, 128.
 Einleiterkabel 214, 215, 216.
 Einschnürdehnung 112.
 Einschnürung 111, 128.
 Einzelbuchstaben-Gießmaschine 197.
 —, Setz- und Gießmaschine 197.
 Eisen als unerwünschte Beimengung 155, 256.
 Eisenbahnen 3.
 Elastische Nachwirkung 108.
 Elastizitätsgrenze 109.
 Elastizitätsmodul 108, 109.
 Elektrische Leitfähigkeit s. Elektrischer Widerstand.
 — Öfen 179.
 Elektrischer Widerstand 10, 17, 56, 57, 64.
 — —, Änderung durch Entmischung 37, 142.
- Elektrochemische Korrosionstheorie 174, 175.
 — s. auch Belüftungselemente.
 Elektrolytblei 4, 6, 7, 107, 149, 185, 253.
 Elektrolytische Korrosion 176.
 Emulsion 39, 88, 90.
 Endlose Rohre 232.
 Entfestigung 102, 103, 109, 116, 121, 123.
 — s. auch Erweichung.
 Entfetten 248.
 Enthärtung s. Erweichung.
 Entkupferung 3.
 Entladung von Akkumulatoren 192.
 Entlüftung in Gießformen 189, 203.
 Entmischung beim Pressen 37, 142.
 — im festen Zustand (Segregat) 16, 24, 31, 62, 98, 141.
 — s. auch Erweichung, Aushärtung, Schichtenbildung.
 Entsäuern von Wasser 170.
 Erdalkalimetalle, Legierungen mit Blei 181, 207.
 Erdkabel 171, 176, 216.
 Erdströme 175.
 Erstarrung unter Druck 232.
 Erstarrungsintervall 183, 199, 211, 256.
 Erstarrungsschrumpfung 7, 18.
 — von Letternmetall 201.
 Erweichung 25, 28, 55, 62, 64, 80, 85, 105, 141, 144, 209, 221, 240, 258, 259.
 —, Blei-Antimon 143.
 — s. auch Entfestigung.
 Erz 6.
 Erzgänge 1.
 Eutektikum, Festigkeitseigenschaften 141.
 Eutektische Legierungen, Gießbarkeit 183.
 — Strukturen, Wirkung auf die Korrosionsbeständigkeit 159, 195, 250.
- Fahnenfortsatz 189.
 Fallhärte 115.
 Falzrohre 248.
 Farben 3.
 Fasertextur 100.
 Fehler in Akkumulatorenplatten 192.
 — in Bleirohren 234.
 — in Kabelmänteln 223.
 — in Lettern 202.
 — beim Walzen 246.

- Feinblei 4.
 Feinmessungen 117, 128.
 Fernmeldekabel 214, 216, 231.
 Fernwirkung eines Schutzüberzuges 247.
 Fertigwalzen 245.
 Feste Löslichkeit 14.
 Feuerverbleiung 164, 248, 254.
 Flachstereo 197.
 Flammenlötlung 256.
 Flansche 256.
 Flaschenkapseln 247.
 Fließwiderstand 140, 213.
 Fluidität 9.
 Flußkabel 216.
 Flußmittel 202, 255, 256, 257.
 Folien 3, 246.
 Formänderungsarbeit 81, 243.
 Formänderungsfestigkeit 243.
 Formänderungsvermögen 22, 81, 111, 140, 203, 206, 209, 245.
 Formänderungswiderstand 213, 243, 244.
 Formfüllungsvermögen s. Gießbarkeit.
 Formguß 183.
 Formierung 187.
 Frary-Lagermetall 48, 83, 207.
 Fremdstromkorrosion 176, 230.
 Frequenzabhängigkeit der Dauerfestigkeit 134.
 — der dynamischen Kriechfestigkeit 129.
 Frost 237.
 Füllaufsatz 229.
 Füllmasse in Akkumulatoren 187.
 Füllscheibe 232.
 Füllstoff 198.

 Galvanische Verbleiung 252.
 Galvanoplastik 197, 199.
 Gasaufnahme 186, 202.
 Gaseinschlüsse 235.
 Gasöfen 179.
 Gefügeuntersuchung 10, 233.
 Gehärtete Bleilagermetalle 206.
 Geochemie 1.
 Geruchverschlüsse 233.
 Gießbarkeit 182, 191, 199.
 — von Schriftmetallen 200, 201.
 Gießen 182, 188, 190, 228.
 — ohne Form 185.
 — von Lagermetall 205, 206, 208.
 Gießform 184, 189, 197.
 —, Einpudern 190.
 Gießmaschinen 190, 197, 202, 203.
 Gießtemperatur 19, 182, 186, 191, 201, 205, 206, 208.
 Giftigkeit 8, 48, 167, 186, 249, 250.
 Gitterkonstante 6, 7, 17.
 Gitterplatten 189, 195, 196.
 Gleichmaßdehnung 55, 112.
 Gleitfestigkeit 113.
 Gleitlinien 100, 126.
 Gleitmodul 108, 109.
 Gleitung s. Translation.
 Gloverturm 155.
 Graphisches Gewerbe 197.
 Graphit in Lagermetall 205.
 Grauguß für Gießmaschinen 203.
 Grenzflächenspannung 9.
 Grobkorn 24, 29, 100, 105, 108, 112, 115, 128.
 —, Wirkung auf die Korrosionsbeständigkeit 159.
 — s. auch Kornwachstum, Korngröße.
 Groboberflächenplatten 188, 192, 195.
 Gummibleikabel 214.
 Gußhaut 232.
 Gußkorn 182.
 Gußlegierung 179ff.
 —, Aushärtung 141.
 Gußtextur 184.

 Härte s. Brinellhärte, Kegeldruckhärte usw. und die einzelnen Legierungen.
 — von Akkumulatorenplatten 191.
 — von Blei-Zinn 64.
 — von Schriftmetall 198.
 — des Wassers 168, 169.
 Härtekriechkurven 113.
 Härtung von Blei 140.
 Halsbrücke 4, 5.
 Handanode 253.
 Handsatz 197.
 Handschlagmater 200.
 Harris-Blei 3, 4, 228.
 Hartblei s. Blei-Antimon, Hüttenhartblei.
 — A, B 23, 131, 239.
 Hartbleiflansche 256.
 Hartlöten 257.
 Hartschrot 29, 185.
 Haspel 231.
 Henley-Kabelpresse 229.
 Heteropolare Bindung 14, 41.
 Hintergießmetall 198, 199, 200, 201.
 Höchststädter Kabel 214.

- Hohlguß 185.
 Hohlraumader 214, 216.
 Homogene Verbleiung 30, 248.
 Homogenisierung 16, 24, 36, 55.
 Hooke'sches Gesetz 109.
 Huberpresse 219.
 Hüttenhartblei 16, 240.
 Hüttenmännische Gewinnung 3.
 Hüttenweichblei 3, 5.
 Hume-Rothery-Phase 70.
 Hydraulische Presse 211, 217, 231.
 Hysteresisschleife s. Dämpfung.
- Indirektes Pressen 211, 231.
 Innenkabel 215.
 Innere Reibung 9, 182.
 Insektenfraß 178.
 Installation 215, 248, 254.
 Interkristalline Korrosion 7, 44, 127,
 134, 136, 147, 159, 165, 172, 194, 195,
 222, 230.
 Intermediäre Phase 14.
 Intertype 197.
 Isolierrohre 248.
 Isolierung 215.
 Interkristalline Brüchigkeit 134.
 Interkristalliner Bruch 111, 112, 128,
 221, 236, 238, 259.
 — — s. auch Dauerbruch.
- Jagdschrot 29, 44, 185.
- Kabel, Allgemeines 214.
 —, Aufgabe des Bleimantels 216.
 Kabelmantel 3, 214ff.
 —, Dauerbruch 133.
 —, Fehler 223.
 —, Korrosion 171 ff., 230.
 —, Legierungen 42, 44, 72, 219.
 —, Lötten 256.
 —, Tierfraß 177.
 Kabelmuffen 185.
 Kabelpresse 183, 211, 217, 223, 229.
 Kabeltröge 216.
 Kadmium in Lagermetall 204.
 Kadmium-Zink 85.
 Kahlbaumblei 6, 149.
 Kalium in Lagermetall 207.
 Kaltaushärtung 141.
 Kaltspritzen 247.
 Kaltwalzen 241.
 Kalzium in Lagermetall 207.
- Kapazität von Akkumulatoren 187, 193.
 Kastenplatten 189, 192.
 Kegeldruckhärte 114.
 Kegeldruckversuch 244.
 Kerbschlagzähigkeit 108, 112, 115, 258.
 Kerbwirkung 136.
 Klaviaturblei 184.
 Knetlegierungen 211 ff.
 —, Aushärtung von 37, 142.
 Kohäsionsfestigkeit 113.
 Kohlensäure, Wirkung auf den Korrosionsangriff 166, 167, 168, 174, 175.
 Kokillenguß 182, 184.
 Kokillentemperatur 190, 191, 206, 208.
 Kolophonium 233, 256.
 Kompletguß 197.
 Komplexionen 147, 148, 152.
 Kompressibilität 109.
 Kontinuierliche Arbeitsweise 229, 248.
 Konzentrationsketten 158, 174, 175.
 Koordinationszahl 6, 14.
 Korngrenzenbruch s. interkristalliner Bruch.
 Korngröße 12, 34, 38, 40, 50, 59, 100,
 103, 121, 182, 225, 234, 236.
 — und Dauerfestigkeit 135.
 — und Dauerstandfestigkeit 121.
 —, ungleichmäßige 236, 238.
 — und Zugfestigkeit 110.
 — s. auch Grobkorn, Kornwachstum.
 Kornwachstum 7, 106, 254.
 — s. auch Grobkorn.
 Korrodierendes Blei 4.
 Korrosion 43, 47, 144 ff., 249, 256.
 — von Akkumulatoren 195.
 — und eutektische Struktur 159, 195, 250.
 — von Kabelmänteln 171 ff., 230.
 —, Sauerstoffabsorptionstyp 145.
 — durch vagabundierende Ströme 176.
 —, Wasserstoffentwicklungstyp 146, 147.
 —, Wirkung von Bleioxyd 159.
 — s. auch interkristalline Korrosion.
 Korrosionsbeständigkeit 144 ff.
 — gegen Alkalien 162, 173.
 — gegen Alkohol 164.
 — gegen Aluminiumsulfat 163.
 — gegen Ameisensäure 178.
 — gegen Ammoniak 163.
 — gegen Ammoniumkarbonat 163.
 — gegen Ammoniumnitrat 174.

Korrosionsbeständigkeit gegen Ammoniumphosphat 161.
 — gegen Ammoniumsulfat 163.
 — gegen Ätzkalk 162, 175.
 — gegen Benzol 164.
 — gegen Beton 162.
 — der gehärteten Blei-Lagermetalle 209.
 — gegen Bromwasserstoffsäure 147.
 — gegen Chlor 164.
 — gegen Chloride 163, 169, 172, 173, 176, 177.
 — gegen destilliertes Wasser 165—167.
 — gegen Dieselöl 164.
 — gegen Eichenholz 162.
 — gegen Eisessig 161.
 — im Erdboden 171.
 — gegen Essigsäure 7, 161, 176, 195.
 — gegen Fettsäuren 161.
 — gegen Flußsäure 160.
 — gegen Holz 162, 176, 178.
 — gegen Humus 174.
 — von Kabelmänteln 171 ff., 217, 230.
 — gegen Kaliumchlorid 163.
 — gegen Kaliumsulfat 163.
 — gegen Kalk 174, 175.
 — gegen Kammersäure 158.
 — gegen Karbonate 172, 173.
 — gegen Koks 174.
 — gegen Kolloide 173.
 — gegen Kraftstoffe 164, 248.
 — gegen Kreosot 176.
 — gegen Kühlsole 164.
 — in der Kunstdüngerindustrie 161.
 — gegen Kupfersulfat 163.
 — von Loten 256, 257.
 — gegen Magnesiumchlorid 164.
 — gegen Meerwasser 170.
 — gegen Mergel 174.
 — gegen Mineralquellen 174.
 — gegen Mischsäuren 160.
 — gegen Mörtel 162.
 — gegen Nahrungsmittel 161.
 — gegen Natriumbikarbonat 163.
 — gegen Natriumkarbonat 163.
 — gegen Natronlauge 162.
 — gegen Nitrate 173.
 — gegen Nitrose 157.
 — gegen Nitrosylschwefelsäure 157.
 — gegen Öle 164.
 — gegen organische Säuren 145, 161, 173, 178.
 — gegen Phenole 161.

Korrosionsbeständigkeit gegen Phosphate 163.
 — gegen Phosphorsäure 161.
 — von Röhrenkabeln 174, 177.
 — gegen Salpetersäure 144, 145, 153, 157, 160, 187, 195.
 — gegen Salzlösungen 163, 169.
 — gegen Salzsäure 159, 160, 195, 260.
 — gegen Sandboden 173.
 — gegen Schlacke 174.
 — gegen Schwefeldioxyd 161.
 — gegen Schwefelsäure 148, 187, 254.
 — gegen schweflige Säure 161.
 — gegen Seewasser 254.
 — gegen Silikate 173.
 — gegen Sprit 164.
 — gegen Sulfate 163, 169, 171, 173.
 — in Sulfitzellstoffapparaten 161.
 — gegen Teerprodukte 161.
 — gegen Titansulfat 186.
 — gegen Ton 173, 174.
 — gegen Überchlorsäure 187, 195.
 — gegen Wasser 165 ff., 256.
 — gegen weiches Wasser 167, 233.
 — gegen Zement 162, 175, 176.
 Korrosionsprodukt 162, 177.
 Korrosionsprüfung 156.
 Krätze 31, 49, 180, 182, 202, 228, 234, 249, 251, 257.
 Kraftbedarf 213, 243.
 Kriechen 113, 116 ff.
 Kriechfestigkeit s. Dauerstandfestigkeit.
 Kriechkurven 117, 119, 120.
 Kristallerholung 54, 102, 105, 116, 122, 124.
 Kristallplastizität 121.
 Kristallseigerung 16, 34, 40, 50, 52, 62, 142, 221, 234.
 Kristallstruktur 6, 14.
 — der β -Phase Blei-Wismut 57.
 — von CaPb_3 34.
 — von Cu_3Sb 70.
 — von Mg_2Pb 44.
 — von Pb_3Sr 52.
 — von SbSn 77.
 Kritische Kurve 85.
 — — s. auch Mischungslücke.
 — Schubspannung 126.
 — Verformung 100, 102.
 Kritischer Punkt 39.
 — s. auch Mischungslücke.
 Kunstguß 184.

- Kupfer in Lagermetall 204, 206, 207.
 — in Schriftmetall 199.
 —, Verbleiung von 250, 253.
 — in Weichloten 256, 259.
 —, Weichlöten von 257, 259, 260.
 Kupfer-Nickel 87.
 Kurzschlußelemente s. Lokalelemente,
 Belüftungselemente.
- Längsriß 226, 236, 237.
 Länge 241.
 Lagermetall 3, 15, 18, 28, 30, 44, 46, 68,
 72, 83, 89, 92, 203.
 Lagerstätte 1.
 Lastspielzahl 134.
 Lebensdauer von Akkumulatoren 192.
 Legierungen 13ff., 66ff.
 —, Schmelzen 181.
 Leichtflüssige Lote 48, 210.
 Leichtschmelzende Legierungen 210.
 Letternmetall s. Schriftmetall.
 Lichtenberg-(Newton-)Metall 211.
 Linotype 197, 198, 199, 201, 203.
 Lipowitz-Metall 210.
 Lithium in Lagermetall 207.
 Lochfraß 158, 171, 174, 235.
 Löslichkeit von Bleisalzen in Wasser 145.
 Lötten von Blei 254.
 —, Legierungsbildung beim 257.
 — s. auch Weichlot.
 Lötmetall s. Weichlot.
 Lötrohrpresse 233.
 Lötverbindungen, mechanische Eigen-
 schaften 259.
 —, Trennfestigkeit 259.
 Lötwater s. Flußmittel.
 Lötzin 256.
 Lokalelemente 152, 155, 192, 193.
 — s. auch Belüftungselemente.
 Lot für Glas und Metall 60.
 Lotverbrauch 259.
 Luftabfuhr beim Gießen s. Entlüftung.
 Luftkabel 178, 216, 220.
 Lunker 27, 191, 201, 203, 217, 232, 234,
 245, 246.
 — s. auch Poren.
 Lurgi-Lagermetall 207.
- Magnesium in Lagermetall 207.
 Magnesium-Zinn 91.
 Magnetische Eigenschaften 10, 47, 56.
- Mantelrohre mit Zinneinlage 170, 233,
 234.
 Masse in Akkumulatoren 187, 192.
 Massekabel 215.
 Masseplatten 190, 193.
 Maßhaltigkeit 196, 197.
 Mater 197, 199, 200.
 Matrize 213, 218, 233.
 Matrizenlegierung 211.
 Mechanische Eigenschaften 108ff., 116ff.,
 133ff.
 — von Kabelmantellegierungen 220.
 — von Lagermetall 205, 208.
 — von Lötverbindungen 259.
 — von Schriftmetall 198.
 — von Weichloten 258.
 — s. ferner die einzelnen Legierungen.
 Mehrleiterkabel 214.
 Mehrstoffsysteme 99.
 Mennige 3, 187.
 Metallische Überzüge 247ff.
 Metallspritzen 250.
 Mikrohärte 200, 208.
 Mikrolunker s. Poren.
 Mischkristall 14, 140.
 Mischungslücke 13, 14.
 —, Blei-Antimon-Kupfer 70.
 —, Blei-Antimon-Zinn 74.
 —, Blei-Kadmium-Zinn 85.
 —, Blei-Kupfer 39.
 —, Blei-Kupfer-Nickel 87.
 —, Blei-Kupfer-Silber 89.
 —, Blei-Kupfer-Zinn 89.
 —, Blei-Nickel 46.
 —, Blei-Silber-Zinn 93.
 —, Blei-Wismut-Zinn 96.
 —, Blei-Zinn 60.
 —, Blei-Zinn-Zinn 98.
 Mischungswärme 41, 56, 64.
 Mischzinn 256.
 Modellversuch 226.
 Mohs'sche Härte 113.
 Monotektische Dreiphasenreaktion 89,
 93.
 Monotype 197, 198, 199, 201.
 Muffen 255.
 — s. auch Kabelmuffen.
 Munition 3.
 — s. ferner Jagdschrot.
- Nachkochmetalle 193.
 Natrium in Lagermetall 45, 207.
 Natürliche Dauerstandfestigkeit 116, 126.

- Negative Masse in Akkumulatoren 187, 189, 192.
 Neutrallösung 256.
 Nickel in Lagermetall 204.
 Normen 4, 5, 206, 233, 239, 247, 256.
 —, Spritzguß 196.
 — von Weißmetall 204.
 Notendruck 63.
- Oberflächenbeschaffenheit** 246.
Oberflächenrekristallisation 100.
Oberflächenspannung 9, 64, 182, 185, 202.
Ölgefeuerte Öfen 179.
Ölkabel 215, 216.
Optische Eigenschaften 10.
Orgelpfeifen 63, 66.
Orientierte Ausscheidungen 143, 238.
 — s. auch Entmischung, Aushärtung.
Orientierte Verwachsung 60.
Orientierungsbestimmung 125.
Originalhüttenweichblei 5.
Originalsatz 197, 198.
Ortsfeste Akkumulatoren 186, 189.
Oxydfilm 144, 180.
- Palid-Lagermetall** 68.
Panzerplatten 190.
Papierbleikabel 214.
Papier-Luftraum-Isolierung 214, 216.
Parkes-Blei 107, 155.
Parkes-Verfahren 4, 60, 95.
Parkway-Kabel 174.
Passivierungsvorgang 151.
Pattinson-Blei 4, 40, 89, 107, 149, 159.
Periodisches System 13.
Phosphor in Lagermetall 204.
 — in Weichloten 257.
 p_{H_2} -Wert von Wasser 169.
Physikalische Eigenschaften von Blei 6ff.
 — s. ferner die einzelnen Legierungen.
Pirelli-Umpreßmaschine 229.
Planté-Platten 186.
Plattierung 246, 254.
Platzwechselfplastizität 121.
Plomben 184.
Plumbers Solder 256.
Poissonsche Konstante 108, 109.
Polarisation, kathodische 173.
Polbrücke 187, 190.
Polfahne 187, 188.
Polfigur 101.
- Polieren** 11, 58.
Poren 201, 234, 235, 251, 255.
 — in Kabelmänteln 225.
Positive Masse in Akkumulatoren 187, 192.
Potential 44, 145, 147, 160, 164, 165, 167.
Prägefolie 198.
Prägemater 197.
Preis 1, 5.
Preßdruck 72, 212, 219, 222, 233.
Pressen 217, 229, 231.
 — nach vor- und rückwärts 211.
Pressenkopf 218, 219, 226, 228.
Preßgeschwindigkeit 213, 219, 234.
Preßkolben 231.
Preßlegierungen s. Knetlegierungen.
Preßrest 232.
Preßstempel 217, 228, 229, 232.
Preßtemperatur 37, 72, 214, 219, 223, 234, 240.
Primäre Rekristallisation 100.
Produktion 1, 2.
Profile 233.
Proportionalitätsgrenze 109.
- Quaternäres Eutektikum** 99, 210.
Quecksilber in Lagermetall 207.
Querrisse 235, 236.
Quetschgrenze 109, 115.
- Radiumblei** 7.
Raffination 4, 5, 6.
Raffinierofen 3.
Rahmenplatten 190, 193.
Rattenfraß 177, 230.
Reckung 99, 121, 122.
Reibung 213, 241, 242, 244.
Reinheitsgrad 5, 6, 103, 146, 233, 234.
 — und Korrosion 146, 148, 160, 173.
 — s. ferner Beimengungen.
Rekristallisation 6, 10, 12, 24, 26, 51, 54, 58, 99, 116, 126, 135, 225, 238, 244, 246, 254.
Rekristallisationsschaubilder 107.
Rekristallisationsschwelle 102, 116, 123.
Rekristallisationstextur 100, 101.
Rekristallisationsverzögernde Beimengungen 102.
Rheinlandkabel 174.
Riffelblei 233.
Ritzhärte 208.

- Röhrenkabel 216.
 Röhrenplatten 190.
 Röntgenstrahlen 10.
 Röntgenuntersuchung 6, 17, 52, 57, 74, 105.
 Röstreduktionsarbeit 3.
 Rohre 231 ff.
 —, Verbleiung 249, 251, 254.
 Roses Metall 97, 211.
 Rotationsdruck 197.
 Rückstrahlaufnahme 57.
 Rührwerke zum Legieren 180.
 Rundstereo 197.
 Rußen der Form 190.
- Säureblei 5.
 Sammler s. Akkumulatoren.
 Sandguß 182, 186.
 Sandstrahlgebläse 248, 251.
 Satco-Lagermetall 33, 84, 207.
 Sauerstoff, Wirkung auf die Korrosion s. Belüftungselemente, Bleioxyd.
 Sauerstoffabsorptionstyp der Korrosion 145.
 Schale 232.
 Schichtenbildung s. Mischungslücke.
 Schiffbau 3, 170.
 Schleifen 11, 58.
 Schleuderguß 203.
 Schlicker 3.
 Schmelzen 6, 30, 179 ff., 205, 208, 228.
 — s. auch Umschmelzen.
 Schmelzofen 179, 231.
 Schmelzpunkt von Blei 7.
 Schmelzverbleiung 30.
 Schmelzverzinnung 233.
 Schmelzwärme 8, 182.
 Schmierer von Akkumulatorenplatten 187.
 Schnell-Lote 211.
 Schöpfproben 89.
 Schriftgießerei 197.
 Schriftguß 198, 199.
 Schriftmetall 3, 13, 198.
 —, Aufbau 199.
 —, Fehlerscheinungen 202.
 —, Schmelztemperatur 76.
 Schrot 29, 44, 185.
 Schubfestigkeit von Weichloten 258, 259.
 Schubmodul 108.
 Schubspannung, kritische 126.
 Schutzgas 228.
- Schwefel in Schriftmetall 203.
 — in Weichloten 257.
 Schwefeln von Bleirohren 170, 233.
 Schwefelsäurebeständigkeit 148, 250.
 — von Blei-Antimon-Kadmium 70.
 — von Hartblei 156.
 —, Wirkung von Beimengungen 148.
 Schweißen 254.
 Schweißnähte in Kabelmänteln 218, 221, 223.
 Schwindung 18, 28, 64, 182, 186, 201, 205, 208.
 Seekabel 170, 216, 220.
 Segregat s. Entmischung.
 Seigerung 3, 18, 27, 68, 182, 199, 203, 205.
 — s. auch Blockseigerung, Kristallseigerung.
 Sekundäre Rekrystallisation 100.
 Selbstentladung 30, 190, 192, 193, 195.
 Selbstkorrosion 177.
 Sickerlot 256.
 Siedepunkt von Blei 7.
 Silber-Zink 94.
 Silber-Zinn 95.
 Sintern 192.
 Spanlose Formgebung 211 ff.
 Spannungskorrosion 159, 166.
 Sparguß 199.
 Spektralanalyse 195.
 Spezifische Schlagarbeit 115.
 — Wärme 8, 182.
 Spezifisches Gewicht s. Dichte.
 Spiralkokille 182, 191, 202.
 Spritzguß 196.
 Spritzverbleiung 250.
 Sprödigkeit s. Formänderungsvermögen, Versprödung.
 Stahl, Löten 257, 260.
 —, Verbleiung 247 ff.
 Stanniolkapseln 247.
 Starkstromkabel 176, 214, 220.
 Starterbatterien 190.
 Statistik 1, 3, 231.
 Stauchversuch 115, 206, 241.
 — an Blei-Zinn 65.
 Stegdorn 233.
 Stengelkristalle 184, 250, 253.
 Stereotypie 197, 198, 199, 200, 201.
 Stichabnahme 244, 245.
 Stoßbeanspruchung 112.
 Strangpressen 211.
 — s. ferner Pressen.

- Streckgrenze 109.
 Strontium in Lagermetall 207.
 Supraleitfähigkeit 9, 28, 56.
- Taintonblei** 164.
 Talkum 190.
 Tauchverbleiung 248.
 Technische Verarbeitung 179 ff.
 Temperaturabhängigkeit der Brinell-
 härte 114, 214.
 — der Bruchdehnung 110.
 — der Dauerfestigkeit 136.
 — der Dauerstandfestigkeit 120, 122,
 132, 259.
 — der Fallhärte 115.
 — der Kegeldruckhärte 114.
 — der Kerbschlagzähigkeit 115.
 — des Preßdruckes 214.
 — der Zugfestigkeit 110.
 Termiten 178.
 Ternäre Legierungen 66 ff.
 Ternäres Eutektikum s. ternäre Legie-
 rungen.
 Terneblech 248.
 Thermische Ausdehnung von Blei 7.
 — von Blei-Antimon 19.
 Thermodynamik 126.
 Texturen 100, 184.
 Tiefenwirkung des Elektrolyten 253.
 Tiefziehen 247.
 Tierfraß 177, 230.
 Torsionsmodul 108.
 Torsionsversuch 102, 109.
 Translation 100, 121, 122, 125.
 Trapspressen 233.
 Treibstoffe 189.
 Trennfestigkeit von Lötverbindungen
 259.
 Trennungsbruch 128.
 Trockenverbleiung 253.
 Tubenpressen 247.
 Typograph 197.
- Überhitzung** s. Gießtemperatur.
 Überlandkabel 174, 175.
 Überlappung beim Walzen 245.
 Übersättigte Mischkristalle 33, 40.
 Überspannung von Sauerstoff 164.
 — von Wasserstoff 145, 146, 152, 193.
 Überstruktur 56, 70, 141.
 —, Zweidimensionale, in ausgehärtetem
 Duralumin 141.
- Ulco-Metall 83.
 Umgekehrtes Pressen 211, 231.
 Umpreßmaschine s. Bleimantel-Umpreß-
 maschine.
 Umschmelzblei s. Altblei, doppelt raffi-
 niertes Weichblei.
 Umschmelzen 28, 30, 49, 202, 208.
 Umwandlung im festen Zustand 86, 97,
 141.
 Union-Lagermetall 207.
 Unterkühlung 63, 74, 98.
- Vagabundierende Ströme** 176, 230.
 Vakuum-Gießautomat 196.
 Verbindungsarbeiten 254.
 Verbleiung 3, 164, 186, 247.
 — von Aluminium 253.
 — von Kupfer 250, 253.
 Verchromung, Anoden 165.
 Verdampfungswärme von Blei 8.
 Verfestigung 54, 101, 116, 121, 134, 140,
 243.
 Verformbarkeit s. Formänderungsver-
 mögen.
 Verformung s. Reckung.
 Verformungsarbeit s. Formänderungs-
 arbeit.
 Verformungsbruch 115.
 Verhüttung 5.
 Verkratzung s. Krätze.
 Verschleiß 199, 200, 210.
 Verschweißung 246.
 — s. auch Schweißnähte.
 Versprödung 191.
 Verwachsung, orientierte 60.
 Verwendung 3.
 Verzinnung 233, 234, 246, 249, 250.
 Vierstoffsysteme 99, 210.
 Viskosität 9.
 Vorbehandlung 20.
 Voreilung 242.
 Vorlegung 15, 34, 40, 54, 181, 202,
 256.
 Vorwalzen 245, 246.
- Wabenförmige Struktur** 34.
 — s. ferner Kristallseigerung.
 Wärmebehandlung 24, 37, 46, 83, 98, 140.
 — entmischter Legierungen 142.
 — von Lötungen 257.
 — s. ferner Aushärtung.

- Wärmeinhalt von Blei 8.
 Wärmeleitfähigkeit 9, 57, 206.
 Wärmetönung 41, 62.
 — s. auch Mischungswärme.
 Wärmeübergang 250.
 Wahre Kriechgrenze 126.
 Wälzarbeit 243.
 Walzblei 3, 245, 254.
 Walzbleiauskleidungen 161, 187, 254, 255.
 Walzdruck 242, 243.
 Walzen 26, 54, 59, 65, 142, 241.
 — von Blei-Antimon 244, 245.
 —, Korngröße nach dem 107.
 Walzendurchmesser 241.
 Walzenoberfläche 241, 242.
 Walzgeschwindigkeit 245.
 Walzgrad 244.
 Walztextur 100, 101.
 Wandstärke von Bleirohren 239.
 Warmaushärtung 141.
 — s. auch Aushärtung bei höheren Temperaturen.
 Warmbruch s. Bruch, Dauerbruch, interkristalliner Bruch.
 Warmhärte 21, 205, 209, 210.
 — von Blei 114.
 Warmwalzen 244, 245.
 Wasserleitungsrohre 239.
 —, Bleilöslichkeit 167 ff.
 Wasserstoff in Elektrolytblei 254.
 Wasserstoffentwicklung bei der Korrosion 146, 147.
 Wasserstoffionenkonzentration von Wasser 169.
 Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme 255.
 Wechselfestigkeit s. Dauerfestigkeit.
 Wechselstromkabel 216.
 Weichblei 5.
 — für Kabelmäntel 220.
 Weichlot 3, 211, 256 ff.
 —, mechanische Eigenschaften 258.
 Weichschrot 29, 185.
 Weißblech, Lötten 259.
 Weißmetall 13, 90, 203, 210.
 —, Gießen 205.
 Werkblei 3.
 Wismut in Bleikabelmänteln 220, 222.
 — in Letternmetall 202.
 — als schädliche Beimengung 59, 149, 153, 159, 208.
 Wismut-Zink 96.
 Wöhler-Kurve 59, 134.
 Wolfram in Lagermetall 205.
 Wood-Metall 210.
 Würfellage 101.
 Zeilengefüge 35, 221, 234, 245.
 — s. ferner Kristallseigerung, Blockseigerung.
 Zeilen-Setz- und -Gießmaschine 197.
 Zeitdehnung 117.
 Zeitstandfestigkeit 127, 260.
 Zerreißdiagramme 109, 112.
 Zerreißgeschwindigkeit 102, 109, 110.
 Zerreißversuch 102, 109, 116.
 Zerrüttung 113, 134.
 Ziehen 247.
 Zink, Lötten von 257, 259.
 — als schädliche Beimengung 196, 202, 256.
 Zinkelektrolyse 164, 185.
 Zinkentsilberung 4, 60, 95.
 Zinnabstrich 3.
 Zinnarme Bleilagermetalle 204.
 Zinnsparende Lote 256, 257, 259.
 Zinnpest 63.
 Zündprobe 156.
 Zugfestigkeit 109 ff., 216.
 — und Brinellhärte 114.
 — und Bruchdehnung 111.
 — von Kabelmantellegierungen 220.
 — von Lagermetall 206, 208.
 — von Weichloten 258.
 — s. ferner die einzelnen Legierungen, sowie Zerreißversuch.
 Zugversuch s. Zerreißversuch.
 Zungen in Kabelmänteln 225.
 Zweistoff-Legierungen 13 ff.
 Zwillinge 6, 246.
 Zwischenkristalline Korrosion s. interkristalline Korrosion.