

STAHL UND EISEN

ZEITSCHRIFT FÜR DAS DEUTSCHE EISENHÜTTENWESEN

Herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute

Geleitet von Dr.-Ing. Dr. mont. E. h. O. Petersen

unter verantwortlicher Mitarbeit von Dr. J. W. Reichert und Dr. W. Steinberg für den wirtschaftlichen Teil

HEFT 7

13. FEBRUAR 1936

56. JAHRGANG

Ueber den Einfluß des Kohlenstoffs auf den Ablauf der Stahlerzeugungsverfahren.

Von Friedrich Körber, Willy Oelsen, Gustav Thanheiser und Peter Bardenheuer in Düsseldorf.

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.

[Bericht Nr. 302 des Stahlwerksausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute*].

(Einführung. Das Wesen der Entkohlungsreaktion. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf den metallurgischen Verlauf des sauren Siemens-Martin-Verfahrens. Die Bedeutung der Kohlenstoffreaktion beim basischen Siemens-Martin-Verfahren.)

Einführung.

Der Ablauf der Reaktionen in den großen Stahlschmelzöfen, wie er sich in der Aenderung der Konzentrationsgrößen der Stahlschmelze und der Schlacke mit der Schmelzdauer zu erkennen gibt, wurde in den letzten Jahren von vielen Forschern eingehend verfolgt und ausgewertet. Das Ziel dieser Arbeiten war, aus den Konzentrationsgrößen der beiden Schichten und ihrer Aenderung mit der Zeit die Gleichgewichtsbedingungen herzuleiten, die für den Ablauf der verschiedenen Reaktionen zwischen Bad und Schlacke richtunggebend sind. Die theoretische Bearbeitung der gefundenen Zeit-Konzentrations-Schaubilder erfolgte in der Weise, daß immer nur ein Eisenbegleiter herausgegriffen wurde und die Umsetzung seines in der Stahlschmelze enthaltenen Anteiles mit den Eisenoxyden der Schlacke (die Oxydation des Eisenbegleiters) und die Reaktion seines in der Stahlschmelze enthaltenen Oxyds mit dem Eisen (die Reduktion des Eisenbegleiters) in den Vordergrund gestellt wurde. Das Eisen in der Stahlschmelze und die Eisenoxyde der Schlacke wurden damit als wichtigste Bezugsgrößen gekennzeichnet. Die übrigen Stoffe der Stahlschmelze und der Schlacke wurden bei der Beurteilung des Ablaufes dieser Einzelreaktion nur insofern berücksichtigt, als sie mit den an dieser doppelten Umsetzung beteiligten Stoffen und untereinander Verbindungen bilden können und damit die Oxydation des Eisenbegleiters erleichtern oder erschweren. Man nahm an, daß mit der Kenntnis des molekularen Aufbaues der Stahlschmelzen und der Schlacken sowie den daraus herzuleitenden Gleichgewichtsbeziehungen der verschiedenen Einzelreaktionen das Reaktionsgeschehen in den großen Stahlschmelzöfen zu erfassen sei. Dementsprechend wurde jede Erscheinung des Reaktionsablaufes nur vom Standpunkt der chemischen Gleichgewichtslehre und der chemischen Kinetik aus beurteilt, aber immer wieder nur für die jeweils herausgegriffene Einzelreaktion. Die gewählten Ansätze und die mit ihrer Hilfe entwickelten zahlenmäßigen Beziehungen wurden meist auf ihre Brauchbarkeit an den gleichen Unterlagen nachgeprüft, aus denen sie hergeleitet wurden. Damit

wird verständlich, daß sie sich — mit einigen Zusatzannahmen — auch auf den Ablauf der betreffenden Reaktion in anderen Öfen des gleichen Verfahrens übertragen ließen.

Jede dieser so abgeleiteten Beziehungen hatte als Voraussetzung, daß die betreffende Einzelreaktion zwischen der Stahlschmelze und der Hauptmenge der Schlacke dauernd in Richtung auf ihr Gleichgewicht, bezogen auf das Eisen der Stahlschmelze und die Eisenoxyde der Gesamtmenge der Schlacke, verlaufe. Mit dem ersten Beispiel, das diese Grundannahme umstieß, verloren alle diese zahlenmäßigen Beziehungen einen großen Teil ihres Wertes. Dieses Beispiel wurde bereits in einem Vortrag gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute aufgezeigt¹⁾.

Im Rahmen der planmäßigen Untersuchungen, die seit mehreren Jahren im Eisenforschungsinstitut zu einer möglichst sicheren Festlegung der Gleichgewichtsbedingungen der metallurgischen Grundreaktionen unter möglichst weitgehender Ausschaltung störender Nebenreaktionen durchgeführt werden, und über deren wichtigste Ergebnisse schon zweimal bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute berichtet wurde^{1) 2)}, nehmen einen breiten Raum die eingehenden Untersuchungen an kleinen Laboratoriumsschmelzen in Sandtieglern zur Festlegung der Gleichgewichtsbedingungen der Reaktionen der Stahlerzeugung mit saurer Schlacke ein. Zu gleicher Zeit wurde eine eingehende Untersuchung des Reaktionsablaufes einer Reihe von sauren Siemens-Martin-Schmelzungen durch genaue Verfolgung der zeitlichen Aenderungen der Zusammensetzungen des Stahlbades und der Schlacke durchgeführt. Versuche, die bei den Laboratoriumsschmelzungen für die grundlegenden Umsetzungen des Mangans und des Siliziums zwischen Metallbad und Schlacke sowie der Zustellung sich ergebenden klaren Beziehungen zur Deutung des Reaktionsgeschehens im technischen Großofen heranzuziehen, brachten mit aller Deutlichkeit und Sicherheit ein Ergebnis zutage, das nach den bisher üblichen Anschauungen überraschte. Bei den untersuchten technischen Schmelzungen trat während des wichtigsten Teiles des

*) Vorgetragen in der Vollsitzung des Stahlwerksausschusses am 18. September 1935 in Düsseldorf. — Sonderabdrucke sind vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664, zu beziehen.

¹⁾ Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 535/43 (Stahlw.-Aussch. 277).

²⁾ Stahl u. Eisen 52 (1932) S. 133/44 (Stahlw.-Aussch. 221).

Schmelzverlaufes nach Einsetzen der lebhaften Entkohlungsreaktion eine mit der Zeit immer stärkere Entfernung der Gehalte der Stahlschmelze an Mangan und Silizium von den Gleichgewichtsgehalten ein, wie sie durch die erwähnten Gleichgewichtsbestimmungen festgelegt worden waren. Als Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens war von vornherein die Wirkung des Kohlenstoffs anzunehmen. Wenn der Kohlenstoff lebhaft reagiert, so läßt er sich bei seiner Reduktionswirkung auf die Schlacke die Reihenfolge des Abbaues der verschiedenen Oxyde nicht allein durch deren Reduzierbarkeit vorschreiben, die ja im wesentlichen den Inhalt der Gleichgewichtsbeziehungen der Einzelreaktionen ausmacht, sondern greift die Oxyde nach Maßgabe seiner eigenen Fähigkeit und ihrem Angebot an und drängt damit die übrigen Reaktionen aus ihrem Gleichgewicht heraus.

Die Stichhaltigkeit dieser Schlußfolgerung konnte wiederum durch planmäßige Laboratoriumsversuche mit kohlenstoffhaltigen Schmelzen im sauren Tiegel erhärtet werden. Die Fruchtbarkeit der im Eisenforschungs-Institut seit mehreren Jahren zur Erforschung des metallurgischen Geschehens bei den Stahlerzeugungsverfahren verfolgten Arbeitsweise, nach der planmäßige Laboratoriumsforschung mit möglichst eindeutig festgelegten Versuchsbedingungen zur Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten der metallurgischen Grundreaktionen und gleichzeitig eine planmäßige Erforschung der unter weit verwickelteren Bedingungen ablaufenden technischen Erzeugungsverfahren durchgeführt werden, hat sich somit wiederum in besonders sinnfälliger Weise erwiesen. Die Beobachtungen und Erkenntnisse der einen Versuchsgruppe haben sich immer wieder anregend und klärend auf die Forschungen der anderen Gruppe ausgewirkt. Die nachfolgenden Berichte, in denen aus den umfassenden Ergebnissen unserer Untersuchungen vornehmlich die tiefeingreifende und richtunggebende Wirkung des Kohlenstoffs auf den Ablauf der metallurgischen Reaktionen herausgeschält werden soll, werden dies im einzelnen erkennen lassen.

Die kurz gekennzeichnete Erkenntnis von dem tiefen Eingreifen des Kohlenstoffs in das metallurgische Geschehen beweist mit aller Deutlichkeit, daß der Ablauf der verschiedenen Einzelreaktionen zwischen Stahlschmelze und Schlacke nicht allein durch deren Gleichgewichtslagen, bezogen auf das Eisen der Stahlschmelze und die Eisenoxyde

der Gesamtmenge der Schlacke, bestimmt ist, sondern daß sich die verschiedenen Einzelreaktionen während ihres gemeinsamen Ablaufes so stark gegenseitig beeinflussen können, daß der Stoffaustausch zwischen Bad und Schlacke diesen Gleichgewichtsbedingungen der Einzelreaktionen unter Umständen sogar entgegen verlaufen kann. Daß dabei die Entkohlungsreaktion den stärksten Einfluß auf den Ablauf der übrigen Reaktionen ausübt, hat offenbar seinen Grund darin, daß der Kohlenstoff einerseits das stärkste Reduktionsmittel in der Stahlschmelze darstellt, andererseits aber auch den Hauptteil des Stoffumsatzes zwischen Stahlschmelze und Schlacke bewirkt.

Damit ergibt sich als wichtigste Folgerung, daß man aus der Aenderung der Konzentrationen der Stahlschmelze und der Schlacke mit der Schmelzdauer, solange der Kohlenstoff lebhaft reagiert, endgültige Rückschlüsse auf die Gleichgewichte der Einzelreaktionen des Mangans und des Phosphors bei den basischen sowie des Mangans und des Siliziums bei den sauren Verfahren, bezogen auf das Eisen der Stahlschmelze und die Eisenoxyde der Gesamtmenge der Schlacke, nicht ziehen kann, und zwar auch dann nicht, wenn der molekulare Aufbau der Stahl- und Schlackenschmelzen bekannt wäre. Umgekehrt ist damit aber aus der Aenderung der Konzentrationen mit der Schmelzdauer ein sicherer Rückschluß auf den molekularen Aufbau der Stahlschmelze und der Schlacke auch nicht möglich.

Diese Auffassung bedeutet nicht eine Abkehr von der physikalisch-chemischen Behandlung des Reaktionsgeschehens in den großen Stahlschmelzöfen, sondern nur eine bewußte Abkehr von solchen theoretischen Erwägungen, deren Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

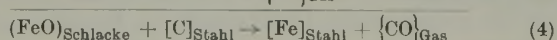
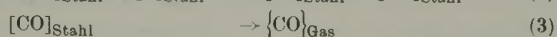
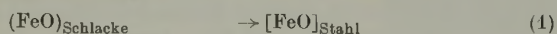
Bei jeder Anwendung von Gesetzen der physikalischen Chemie zur Beurteilung des Ablaufes chemischer Reaktionen hat man unbedingt zu berücksichtigen, ob auch alle Voraussetzungen dieser Gesetze sicher erfüllt sind. Das ist besonders schwierig bei Reaktionen, die, wie die Reaktionen der Stahlerzeugungsverfahren, einen Stoffaustausch zwischen mehreren Phasen bewirken. Die Begriffe Gleichgewicht und Ungleichgewicht und ihre Beziehungen zum Reaktionsablauf müssen hier so straff wie möglich gefaßt werden; das gilt besonders für die Entkohlungsreaktion. Die folgenden Berichte werden die Richtigkeit und unbedingte Notwendigkeit dieser Forderung mit aller Deutlichkeit hervortreten lassen.

I. Das Wesen der Entkohlungsreaktion³⁾.

Bearbeitet von Willy Oelsen.

(Die Bedeutung äußerer Bedingungen für das Einsetzen und den Ablauf der Entkohlungsreaktion. Die Gleichgewichte und der Ablauf der Reaktionen des Kohlenstoffs. Die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs.)

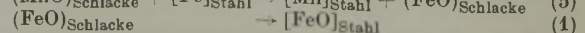
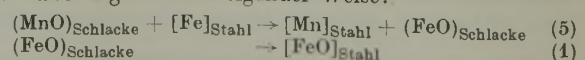
Die Oxydation des Kohlenstoffs der Stahlschmelze durch das Eisenoxydul der Schlacke vollzieht sich nach folgendem Schema:



Die Stahlschmelze löst aus der Schlacke Eisenoxydul auf (1), das in der Stahlschmelze mit dem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd reagiert (2). Das gebildete Kohlenoxyd bleibt zu einem verschwindend kleinen Anteil in der Stahlschmelze gelöst; seine Hauptmenge wird als Gas abgegeben (3). Die eigentliche chemische Reaktion (2) voll-

zieht sich innerhalb der Stahlschmelze und bedingt durch ihren Ablauf den Stoffaustausch zwischen den drei Phasen: Stahlschmelze, Schlacke und Gasphase (4).

Die Oxydationswirkung anderer Oxyde der Schlacke oder der Zustellung (Manganoxydul, Kieselsäure und Phosphorsäure) auf den Kohlenstoff vollzieht sich in etwas anderer Weise, da diese fremden Oxyde als solche im Vergleich zum Eisenoxydul nur sehr wenig in der Stahlschmelze löslich sind⁴⁾. Die Auflösung erheblicher Mengen dieser Oxyde kann nur erfolgen, nachdem sie mit dem Eisen reagiert haben. Für das Manganoxydul der Schlacke erfolgt diese Auflösung z. B. in folgender Weise:



³⁾ Auszug aus der Arbeit von F. Körber und W. Oelsen: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 17 (1935) S. 39/61.

⁴⁾ Vgl. F. Körber: Stahl u. Eisen 52 (1932) S. 133/44; F. Körber und W. Oelsen: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932) S. 184/204; 15 (1933) S. 271/309.

Sie besteht in einer Reduktion durch das Eisen und Aufnahme des gebildeten Mangans sowie eines Teiles des Eisenoxyduls durch die Stahlschmelze. Die Reaktion des Kohlenstoffs mit diesen Oxyden erfolgt also in der Stahlschmelze auch über das gelöste Eisenoxydul, so daß man sich bei der Beurteilung des Ablaufes der Reaktion des Kohlenstoffs mit den Oxyden der Schlacke und der Zustellung auf die Wirkung des Eisenoxyduls beschränken kann.

Die Reaktionen der Stahlerzeugungsverfahren, die nur einen Stoffaustausch zwischen Stahlschmelze, Schlacke und Zustellung bewirken und nicht eine Gasentwicklung zur Folge haben, vollziehen sich bei den hohen Temperaturen (1500 bis 1650°) außerordentlich schnell. So wird z. B. bei kleinen Versuchsschmelzungen (30 g Eisen, 15 g Schlacke) bei 1600° schon in weniger als 3 min das Gleichgewicht zwischen der Stahlschmelze und der gesamten Menge der Schlacke sehr nahe erreicht, wenn beide Phasen in unmittelbarer Berührung stehen und auch während des Reaktionsablaufes verbleiben⁵⁾.

Die Reaktionen des in der Stahlschmelze gelösten Kohlenstoffs mit den Oxyden der Schlacke unter Bildung gasförmigen Kohlenoxyds (4) vollzieht sich demgegenüber nur sehr langsam, so daß selbst bei den sehr günstigen Bedingungen für den Stoffaustausch zwischen Stahlschmelze und Schlacke bei kleinen Laboratoriumsschmelzungen auch nach Stunden das Gleichgewicht dieser Reaktion nicht annähernd erreicht wird.

Wesentlich ist die Frage, welcher der drei Einzelvorgänge (1), (2) und (3) für diese geringe Geschwindigkeit der Entkohlungsreaktion (4) im Vergleich zu den übrigen Reaktionen, die nur einen Stoffaustausch zwischen Stahlschmelze, Schlacke und Zustellung bewirken, verantwortlich ist. Der Vorgang (1) scheidet von vornherein aus, da er ja auch für die Geschwindigkeit der übrigen Reaktionen bestimmend ist. Es können also nur die beiden Vorgänge (2) und (3) den Unterschied der Geschwindigkeit der Reaktion des Kohlenstoffs gegenüber den Reaktionen der anderen Elemente mit den Oxyden der Schlacke bedingen.

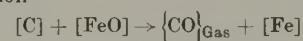
Welcher von beiden ist maßgebend? Nimmt man zunächst einmal an, die Abgabe des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze an die Gasphase [Vorgang (3)] verlaufe gegenüber der eigentlichen chemischen Reaktion in der Stahlschmelze [Vorgang (2)] sehr schnell, so daß der Gehalt der Stahlschmelze an gelöstem Kohlenoxyd durch den Druck des Kohlenoxyds in der Gasphase und die Temperatur dauernd festgelegt sei. Dann wäre die Beurteilung der Geschwindigkeit der Entkohlungsreaktion eine Frage der chemischen Kinetik für die Reaktion (2) in der Stahlschmelze. Die Entkohlungsgeschwindigkeit wäre bei gegebenem Kohlenoxyddruck der Gasphase und gegebener Temperatur eindeutig bestimmt durch den Kohlenstoff- und Eisenoxydulgehalt der Stahlschmelze, und zwar müßte bei gegebenem Kohlenstoffgehalt die Entkohlungsgeschwindigkeit um so höher sein, je größer der Gehalt der Stahlschmelze an Eisenoxydul ist. Von diesem Gesichtspunkt aus hat man die Entkohlungsreaktion der Stahlschmelze bereits mehrfach betrachtet. Die von H. Schenck⁵⁾ auf dieser Grundlage abgeleiteten Beziehungen zwischen Entkohlungsgeschwindigkeit, Kohlenstoffgehalt und Oxydgehalt der Stahlschmelze sind allgemein bekannt.

Gegen diese Auffassung ist aber folgender wesentlicher Einwand zu erheben: Die Reaktion (2) vollzieht sich inner-

halb einer flüssigen Phase, von der man weiß, daß viele andere Reaktionen in ihr mit so großer Geschwindigkeit ablaufen, daß man sie nicht messen kann. Der Vorgang (3) ist demgegenüber als Abgabe eines Gases aus einer flüssigen Phase nichts anderes als eine Verdampfung. Wenn die Entkohlung der Stahlschmelze merklich fortschreitet, führt diese Verdampfung in der Bezeichnung des Stahlwerkers zu einem regelrechten „Kochen“ der Stahlschmelze. Nun weiß man aus unzähligen Beobachtungen bei tieferen Temperaturen, daß die Abgabe eines Gases aus einer Flüssigkeit sehr stark durch rein äußere Bedingungen in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden kann, insbesondere wenn es sich wie bei der Entkohlungsreaktion um einen „Koch“- oder Siedevorgang handelt, bei dem die Verdampfung nicht allein von der äußeren Oberfläche der flüssigen Phase ausgeht, sondern auch innerhalb der flüssigen Phase durch die in ihr gebildeten oder sie durchstreichenden Gasblasen immer neue Oberflächen auftreten. Die Erscheinungen des „Siedeverzuges“ und damit Ueberhitzungen der Flüssigkeit über den Siedepunkt treten mehr oder weniger ausgeprägt praktisch bei allen Siedevorgängen auf. Wenn solche Erscheinungen auch bei der Abgabe des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze [Vorgang (3)] eine maßgebende Rolle spielen, so versteht es sich von selbst, daß eine Beurteilung des Ablaufes der Entkohlungsreaktion allein vom Standpunkt der chemischen Kinetik, angewendet auf die Reaktion in der Stahlschmelze [Vorgang (2)], zu einem falschen Bild der Vorgänge führen muß.

Der einwandfreie versuchsmäßige Nachweis, ob auch für die Abgabe des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze Erscheinungen der Art eines „Siedeverzuges“ eine Rolle spielen können, ist bei den großen Schmelzeinheiten der Stahlerzeugungsverfahren nur sehr schwer zu erbringen. Bei kleinen Schmelzungen im Laboratorium kann man diesen Nachweis jedoch verhältnismäßig leicht führen.

Durch die Untersuchungen von H. C. Vacher und E. H. Hamilton⁶⁾ ist die Gleichgewichtsbedingung der Entkohlungsreaktion



für etwa 1600° und einen Kohlenoxyddruck von 1 at bekannt. Sie lautet, wenn man das in der Eisenschmelze gelöste Eisenoxydul durch den analytisch ermittelten Sauerstoffgehalt ausdrückt:

$$[C] \cdot [O] = 0,0025.$$

Durch die Untersuchungen von F. Körber und W. Oelsen⁷⁾ über die Gleichgewichte zwischen flüssigem Eisen und Eisenoxydul-Manganoxydul-Silikaten im Sandtiegel war die Möglichkeit gegeben, Eisen mit Sauerstoffgehalten innerhalb der Grenzen von 0,005% bis 0,10% je nach der Zusammensetzung der gewählten Silikatschlacken zu erschmelzen. Was lag näher, als die Gleichgewichtsbeziehung der Entkohlungsreaktion und die Gesetze ihres Ablaufes in der Weise nachzuprüfen, daß man zu einer Eisenschmelze, deren Sauerstoffgehalt durch die Zusammensetzung der Schlacke bestimmt war, steigende Mengen Kohlenstoff hinzufügte und den Ablauf der Reaktion des Kohlenstoffs verfolgte. Wenn der durch Zusatz erzielte Kohlenstoffgehalt den durch den Sauerstoffgehalt der Eisenschmelze bestimmten Gleichgewichtswert überschritt, so mußte die Reaktion des Kohlenstoffs, das Kochen, einsetzen

⁵⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 95 (1931) S. 124/40; Bur. Stand. J. Res. 11 (1933) S. 541/51; vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1033/4.

⁷⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 15 (1933) S. 271/309.

⁸⁾ Vgl. Fußnote 3: Zahlentafel 4.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 562/68; Stahl u. Eisen 52 (1932) S. 831; Techn. Mitt. Krupp 1933 Heft 4, S. 118/20; Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 1049/52; Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (Berlin: J. Springer 1932/34) Bd. I, S. 293; Bd. II, S. 44/96.

und um so lebhafter erfolgen, je mehr der Kohlenstoffgehalt den Gleichgewichtswert übertraf. Das war die vorgefaßte Meinung. Sie erwies sich als trügerisch, denn die Schmelzen kochten auch dann nicht, wenn der Kohlenstoffgehalt mehr als zehnfach höher als der aus der Gleichgewichtsbeziehung errechnete Wert war. Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen

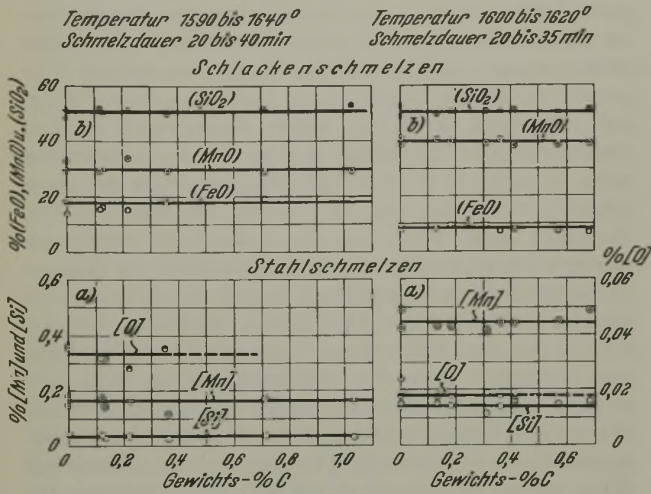


Abbildung 1. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf die Gehalte der Stahl- und Schlackenschmelzen bei jeweils gleicher Einwaage. Die Schmelzen haben fast nicht gekocht.

sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Es handelt sich um Schmelzen nahezu gleicher Einwaage, aber mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Nach dem Sauerstoffgehalt der Stahlschmelzen (bzw. nach dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke)

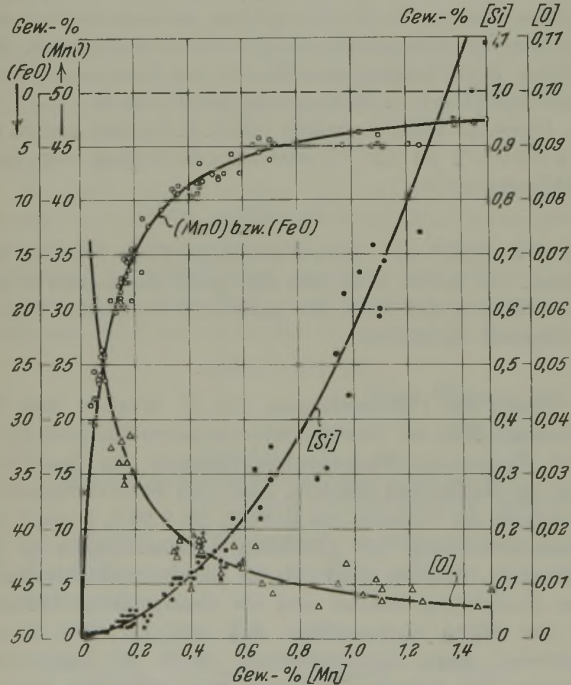


Abbildung 2. Die Endgehalte der Stahlschmelzen (0,1 bis 1,5 % C) und Silikatschmelzen im Vergleich zu den Isothermen des kohlenstofffreien Systems. Die Schmelzen haben fast nicht gekocht (1600 bis 1650°).

zu urteilen, hätten die Schmelzen der ersten Reihe bereits bei Gehalten über 0,07% C zu kochen beginnen sollen; sie kochten noch nicht einmal bei 1% C. Spätere Untersuchungen⁸⁾ zeigten, daß unter der gleichen Schlacke selbst bei Kohlenstoffgehalten bis 2% das Kochen zu unterdrücken war. Die Schmelzen der zweiten Reihe haben wesentlich niedrigere Sauerstoffgehalte, sie hätten aber doch schon bei

Gehalten über 0,15% C anfangen sollen zu kochen; sie kochten aber selbst bei 0,7% C und, wie weitere Versuche zeigten, auch bei Kohlenstoffgehalten bis 2% noch nicht. Dabei hatten die Schmelzen mit hohem Kohlenstoffgehalt sicher so hohe Sauerstoffgehalte wie die ohne Kohlenstoff unter der gleichen Schlacke. Wenn auch die experimentelle Bestimmung des Sauerstoffgehaltes dieser Schmelzen wegen ihres unruhigen Erstarrens nicht bis zu den hohen Kohlenstoffgehalten ausgedehnt werden konnte, so zeigten das gerade die großen Mengen des während der Erstarrung dieser Proben abgegebenen Kohlenoxyds einerseits und ihre gegenüber den kohlenstofffreien Schmelzen nahezu unveränderten Mangan- und Siliziumgehalte andererseits. Der Kohlenstoff hat also bei diesen Schmelzen nicht als Reduktionsmittel gewirkt, obwohl sein Gehalt den Gleichgewichtswert weit

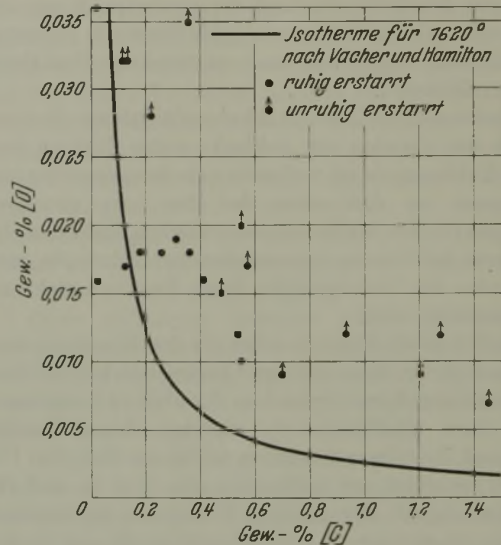


Abbildung 3. Die Sauerstoffgehalte kohlenstoffhaltiger Eisenschmelzen, die unter gutflüssigen Silikatschmelzen fast nicht gekocht haben (1600 bis 1650°).

überschritt. Er verhielt sich genau so wie eine gegen die Oxyde der Schlacke und auch der Stahlschmelze indifferente Beimengung; nur bei der Erstarrung machte er sich wieder als Reduktionsmittel bemerkbar. In die übrigen Reaktionen zwischen Stahlschmelze und Schlacke hat er nicht eingegriffen; sie konnten unbehindert ihre Gleichgewichtskonzentrationen erreichen, die offenbar durch Kohlenstoffgehalte bis etwa 1% nicht wesentlich verändert werden. Besonders deutlich geht das aus Abb. 2 hervor, in der für eine größere Zahl kohlenstoffhaltiger Schmelzen (bis 1,5% C), die ebenfalls fast nicht gekocht haben, die Endgehalte der Stahl- und Schlackenschmelzen wiedergegeben sind, verglichen mit den Isothermen, die für kohlenstofffreie Schmelzen ermittelt wurden.

Während die Sauerstoffgehalte dieser Schmelzen sehr nahe dem Gleichgewicht mit der Schlacke entsprechen, stehen sie zum Kohlenstoffgehalt der Stahlschmelze in keinerlei Beziehung. In Abb. 3 sind die Sauerstoffgehalte der kohlenstoffhaltigen Schmelzen, die fast nicht gekocht haben, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve gibt die Gleichgewichtsgehalte der Entkohlungsreaktion nach H. C. Vacher und E. H. Hamilton für 1620° wieder. Fast alle Sauerstoffgehalte liegen weit über dieser Isotherme, d. h. bei diesen Schmelzen war der Kohlenstoff in einem völligen Ungleichgewicht nicht nur mit den Oxyden der Schlacke, sondern auch mit den in der Stahlschmelze gelöst gehaltenen Oxyden; dennoch hat er nur außerordentlich langsam, ja zeitweise überhaupt nicht

reagiert, obwohl das Eisen, das Mangan, das Silizium und auch die Oxyde der Schlacke ihre volle Reaktionsfähigkeit beibehielten und sogar ihre Gleichgewichtsgehalte nahezu erreichen konnten, wie aus *Abb. 2* hervorgeht.

Nicht in allen Fällen war es zu erreichen, daß die Schmelzen im völlig flüssigen Zustande ruhig blieben wie die bisher besprochenen; immer gab es einige Schmelzen, die entweder von Anfang an lebhaft kochten oder, nachdem sie erst eine lange Zeit, oft länger als 1 h, völlig ruhig unter der Schlacke lagen, plötzlich zu kochen begannen, ohne daß sich die Temperatur geändert hatte. Bei zwei Schmelzen gleichen Einsatzes und gleicher Temperatur gelangte oft die eine Schmelze zum Kochen und zeigte weitgehende Entkohlung, während die andere wie tot unter der gleichen gut flüssigen Schlacke liegen blieb und keine nennenswerte Entkohlung in der gleichen Zeit aufwies. Dabei war der Vorgang des Einschmelzens, die Temperatur des Ofens und praktisch jeder Handgriff bei beiden Schmelzen der gleiche. Dennoch mußten Unterschiede bestehen, Umstände, die in einem Fall das Kochen hervorriefen und es im anderen Falle nicht aufkommen ließen.

Betrachtete man die kleinen Tiegel, in denen die Schmelzen nicht gekocht hatten, so wiesen sie sämtlich ein kennzeichnendes Merkmal auf. Die kleinen Tiegel waren an den Wänden und auch auf dem Boden rings um die Eisenschmelze von einer glatten Schlackenhaut bedeckt; die Stahlschmelze war also im flüssigen Zustande ringsum völlig von flüssiger Schlacke umgeben, sie berührte an keiner Stelle unmittelbar die feste Wand des Sandtiegels. Ganz anders sahen die Tiegel aus, in denen eine Schmelze lebhaft gekocht hatte. Hier war der Boden des Tiegels an den Stellen, wo die Eisenschmelze auflag, entweder völlig oder doch zum großen Teil frei von Schlacke. Die Stahlschmelze war also ringsum nicht völlig von flüssiger Schlacke umgeben, sondern berührte die feste Wand des Sandtiegels an einigen Stellen unmittelbar. Durch diese Beobachtung sind aber die äußeren Umstände, die für den Verzug oder das Einsetzen der Entkohlungsreaktion in den kleinen Tiegeln maßgebend sind, völlig erkannt. Durch die verschiedensten weiteren Beobachtungen konnte diese Feststellung erhärtet werden:

1. War eine Eisenschmelze von sich aus unter einer Schlacke zum lebhaften Kochen gelangt, so ließ sich das Kochen wieder unterdrücken, wenn durch Rühren mit einem Quarzstab dafür gesorgt wurde, daß sich die flüssige Silikatschlacke wieder rings um die Eisenschmelze zog. Durch den Quarzstab selbst wurde das Kochen nicht hervorgerufen, da er sich beim Durchstoßen der Schlackendecke mit einer Schlackenhaut überzieht.

2. Besonders leicht trat das Kochen unter zähflüssigen Schlacken ein, da diese sich viel weniger vollständig rings um die Eisenschmelze ziehen können. Durch Rühren mit einem Quarzstab konnte aber auch hier das Kochen sehr stark abgeschwächt werden. Wurde die zähflüssige Schlacke durch Zugabe von Kalk oder Manganoxydul, ja sogar durch Zugabe von Eisenoxydul dünnflüssig gemacht, so daß sie sich wieder gut um die Eisenschmelze herumziehen konnte, so hörte das Kochen auch bei hohen Kohlenstoffgehalten sehr bald auf.

3. Das Kochen war immer zu erzwingen, wenn Maßnahmen getroffen wurden, daß die Schlacke sich in den kleinen Tiegeln nicht rings um die Stahlschmelze ziehen konnte und diese in unmittelbarer Berührung mit der Tiegelwand verblieb. Wurde z. B. erst das kohlenstoffhaltige Eisen niedergeschmolzen, dann rings um den Rand der Schmelze etwas Sand gestreut und sodann die Schlackenmischung aufgegeben, so trat das Kochen fast immer ein. Wurde aber dieser Rand durch die Schlacke aufgelöst oder durch Rühren entfernt, so daß die flüssige Schlacke die Eisenschmelze wieder umhüllen konnte, hörte das Kochen auf. Ein anderer Weg, das Kochen unter einer Schlacke zu erzwingen, war der, in einem engen Tiegel die Stahlschmelze möglichst hoch stehen zu lassen; dann reicht die Schlackenhaut nicht mehr bis zum Boden des Tiegels, so daß dort eine unmittelbare Berührung der Stahlschmelze mit der festen Kieselsäure bestehen bleibt und damit

die Vorbedingung für das Einsetzen und Fortschreiten der Entkohlungsreaktion erfüllt ist.

4. Genau so wie die feste Kieselsäure der Tiegelwand das Einsetzen der Entkohlungsreaktion bewirkt, wenn sie die Stahlschmelze unmittelbar berührt, wird das Kochen auch durch festes Eisen hervorgerufen. Tauchte man in eine Schmelze, die unter der flüssigen Schlacke nicht kochte, obwohl ihre Gehalte an Kohlenstoff und Sauerstoff die Gleichgewichtswerte weit überschritten, einen Eisenstab, so trat augenblicklich ein stürmisches Aufkochen ein; die Schlacke wurde durch dicke Kohlenoxydblase bis über den Rand des kleinen Tiegels getrieben. Wurde der Eisenstab herausgezogen, so beruhigte sich die Schmelze und lag bald wieder wie tot da, so daß man das Spiel immer wieder von neuem beginnen konnte. Ließ man den Eisenstab in der Schmelze stehen, so dauerte das Kochen an, bis er niedergeschmolzen und alles wieder flüssig war. Die Oberfläche des festen Eisens ruft also den Kochvorgang in der gleichen Weise hervor wie die Oberfläche der festen Kieselsäure des Tiegels, wenn sie mit der Eisenschmelze in unmittelbarer Berührung steht. Ein großer Teil der in den *Abb. 1 und 2* wiedergegebenen Schmelzungen kochte während des Niederschmelzens des metallischen Einsatzes lebhaft; dieses Kochen stellt die gleiche Erscheinung dar. Man konnte praktisch auch jede Schmelze, deren Kohlenstoffgehalt höher war, als dem Gleichgewicht der Schlacke entsprach, zum Kochen bringen, wenn man die Temperatur so weit sinken ließ, daß die Stahlschmelze teilweise erstarrte. Solange sie in diesem Zustande blieb, also Eisenkristalle in der Schmelze enthalten waren, kochte sie lebhaft. Sobald aber die Temperatur gesteigert wurde, alles wieder flüssig war, und die Schlacke die Eisenschmelze rings umzog, hörte das Kochen wieder auf, obwohl doch die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs mit der Temperatur ansteigt. Tauchte man dagegen einen Eisenstab in eine Schmelze, die bereits von sich aus unter einer Schlacke lebhaft kochte, so wurde eine Beschleunigung des Kochvorganges nicht erzielt; unter Umständen trat bei diesen Schmelzen sogar eine Verminderung der Kochgeschwindigkeit ein, da der Eisenstab die Stahlschmelze erheblich abkühlt.

5. Die wesentlichste Bestätigung dafür, daß die Entkohlungsreaktion dann, wenn die Stahlschmelze ringsum von flüssiger Silikatschlacke umgeben ist, einen Verzug ihres Einsetzens zeigt, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Auch wenn die Silikatschlacke sehr eisenoxydulreich war und damit der Stahlschmelze sehr viel Eisenoxydul angeboten wurde, war es viel schwieriger, die Kochreaktion in den kleinen Tiegeln zum Einsetzen zu bringen, als sie zu unterdrücken. Wurde dagegen das kohlenstoffhaltige Eisen ganz ohne Schlacke, nur unter einer Sanddecke geschmolzen, so setzte in allen Fällen sofort ein lebhaftes Kochen ein und dauerte unter erheblicher Siliziumreduktion an. So war es unter einer gut flüssigen Eisenoxydul-Manganoxydul-Silikatschlacke mit mehr als 20% FeO möglich, eine Stahlschmelze mit 1% C 1 h lang mit einem geringeren Abbrand als 0,1% C zu halten, während die gleiche Stahlschmelze mit fester Kieselsäure bei 1600° so lebhaft reagierte, daß in 1 h etwa 0,6% C abbrannten und etwa 0,6% Si reduziert wurden. Dabei war der Sauerstoffgehalt der Schmelze, die unter der Silikatschlacke nicht kochte, nach ihren sehr kleinen Mangan- und Siliziumgehalten sowie nach dem hohen Eisenoxydulgehalt der Schlacke zu urteilen, sicher mehr als fünfmal höher als derjenige der lebhaft im Sandtiegel ohne Schlacke kochenden Schmelze. Es ergibt sich so die merkwürdige Erscheinung, daß die (in chemischer Hinsicht) schwer reduzierbare feste Kieselsäure unter Umständen schneller frischend wirken kann als eine (in chemischer Hinsicht) viel leichter reduzierbare gutflüssige eisenoxydulreiche Schlacke bei gleicher Temperatur. Mit anderen Worten heißt das, unter Umständen ist der Kohlenstoff ein so schwaches Reduktionsmittel, daß er nicht einmal flüssige Eisensilikate angreift, während er im anderen Fall sogar feste Kieselsäure lebhaft reduziert.

Die Schmelzen, die unter der Silikatschlacke zum Kochen gelangt waren, wiesen ein weiteres wesentliches Kennzeichen auf: Ihre Gehalte an Mangan und besonders an Silizium waren viel höher, als dem Gleichgewicht mit der Schlacke entsprach; während der Entkohlung mußten also ihre Sauerstoffgehalte viel niedriger gewesen sein. Diese Wirkung des lebhaft reagierenden Kohlenstoffs auf die Mangan- und Siliziumgehalte hat F. Körber⁹⁾ bereits vor einem Jahre gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute gekennzeichnet. Besonders niedrig lagen die Sauerstoffgehalte der Schmelzen, die ganz ohne Schlacke nur unter einer dicken Sanddecke zum lebhaften Kochen

⁹⁾ Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 535/43 (Stahlw.-Aussch. 277).

gelangten (Entkohlgeschwindigkeit etwa 0,6% C je h). Ihre Sauerstoffgehalte sind in *Abb. 4* mit der Isotherme des Gleichgewichtes der Entkohlungsreaktion eingezeichnet. Die Sauerstoffgehalte dieser lebhaft kochenden Schmelzen entsprechen also sehr nahe dem Gleichgewicht der Entkohlungsreaktion. Vergleicht man *Abb. 3* mit *Abb. 4*, so erkennt man sofort einen offenbaren Widerspruch, wenn man sich die bisher üblichen Anschauungen⁵⁾ über die Entkohlungsreaktion zu eigen gemacht hat. Denn nach dieser Auffassung müßte das Bild umgekehrt sein. Die lebhaft kochenden Schmelzen der *Abb. 4* hätten viel höhere Sauerstoffgehalte

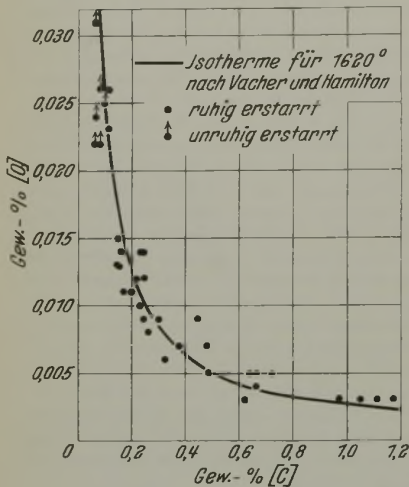


Abbildung 4. Die Sauerstoffgehalte kohlenstoffhaltiger Eisenschmelzen, die im Sandtiegel unter einer Sanddecke lebhaft gekocht haben (1600 bis 1650°).

des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze, die durch äußere Bedingungen sehr stark beeinflußt wird. Sie wurde eingangs als ein Verdampfungsvorgang gekennzeichnet. Die Menge des je Zeiteinheit aus einer Flüssigkeit abgegebenen Dampfes ist bekanntlich nicht allein abhängig von ihrem Dampfdruck und dem Außendruck, sondern in hohem Maße auch von der Größe der Oberflächen, die für die Gasabgabe zur Verfügung stehen. Ebenso ist für die Abgabe des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze nicht allein ihr Gehalt an Eisenoxydul und Kohlenstoff maßgebend, sondern auch die Größe der Oberflächen, von denen aus das Kohlenoxyd an die Gasphase abgegeben werden kann. Wenn die Entkohlungsreaktion in Gang gekommen ist, so dient die Oberfläche der Kohlenoxydblase, solange sie die Schmelze durchstreicht, zur weiteren Abgabe des Kohlenoxydes. Die Berührungsfläche der Stahlschmelze und der flüssigen Schlacke ist offenbar nicht zur Abgabe des Kohlenoxyds geeignet; denn die Schmelzen, die ringsum nur von flüssiger Schlacke umgeben waren, zeigten nur eine geringfügige Entkohlung trotz ihrer hohen Kohlenstoff- und Oxydgehalte (*Abb. 3*).

An der Berührungsfläche mit dem festen Tiegelbaustoff (ohne eine Zwischenschicht von Schlacke) steht die Stahlschmelze aber an unzähligen Stellen mit der Gasphase in unmittelbarer Berührung, denn die Stahlschmelze vermag nicht völlig in die feinsten Spalten und Schründen des Tiegelbaustoffs einzudringen. In diese feinsten Spalten und Schründen hinein kann das Kohlenoxyd verdampfen. Es bilden sich Bläschen, die immer mehr wachsen und der Stahlschmelze immer größere Oberflächen zur Abgabe des Kohlenoxyds bieten. Wenn diese Bläschen sich lösen, so bieten sie auch der durchstrichenen Stahlschmelze ihre Oberfläche zur weiteren Abgabe des Kohlenoxyds dar, so daß sie dauernd wachsen, bis sie die Schmelze verlassen.

Die Beobachtung, daß bei den Laboratoriumsversuchen ein lebhaftes Kochen stets dann einsetzte, wenn die Stahlschmelze in unmittelbarer Berührung mit der Tiegelwand stand, ist eine Bestätigung dieser Auffassung. Die Tiegelwand ruft also die Bildung der ersten Kohlenoxydblase genau so hervor, wie der Siedevorgang von Flüssigkeiten, z. B. durch „Siedesteinchen“, eingeleitet werden kann.

Innerhalb der Stahlschmelze können sich offenbar von selbst nur sehr selten Kohlenoxydblase bilden, auch wenn ihre Gehalte an Kohlenstoff und Eisenoxydul sehr groß sind; das zeigen die Schmelzen der *Abb. 3*, die trotz dieser hohen Gehalte nicht zum Kochen gekommen sind. Der Grund hierfür ist der gleiche wie für den Siedeverzug von Flüssigkeiten. In der Stahlschmelze sind bei gegebenem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt nur Bläschen von so großem Durchmesser beständig, für die der Kapillardruck der umgebenden Stahlschmelze kleiner ist als der Entwicklungsdampfdruck des Kohlenoxyds. Kohlenoxydblase geringeren Durchmessers würden aufgelöst werden, und nur größere Blasen können weiterwachsen.

Hierin liegt die Hauptursache, warum die Reaktion des Kohlenstoffs so langsam gegenüber den Reaktionen des Mangans und des Siliziums erfolgt. Die feinen Oxydtröpfchen oder -kristalle, die sich beim Zusatz von Mangan und Silizium aus einer oxydhaltigen Stahlschmelze ausscheiden, stehen zwar auch unter einem erheblichen Kapillardruck, doch sind ihre Gleichgewichte mit der Stahlschmelze so wenig druckabhängig, daß ihre Ausscheidung nicht unterdrückt werden kann, auch wenn ihr Durchmesser sehr klein ist. Es handelt sich hier um die alte Erfahrung, daß die Entmischung einer flüssigen Mischung in zwei flüssige Phasen stets sofort erfolgt und praktisch nicht zu unterdrücken ist, wenn die Löslichkeitslinie überschritten wird, während die Abgabe eines Gases aus einer übersättigten Flüssigkeit unter spontaner Bildung von Blasen in ihr oft ausbleibt.

Was bedeuten diese aus den Laboratoriumsversuchen zu ziehenden Folgerungen für die Entkohlungsreaktion? Die Entkohlungsreaktion kann nur dann ablaufen, wenn auch die Möglichkeit für die Abgabe des Kohlenoxyds gegeben ist, d. h. wenn Oberflächen für diese Gasabgabe verfügbar sind. Es genügt nicht, daß die Stahlschmelze mehr Oxyde gelöst enthält, als dem Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff entspricht. Die Entkohlgeschwindigkeit ist also durch die Gehalte der Stahlschmelze an Kohlenstoff und Oxyden allein noch nicht eindeutig bestimmt. Umgekehrt ist aber auch ein eindeutiger Rückschluß aus der Entkohlgeschwindigkeit auf den Oxydgehalt der Stahlschmelze unmöglich. Man müßte auch die Oberflächen, d. h. die Größe und die Zahl der Blasen kennen, die der Stahlschmelze zur Abgabe des Kohlenoxyds zur Verfügung stehen.

Wesentlich ist die Frage, ob eine Zunahme der Entkohlgeschwindigkeit notwendigerweise einen Anstieg des Oxydgehaltes der Stahlschmelze zur Voraussetzung hat. Das ist nicht der Fall. Mit steigender Entkohlgeschwindigkeit wächst auch die Zahl der Blasen, die die Stahlschmelze durchstreicht, und damit die Größe der Oberfläche, die der Gewichtseinheit der Stahlschmelze zur Abgabe ihres Kohlenoxyds zur Verfügung stehen. Die Abgabe kann also viel gründlicher erfolgen, d. h. aber, daß der Kohlenstoff den Oxydgehalt der Stahlschmelze viel weiter herabdrücken kann. Ist eine sehr kleine Entkohlgeschwindigkeit bei gegebenem Kohlenstoffgehalt immer gleichbedeutend mit einem niedrigen Oxydgehalt der Stahlschmelze? Sicher nicht, denn eine geringe Entkohlgeschwindigkeit bedeutet ja auch, daß für die Abgabe des Kohlenoxyds nur die Oberflächen weniger Blasen zur Verfügung stehen und

dadurch der Kohlenstoff mit den Oxyden nur unvollständig reagieren kann. Alle jene Schmelzungen in den kleinen Tiegeln, die nicht zum lebhaften Kochen gelangten, waren ja gekennzeichnet durch hohe Sauerstoffgehalte auch neben hohen Kohlenstoffgehalten.

Es ist nützlich, sich immer wieder die Aehnlichkeit der Abgabe des Kohlenoxyds aus der Stahlschmelze mit dem Sieden von Flüssigkeiten vor Augen zu führen. Bekanntlich wird der Siedepunkt einer Flüssigkeit um so weniger überschritten, je gleichmäßiger sie von ihren Dampfblasen durchstrichen wird. Dem Siedepunkt der Flüssigkeit entspricht bei der Entkohlungsreaktion ihr Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht kann um so weniger überschritten werden, je gleichmäßiger die Stahlschmelze von Kohlenoxydblase durchstrichen wird. Es liegt also gar kein Widerspruch darin, daß die lebhaft kochenden Schmelzen der *Abb. 4* bei gleichem Kohlenstoffgehalt einen viel niedrigeren Sauerstoffgehalt aufweisen als die Schmelzen der *Abb. 3*, die nicht zum Kochen gelangten. Würde man den Ablauf der Entkohlungsreaktion nur vom Standpunkt der chemischen Kinetik aus beurteilen, wie das bisher immer geschehen ist, so läge hierin ein unüberbrückbarer Widerspruch.

Die Art, in der die Bildung der Kohlenoxydblase eingeleitet wird, ist nicht nur von Bedeutung für die Geschwindigkeit der Entkohlungsreaktion, sondern auch für die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs auf die Oxyde der Schlacke und der Zustellung. Bei Schmelzen, die in den kleinen Sandtiegeln nicht zum Kochen gelangten, war die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs selbst auf eisenoxydulreiche Schlacken nur sehr gering, während bei den Schmelzen, die zum Kochen gelangten, der Kohlenstoff auch vor der Kieselsäure nicht haltmachte, sondern ganz erhebliche Siliziumgehalte in die Stahlschmelze hineinreduzierte. Der Kohlenstoff der Stahlschmelze kann eben nur dann als kräftiges Reduktionsmittel wirken, wenn für die Abgabe des Kohlenoxyds die notwendigen Oberflächen vorhanden sind, d. h. wenn die Schmelze kocht. Das Kochen der Stahlschmelze ist also nicht nur eine Folge der lebhaften Reaktion des Kohlenstoffs, sondern gleichzeitig auch ihre Voraussetzung. Es hat schon seine Gründe, wenn der Stahlwerker auf ein dauerndes und gleichmäßiges Kochen der Stahlschmelze so großen Wert legt, kennzeichnet es doch die kräftige Reduktionswirkung des Kohlenstoffs und nicht etwa eine Ueberoxydation der Stahlschmelze.

Welche außerordentlichen Fähigkeiten der Kohlenstoff als Reduktionsmittel zu entfalten vermag, wenn die Schmelzen zum Kochen gelangen, möge an einem Beispiel¹⁰⁾ gezeigt werden, und zwar an der Reduktion der festen Kieselsäure durch kohlenstoffhaltiges Eisen bei 1600 bis 1650° (*Abb. 5*). Für drei Stähle mit 0,5, 1 und 1,5% C sind die Aenderungen ihrer Gehalte nach dem Schmelzen im Sandtiegel unter einer Sanddecke angegeben. Ihr Kohlenstoffgehalt nimmt dabei schnell ab und ihr Siliziumgehalt entsprechend zu; irgendeine Verzögerung der Reaktion tritt nicht ein. Es ist bemerkenswert, daß nach den Versuchspunkten der Kohlenstoff bei einem Gehalt von 0,16% C gegenüber der festen Kieselsäure noch reaktionsfähig ist, wenn die Stahlschmelze bereits 0,25% Si enthält, oder bei 0,36% C noch bei über 1% Si auf die Kieselsäure reduzierend wirken kann, und daß durch feste Kieselsäure bei 1600 bis 1650° in den kleinen Tiegeln eine Entkohlung von etwa 0,6% C je h erzielt werden kann, wobei der Oxydgehalt der Stahlschmelze dauernd außerordentlich niedrig bleibt und dem Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff sehr nahe entspricht (*Abb. 4*).

¹⁰⁾ Weitere Beispiele siehe Fußnote 3: Zahlentafel 8 und *Abb. 11, 12, 13* und *14*.

Wenn die Stahlschmelze lebhaft kocht, so werden die in die Stahlschmelze gelangenden Oxyde also sehr schnell reduziert bis nahe an ihr Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff heran, auch wenn ihre Nachlieferung aus der Schlacke sehr schnell erfolgt. Wieder erkennt man eine Aehnlichkeit der Entkohlungsreaktion mit dem Sieden von Flüssigkeiten. Die Temperatur einer Flüssigkeit wird, wenn das Sieden kräftig eingeleitet ist, durch die zugeführte Wärmemenge nur wenig über den Siedepunkt erhöht, auch dann, wenn die zugeführte Wärmemenge und damit die Siedegeschwindigkeit sehr groß ist; ebenso kann der Oxydgehalt der Stahlschmelze, wenn sie lebhaft kocht, nicht wesentlich über den Gleichgewichtsgehalt ansteigen, der dem Kohlenstoffgehalt entspricht, auch wenn die Nachlieferung der Oxyde aus der Schlacke und der Zustellung sehr schnell erfolgt. Wie die Siedegeschwindigkeit einer Flüssigkeit durch die ihr je Zeiteinheit

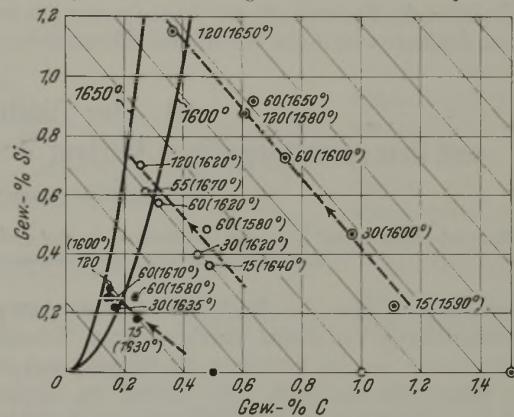


Abbildung 5. Die Reduktion von Silizium aus fester Kieselsäure durch kohlenstoffhaltiges Eisen bei 1600 bis 1650° (ohne Mangan). (Die beigebeschriebenen Zahlen geben die Schmelzdauer in Minuten und die Temperatur an.)

zugeführte Wärmemenge bestimmt ist, genau so ist die Entkohlungsgeschwindigkeit durch die der Stahlschmelze zugeführte Oxydmenge bestimmt, wenn das Kochen eingesetzt hat. Das bedeutet aber nicht, daß deshalb der augenblickliche Oxydgehalt der Stahlschmelze bei hoher Entkohlungsgeschwindigkeit höher sein müßte als bei langsamer Entkohlung bei dem gleichen Kohlenstoffgehalt. Im Gegenteil! Der Verzehr der Oxyde in der Stahlschmelze ist bei lebhafter Entkohlung größer und bei der großen Zahl der Blasen auch gründlicher, hält den Oxydgehalt der Schmelze sehr niedrig, jedenfalls weit unter dem Gehalt, den die Schlacke bzw. die Zustellung ihr aufzwingen möchte; damit kann aber auch die Nachlieferung der Oxyde aus der Schlacke schneller erfolgen. Die Entkohlungsreaktion ist also ein Vorgang, der sich selbst beschleunigen kann. Wenn man die Entkohlungsreaktion nur vom Standpunkt der chemischen Kinetik aus betrachtet, wäre bei annähernd gleicher Schlackenzusammensetzung eine Beschleunigung ihres Ablaufes ohne erhebliche Steigerung der Temperatur nicht möglich. Man beobachtet aber eine solche Beschleunigung oft, und zwar auch bei den großen Schmelzeinheiten der Stahlerzeugungsverfahren.

Die von H. Schenck¹¹⁾ vertretene Auffassung, die Stahlschmelze in ihrer Gesamtheit sei auch bei lebhaftem Kochen hinsichtlich ihres Oxydgehaltes mit den Oxyden der Schlacke dem Gleichgewicht sehr nahe, kann nicht aufrechterhalten werden. Der starke Verzehr der Oxyde in der Stahlschmelze durch den lebhaft reagierenden Kohlenstoff schafft vielmehr erst das Ungleichgewicht in der Oxydverteilung zwischen

¹¹⁾ Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (Berlin: J. Springer 1934) Band II: Die Stahlerzeugung, S. 60.

den beiden Phasen und damit auch die Vorbedingung für eine schnelle Nachlieferung der Oxyde aus der Schlacke.

Ein Gleichgewicht in der Oxydverteilung zwischen Bad und Schlacke kann sich nur dann einstellen, wenn der Kohlenstoff nicht mit den in der Stahlschmelze gelösten Oxyden reagiert; sei es, weil er mit ihnen im Gleichgewicht ist, oder aber, weil für die Abgabe des Kohlenoxydes die notwendigen Oberflächen fehlen. Solange das Gleichgewicht in der Oxydverteilung und damit aber auch das Gleichgewicht der übrigen Reaktionen nicht erheblich gestört ist, kann eine so schnelle Nachlieferung der Oxyde aus der Schlacke, wie sie die Entkohlungsreaktion schon bei mäßiger Geschwindigkeit verlangt, nicht eintreten, weil das hierfür notwendige Konzentrationsgefälle fehlt.

Zusammenfassung.

Die Reaktion des Kohlenstoffs der Stahlschmelze mit den Oxyden der Schlacke wird ihrem Wesen nach gekennzeichnet.

Ihr Ablauf erweist sich in hohem Maße abhängig von rein äußeren Bedingungen, und zwar besonders von denjenigen, die für die Bildung der Kohlenoxydblasen in der Stahlschmelze maßgebend sind, sowie von der Oberfläche der gebildeten Blasen, die der Stahlschmelze zur weiteren Abgabe des Kohlenoxyds zur Verfügung steht. Es konnte gezeigt werden, daß die Entkohlungsreaktion in ihrem Ablauf mit Siedevorgängen vergleichbar ist. Die Bildung der ersten Kohlenoxydblasen erfolgt nur selten von selbst innerhalb der Stahlschmelze oder an ihrer Berührungsfläche mit der flüssigen Schlacke, sondern fast ausschließlich an den Stellen, wo die Stahlschmelze die feste Tiegelwand unmittelbar berührt. Ein lebhaftes Kochen ist nicht gleichbedeutend mit einem hohen Oxydgehalt der Stahlschmelze, vielmehr kennzeichnet es die kräftige Reduktionswirkung des Kohlenstoffs, die den Oxydgehalt der Stahlschmelze weit unter denjenigen herabdrückt, den ihr die Schlacke nach ihrem Gehalt an Eisenoxiden aufzwingen möchte.

II. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf den metallurgischen Verlauf des sauren Siemens-Martin-Verfahrens¹²⁾.

Bearbeitet von Gustav Thanheiser.

(Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente in Bad und Schlacke. Verteilung des Mangans und Siliziums. Einfluß des Kohlenstoffs. Einfluß der Siliziumreduktion auf den Ablauf der Schmelzung.)

Bei den bis jetzt über den Reaktionsablauf des sauren Siemens-Martin-Verfahrens durchgeführten Arbeiten ist im allgemeinen nur das Verhalten des Mangans und des Siliziums untersucht worden¹³⁾. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf diese Reaktionen wurde dabei kaum berücksichtigt. Die vorliegende Untersuchung hat das Ziel, Aufschluß über den Ablauf der wichtigsten Reaktionen während der Schmelzung zu geben. Vor allem sollten die Bedingungen, unter denen eine Siliziumaufnahme durch das Bad erfolgt, festgestellt werden. Das weitgehende Entgegenkommen der Rheinischen Metallwaren- und Maschinenfabrik, Düsseldorf-Rath, ermöglichte es uns, den Ablauf von fünf Schmelzungen von Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen aus einem feststehenden sauren 30-t-Ofen zu untersuchen. In einigen Fällen wurde bei diesen Schmelzungen erheblich von der üblichen Arbeitsweise abgewichen.

Konzentrationsänderungen in Bad und Schlacke während der Schmelzungen.

Um ein genaues Bild über die Konzentrationsänderungen in Bad und Schlacke zu erhalten, wurden Stahl- und Schlackenproben entnommen und eingehend analysiert. Die Sauerstoffbestimmung erfolgte nach dem Heißextraktionsverfahren; zum Teil wurde auch der an Silizium gebundene Sauerstoff durch das Chlor-Rückstandsverfahren ermittelt. Die Proben für die Sauerstoffbestimmung wurden in der

schon früher beschriebenen Weise¹⁴⁾ in Kupferkokillen abgeschreckt; sie erstarrten bei den sauren Schmelzungen in allen Fällen ruhig zu dichten Stäbchen. Ein Verlust an Sauerstoff während der Probenahme ist demnach nicht zu befürchten. Es wurde der Verlauf von drei Schmelzungen mit festem und von zwei mit flüssigem Einsatz untersucht.

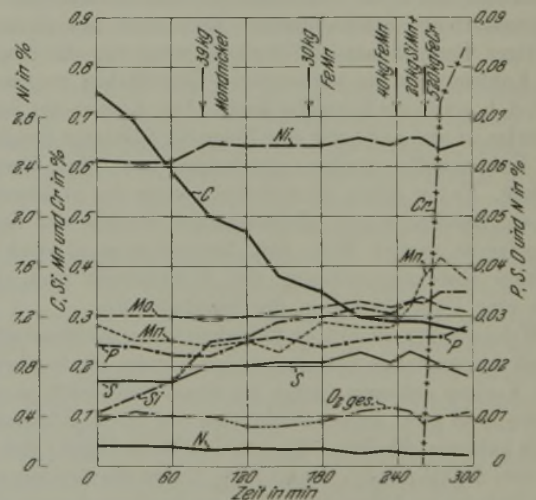


Abbildung 6. Konzentrationsänderung im Metallbad der sauren Schmelzung I.

Verlauf der Schmelzungen I, II und III mit festem Einsatz. (Zahlentafel 1, 2 und 3, Abb. 6, 7 und 8.)

Das Einsatzgewicht betrug etwa 30 t. Die Zeiten der Probenahme und der Zusätze sowie die chemische Zusammensetzung der Stahl- und Schlackenproben in den verschiedenen Zeitpunkten sind in den Zahlentafeln 1, 2 und 3 angegeben. Der Kohlenstoffgehalt liegt beim Einlaufen bei 0,75 bzw. 0,91 %. Die mittlere Entkohlungsgeschwindigkeit der Schmelzungen I und III ist mit 0,10 % C/h und 0,11 % C/h fast gleich; Schmelzung II hat eine Entkohlungsgeschwindigkeit von nur 0,05 % C/h. Durch Erzzugabe

¹²⁾ Auszug aus P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Untersuchungen über den metallurgischen Verlauf des sauren Siemens-Martin-Verfahrens. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 16 (1934) S. 189/200.

¹³⁾ Vgl. R. v. Seth: Jernkont. Ann. 79 (1924) S. 1/93; Z. VDI 70 (1926) S. 973/79; E. Faust: Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1927/28) S. 119/26; H. Schenck: Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) S. 319/32; G. Tammann und W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32) S. 75/80; E. Maurer und W. Bischof: Z. physik. Chem., Abt. A, 157 (1931) S. 285/309; Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. 1 (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1931) S. 109/97; Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32) S. 549/57; J. Iron Steel Inst. 125 (1932) I, S. 103/32; Met. Progr. 21 (1932) 3, S. 66/68; H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (Berlin: J. Springer 1932) Band I, S. 182/88 u. 246/50.

¹⁴⁾ P. Bardenheuer und W. Bottenberg: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 13 (1931) S. 149/59.

bei dieser Schmelzung tritt keine wesentliche Vergrößerung der Entkohlungsgeschwindigkeit ein. In allen drei Schmelzungen ist schon bei der ersten Probenahme ein beachtenswerter Siliziumgehalt im Bade vorhanden, der im weiteren Verlauf noch ansteigt. Recht verschieden sind die Mangan-gehalte im Bade am Beginn der Schmelzung. Zu beachten

In den Schlacken steigt der Kieselsäuregehalt von der ersten Probe bis zum Schluß langsam an. Der Mangan-oxydulgehalt, der am Beginn der Schmelzungen verhältnismäßig hoch ist, fällt hauptsächlich durch die Vermehrung der Schlackenmenge mit der Schmelzdauer ab. Der Eisen-oxydulgehalt nimmt in allen drei Schmelzungen zu. Der größte Teil des Eisens der Schlacke ist in Form von Eisenoxydul vorhanden, wie einige Bestimmungen des Eisenoxydulgehaltes im Vergleich mit dem aus dem Gesamteisen errechneten Eisenoxydulgehalt erkennen lassen. Die Phosphorsäure-, Schwefel-, Nickel- und Molybdängehalte in der Schlacke sind in allen Fällen sehr niedrig und bleiben ebenso wie der Chromgehalt unverändert.

Die Tonerdegehalte sind mit etwa 1% in allen Schlacken gleich.

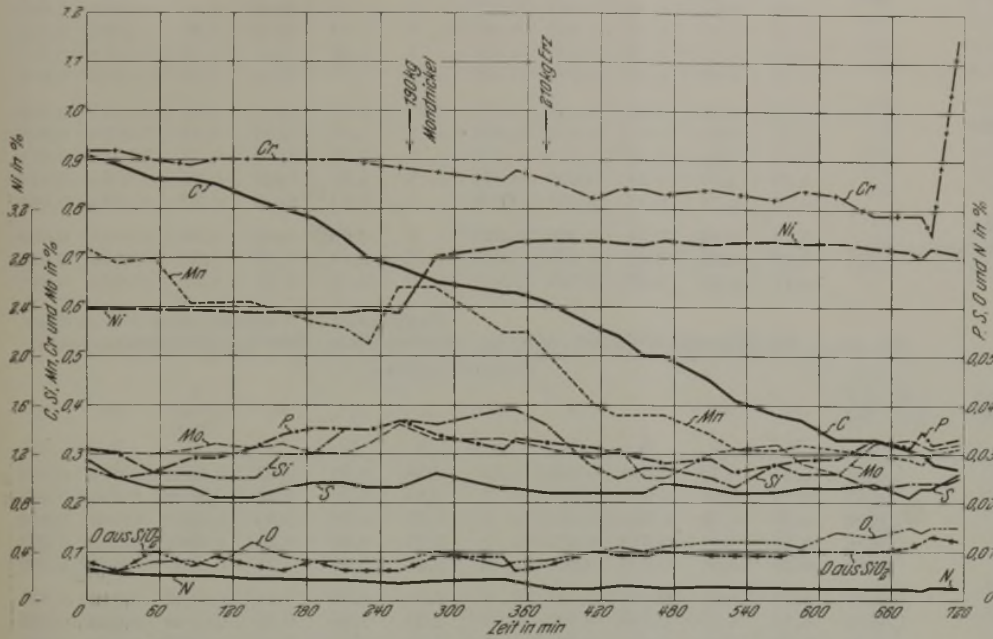


Abbildung 7. Konzentrationsänderung im Metallbad der sauren Schmelzung II.

ist dabei besonders, daß in Schmelzung I das Mangan am Beginn fast unverändert bleibt, während in Schmelzung III zunächst ein starker Abfall im Mangangehalt eintritt, wobei gleichzeitig auch der Siliziumgehalt fällt. Erst wenn der Mangangehalt konstant bleibt, tritt eine Siliziumanreicherung im Bade ein. Die Phosphor-, Schwefel-, Chrom-, Nickel- und Molybdängehalte bleiben, wenn keine Zusätze

Verlauf der Schmelzungen IV und V mit flüssigem Einsatz. (Zahlentafel 4 und 5, Abb. 9 und 10.)

Die Schmelzungen IV und V wurden im basischen Ofen vorgefrischt, in eine Stopfenpfanne abgestochen und dann in den sauren Ofen gegossen. Zwischen dem Abgießen aus

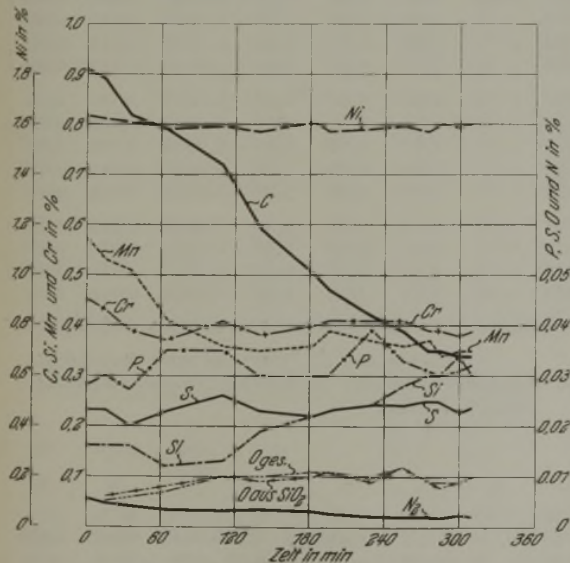


Abbildung 8. Konzentrationsänderung im Metallbad der sauren Schmelzung III.

erfolgen, fast unverändert. Auch der Sauerstoffgehalt ändert sich nur wenig; er ist in allen drei Fällen klein. Die Sauerstoffwerte, die nach dem HeiBextraktionsverfahren erhalten wurden, liegen, wie zu erwarten, etwas höher als die nach dem Chlor-Rückstandsverfahren ermittelten. Die Stickstoffgehalte fallen im Verlauf der drei Schmelzungen von etwa 0,005 auf 0,002 % ab.

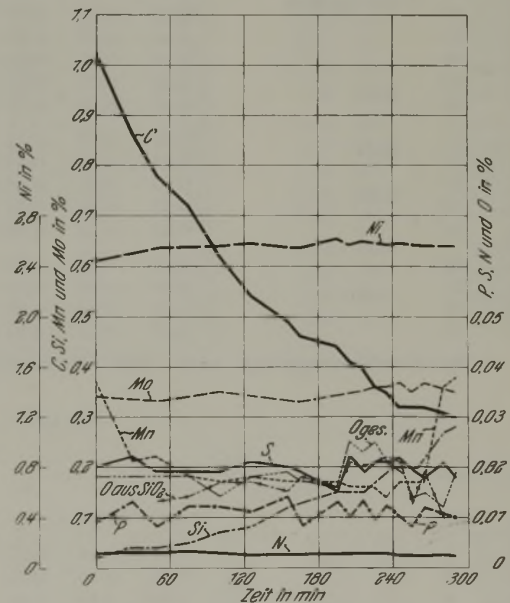


Abbildung 9. Konzentrationsänderung im Metallbad der sauren Schmelzung IV.

dem basischen Ofen und der ersten Probenahme aus dem sauren liegt ein Zeitraum von etwa 40 min. Zur besseren Uebersicht sind die Zusammensetzungen der letzten Proben aus dem basischen Ofen in den Zahlentafeln 4 und 5 mit angegeben.

Der Stahl enthält bei der ersten Probenahme 1,02 bzw. 1,29 % C. Die Entkohlungsgeschwindigkeit beträgt im

Zahlentafel 1. Verlauf und Versuchs-Einsatz: Schwedisches Roheisen: 2100 kg; Blockschrott: 26 200 kg;

Zeit min	Probe Nr.	Zuschläge	Stahlanalysen										
			C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	N (Wüst-Duhr) %	O %
0	1		0,75	0,11	0,28	0,024	0,017	0,04	2,45	Spur	0,30	0,0040	0,009
30	2		0,69	0,14	0,25	0,024	0,017	n. b.	2,43	Spur	0,30	0,0043	0,011
60	3		0,59	0,17	0,25	0,022	0,017	n. b.	2,44	Spur	0,30	0,0039	0,010
90	4	30 kg Ni	0,50	0,25	0,24	0,022	0,020	n. b.	2,59	Spur	0,29	0,0033	0,010
120	5		0,47	0,26	0,25	0,025	0,020	n. b.	2,57	Spur	0,30	0,0039	0,008
145	6		0,38	0,29	0,23	0,026	0,021	0,11	2,57	Spur	0,31	0,0037	0,008
180	7	30 kg FeMn	0,35	0,30	0,29	0,024	0,021	n. b.	2,57	Spur	0,32	0,0036	0,009
210	8		0,30	0,32	0,28	0,025	0,023	n. b.	2,63	Spur	0,33	0,0028	0,011
235	9	Kalk	0,29	0,31	0,28	0,026	0,021	n. b.	2,57	Spur	0,32	0,0035	0,012
250	10	Kalk	0,29	0,33	0,32	0,026	0,023	n. b.	2,64	Spur	0,32	0,0025	0,011
260	11	40 kg FeMn	0,29	0,33	0,38	0,026	0,022	n. b.	2,63	Spur	0,34	0,0023	0,009
275	12	20 kg SiMn, 520 kg FeCr	0,28	0,35	0,42	0,026	0,020	0,15	2,54	0,73	0,32	0,0026	0,010
295	13		0,27	0,35	0,38	0,028	0,017	n. b.	2,60	0,85	0,31	0,0023	0,011

Zahlentafel 2. Verlauf und Versuchs-Einsatz: Schwedisches Roheisen: 6000 kg; Panzerplatten: 7200 kg; Nickelstahlschrott:

Zeit min	Probe Nr.	Zuschläge	Stahlanalysen											
			C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	N (Wüst-Duhr) %	O ¹⁾ %	O ²⁾ %
0	1		0,91	0,27	0,72	0,031	0,029	0,01	2,38	0,92	0,31	0,0067	0,006	0,008
25	2		0,89	0,25	0,69	0,030	0,025	n. b.	2,38	0,92	0,30	0,0056	0,006	0,006
55	3		0,86	0,26	0,70	0,026	0,023	n. b.	2,37	0,90	0,30	0,0051	0,008	0,010
85	4		0,86	0,26	0,61	0,029	0,023	n. b.	2,37	0,89	0,31	0,0049	0,008	0,007
105	5		0,85	0,25	0,61	0,029	0,021	n. b.	2,36	0,90	0,32	0,0050	0,007	0,009
135	6		0,82	0,25	0,61	0,031	0,021	n. b.	2,35	0,90	0,31	0,0042	0,012	0,007
160	7		0,80	0,30	0,59	0,034	0,023	n. b.	2,35	0,90	0,32	0,0044	0,009	0,006
185	8		0,78	0,30	0,57	0,035	0,024	n. b.	2,35	0,90	0,30	0,0040	0,008	0,008
210	9		0,74	0,35	0,56	0,035	0,024	0,04	2,37	0,90	0,30	0,0041	0,008	0,006
230	10		0,70	0,35	0,55	0,035	0,023	n. b.	2,37	0,89	0,32	0,0039	0,008	0,006
255	11	190 kg Mondnickel	0,68	0,37	0,64	0,037	0,023	n. b.	2,35	n. b.	0,36	0,0034	0,008	0,006
285	12	Kalk	0,65	0,36	0,64	0,034	0,026	n. b.	2,81	n. b.	0,33	0,0040	0,010	0,009
340	13		0,63	0,39	0,55	0,031	0,023	n. b.	2,89	0,86	0,33	0,0043	0,007	0,009
350	14	Kalk	0,63	0,39	0,55	0,033	0,023	n. b.	2,93	0,88	0,33	0,0037	0,008	0,006
375	15		0,61	0,36	0,51	0,032	0,022	n. b.	2,94	0,86	0,31	0,0027	0,008	0,007
415	16	210 kg Erz	0,56	0,27	0,40	0,031	0,022	n. b.	2,94	0,82	0,29	0,0027	n. b.	0,010
435	17		0,54	0,25	0,38	0,030	0,022	0,08	2,91	0,84	0,31	0,0031	0,011	0,009
455	18		0,50	0,27	0,38	0,029	0,022	n. b.	2,91	0,84	0,25	0,0029	0,010	0,009
472	19		0,50	0,27	0,38	0,028	0,024	n. b.	2,94	0,83	0,25	0,0025	0,011	0,010
510	20	Kalk	0,45	0,25	0,34	0,029	0,023	n. b.	2,91	0,84	0,30	0,0029	0,012	0,009
530	21		0,41	0,23	0,31	0,026	0,022	n. b.	2,93	0,82	0,31	0,0027	n. b.	n. b.
565	22	Kalk	0,38	0,28	0,31	0,028	0,022	n. b.	2,94	0,82	0,32	0,0026	0,012	0,009
585	23		0,37	0,26	0,32	0,029	0,023	n. b.	2,92	0,84	0,28	0,0024	0,011	0,010
615	24	Kalk	0,33	0,26	0,31	0,029	0,023	n. b.	2,93	0,83	0,26	0,0023	0,014	0,010
645	25		0,33	0,23	0,30	0,033	0,024	n. b.	2,89	0,79	0,32	0,0023	0,013	0,010
675	26		0,31	0,24	0,29	0,032	0,021	0,07	2,86	0,79	0,33	0,0023	0,015	0,011
685	27		0,30	0,24	0,28	0,035	0,023	n. b.	2,81	0,79	0,32	0,0022	0,014	0,012
693	28		0,28	0,24	0,30	0,032	0,023	n. b.	2,89	0,75	0,31	0,0027	0,015	0,013
715	29		0,27	0,25	0,31	0,033	0,026	n. b.	2,82	1,15	0,32	0,0023	0,015	n. b.

1) Sauerstoffbestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren. — 2) Sauerstoffbestimmung nach dem Chlor-

Zahlentafel 3. Verlauf und Versuchs-Einsatz: Schwedisches Roheisen: 5000 kg; Nickelstahlschrott: 25 200 kg;

Zeit min	Probe Nr.	Zuschläge	Stahlanalysen											
			C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	N (Wüst-Duhr) %	O ¹⁾ %	O ²⁾ %
0	1		0,91	0,16	0,57	0,028	0,023	0,10	1,63	0,45	0,09	0,0056	n. b.	n. b.
15	2		0,89	0,16	0,53	0,030	0,023	n. b.	1,62	0,43	n. b.	0,0048	0,005	0,006
35	3		0,82	0,16	0,51	0,027	0,020	n. b.	1,61	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
65	4		0,79	0,12	0,41	0,035	0,023	n. b.	1,58	0,37	n. b.	0,0035	0,007	0,008
110	5		0,72	0,13	0,36	0,035	0,026	n. b.	1,59	0,41	n. b.	0,0034	0,010	0,010
140	6		0,59	0,19	0,35	0,030	0,023	n. b.	1,57	0,38	n. b.	0,0035	0,010	0,009
183	7	Kalk	0,50	0,22	0,36	0,030	0,022	0,11	1,61	0,40	0,09	0,0032	0,011	0,010
195	8		0,47	0,23	0,39	0,030	0,023	n. b.	1,57	0,41	n. b.	0,0029	0,011	0,012
230	9		0,42	0,24	0,37	0,039	0,024	n. b.	1,58	0,41	n. b.	0,0022	0,010	0,009
255	10		0,39	0,28	0,36	0,033	0,024	n. b.	1,59	0,41	n. b.	0,0024	0,012	0,012
275	11		0,35	0,30	0,37	0,031	0,025	0,09	1,57	0,39	0,08	0,0022	0,009	0,009
285	12		0,35	0,30	0,34	0,030	0,025	n. b.	1,60	0,39	n. b.	0,0020	0,009	0,008
300	13		0,34	0,31	0,35	0,034	0,023	n. b.	1,59	0,38	n. b.	0,0027	0,009	0,009
310	14		0,34	0,32	0,35	0,030	0,024	0,10	1,61	0,39	0,12	0,0024	0,010	0,010

1) Sauerstoffbestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren. —

ergebnisse der sauren Schmelzung I.

Mondnickel: 700 kg; Silikomangan: 200 kg; Molybdän: 80 kg.

Schlackenanalysen												$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot [Fe]}{(FeO) \cdot [Mn]}$	$K_{Si} = \frac{(SiO_2) \cdot [Fe]^2}{(FeO)^2 \cdot [Si]}$	$L = \frac{[O] \cdot 100}{(FeO)}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	FeO ges.	FeO best.	Cr ₂ O ₃	Mo	S	P ₂ O ₅	NiO	%			
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
52,6	0,92	1,4	22,2	20,5	19,8	0,41	0,0	0,04	n. b.	0,0	387	1,14 · 10 ⁴	0,044	
53,4	n. b.	1,2	21,6	22,2	n. b.	0,43	n. b.	n. b.	0,077	n. b.	389	0,77 · 10 ⁴	0,050	
53,4	n. b.	0,95	20,1	23,0	n. b.	0,43	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	350	0,59 · 10 ⁴	0,043	
53,4	n. b.	0,89	19,1	24,2	n. b.	0,45	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	329	0,38 · 10 ⁴	0,041	
53,5	0,83	0,89	18,7	25,0	n. b.	0,43	n. b.	n. b.	0,026	n. b.	299	0,33 · 10 ⁴	0,032	
53,6	n. b.	0,72	18,4	25,5	24,4	0,41	0,0	n. b.	n. b.	0,0	314	0,28 · 10 ⁴	0,031	
55,4	n. b.	0,45	17,3	24,8	24,8	0,43	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	240	0,30 · 10 ⁴	0,036	
55,9	n. b.	0,45	16,4	25,3	n. b.	0,41	n. b.	0,04	n. b.	n. b.	231	0,27 · 10 ⁴	0,043	
55,6	1,4	1,2	15,3	24,5	24,5	0,41	n. b.	n. b.	0,026	n. b.	223	0,30 · 10 ⁴	0,049	
55,6	1,3	3,0	15,1	23,7	n. b.	0,41	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	199	0,30 · 10 ⁴	0,046	
56,6	1,3	2,6	15,3	22,8	n. b.	0,41	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	177	0,33 · 10 ⁴	0,039	
56,8	1,2	2,6	15,5	23,1	21,8	0,40	0,0	0,04	n. b.	0,0	160	0,30 · 10 ⁴	0,043	
56,6	0,97	2,5	15,2	22,8	n. b.	0,60	n. b.	0,04	0,032	n. b.	175	0,31 · 10 ⁴	0,048	

ergebnisse der sauren Schmelzung II.

17 800 kg; Molybdän: 90 kg; Ferromangan: 120 kg; Silikomangan: 200 kg.

Schlackenanalysen												$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot [Fe]}{(FeO) \cdot [Mn]}$	$K_{Si} = \frac{(SiO_2) \cdot [Fe]^2}{(FeO)^2 \cdot [Mn]}$	$L = \frac{[O] \cdot 100}{(FeO)}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	FeO ges.	FeO best.	Cr ₂ O ₃	Mo	S	P ₂ O ₅	NiO	%			
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
47,2	0,91	0,45	39,8	5,7	5,7	1,1	0,0	n. b.	0,064	0,0	970	5,38 · 10 ⁴	0,105	
47,6	n. b.	0,56	39,7	5,6	n. b.	2,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1030	6,07 · 10 ⁴	0,107	
47,7	n. b.	0,56	39,1	6,5	n. b.	4,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	860	4,35 · 10 ⁴	0,123	
48,6	n. b.	0,56	37,1	6,7	n. b.	2,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	908	4,17 · 10 ⁴	0,120	
50,1	n. b.	0,56	37,0	6,9	n. b.	2,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	880	4,22 · 10 ⁴	0,101	
51,1	n. b.	0,56	35,0	7,3	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	785	3,84 · 10 ⁴	0,164	
51,6	n. b.	0,78	34,3	7,5	n. b.	2,6	n. b.	0,08	0,077	n. b.	775	2,55 · 10 ⁴	0,120	
52,6	n. b.	0,56	33,4	8,1	n. b.	3,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	654	2,67 · 10 ⁴	0,099	
53,5	0,89	0,89	31,7	7,8	7,2	2,5	0,0	n. b.	n. b.	0,0	720	2,47 · 10 ⁴	0,102	
54,2	n. b.	0,56	30,9	8,6	n. b.	2,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	654	2,09 · 10 ⁴	0,093	
56,2	n. b.	0,67	30,4	8,4	n. b.	2,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	566	2,15 · 10 ⁴	0,095	
54,1	n. b.	0,76	30,3	10,0	n. b.	2,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	473	1,50 · 10 ⁴	0,100	
54,7	n. b.	1,1	27,3	12,5	n. b.	2,6	n. b.	0,03	0,083	n. b.	397	0,90 · 10 ⁴	0,056	
55,3	n. b.	1,1	26,4	12,0	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	385	0,98 · 10 ⁴	0,067	
53,2	n. b.	4,4	26,2	8,8	n. b.	3,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	584	1,91 · 10 ⁴	0,091	
54,3	n. b.	3,8	25,9	9,5	n. b.	3,4	n. b.	0,04	0,053	n. b.	552	2,23 · 10 ⁴	0,189	
55,5	0,95	3,4	25,0	9,7	n. b.	2,8	0,0	n. b.	n. b.	0,0	678	2,36 · 10 ⁴	0,113	
56,1	n. b.	3,4	24,6	9,7	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	667	3,21 · 10 ⁴	0,103	
56,0	n. b.	3,4	24,2	10,6	10,6	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	600	1,85 · 10 ⁴	0,103	
55,0	n. b.	3,9	23,4	10,7	n. b.	3,1	0,0	n. b.	n. b.	n. b.	643	1,92 · 10 ⁴	0,112	
57,2	n. b.	3,9	22,5	10,9	10,9	3,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	666	2,09 · 10 ⁴	n. b.	
55,0	n. b.	5,0	21,8	10,7	n. b.	3,0	n. b.	0,05	0,052	n. b.	657	1,72 · 10 ⁴	0,112	
57,0	n. b.	4,1	21,6	9,3	n. b.	3,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	726	2,53 · 10 ⁴	0,118	
58,7	n. b.	4,4	21,2	10,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	651	2,05 · 10 ⁴	0,133	
57,2	n. b.	5,4	20,2	9,5	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	709	2,46 · 10 ⁴	0,137	
57,7	0,99	5,4	21,0	9,6	8,9	2,9	0,0	n. b.	n. b.	0,0	754	2,61 · 10 ⁴	0,156	
57,5	n. b.	5,3	20,8	9,9	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	750	2,45 · 10 ⁴	0,141	
57,5	n. b.	5,3	20,6	10,0	n. b.	2,8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	687	2,40 · 10 ⁴	0,150	
59,4	n. b.	5,0	20,4	9,8	9,1	3,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	672	2,48 · 10 ⁴	0,153	

Rückstandsverfahren, Sauerstoffwert aus der gefundenen Kieselsäure errechnet.

ergebnisse der sauren Schmelzung III.

Silikomangan: 200 kg; Ferromangan: 200 kg.

Schlackenanalysen												$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot [Fe]}{(FeO) \cdot [Mn]}$	$K_{Si} = \frac{(SiO_2) \cdot [Fe]^2}{(FeO)^2 \cdot [Si]}$	$L = \frac{[O] \cdot 100}{(FeO)}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO ges.	FeO best.	Cr ₂ O ₃	Mo	S	P ₂ O ₅	NiO			
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
52,4	0,94	0,8	Spur	31,8	9,5	n. b.	1,34	0,0	0,02	0,12	0,0	587	3,63 · 10 ⁴	n. b.
49,8	0,95	0,6	Spur	36,5	7,8	n. b.	1,34	n. b.	n. b.	n. b.	0,0	883	5,11 · 10 ⁴	0,064
50,1	0,90	0,8	Spur	34,7	8,2	n. b.	1,47	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	830	4,65 · 10 ⁴	n. b.
51,7	0,90	0,6	Spur	32,6	10,0	n. b.	1,59	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	795	4,31 · 10 ⁴	0,070
53,4	0,98	0,7	Spur	30,2	10,6	n. b.	1,63	n. b.	0,02	0,09	n. b.	791	3,66 · 10 ⁴	0,094
54,6	n. b.	0,6	Spur	21,3	9,9	n. b.	1,10	n. b.	n. b.	n. b.	0,0	615	2,93 · 10 ⁴	0,101
56,9	0,84	3,0	Spur	24,4	11,1	10,4	1,55	0,0	n. b.	n. b.	n. b.	610	2,10 · 10 ⁴	0,099
56,0	0,85	5,5	Spur	23,9	10,4	n. b.	1,34	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	676	2,25 · 10 ⁴	0,106
57,1	1,02	3,8	Spur	23,1	11,3	11,3	1,42	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	552	1,86 · 10 ⁴	0,089
57,0	1,04	4,0	Spur	22,5	11,2	n. b.	1,47	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	558	1,62 · 10 ⁴	0,107
57,6	1,09	4,1	Spur	22,2	11,1	n. b.	1,47	0,0	0,03	0,08	0,0	540	1,56 · 10 ⁴	0,081
57,4	0,95	3,6	Spur	22,0	11,7	n. b.	1,38	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	553	1,40 · 10 ⁴	0,077
57,3	1,02	3,8	Spur	22,2	11,6	n. b.	1,51	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	546	1,37 · 10 ⁴	0,078
58,4	1,02	3,5	Spur	22,0	11,5	10,7	1,47	0,0	0,02	0,09	0,0	546	1,38 · 10 ⁴	0,087

Rückstandsverfahren, Sauerstoffwert aus der gefundenen Kieselsäure errechnet.

Zahlentafel 4. Verlauf und Versuchs-

Einsatz: Vorgefrischte Schmelzung aus dem basischen Ofen. Letzte Probe aus dem basischen Ofen (50 min vor Probe Nr. 1):
100 kg Ferro-

Zeit min	Probe Nr.	Zuschläge	Stahlanalysen											
			C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	N (Wüst- Dühr) %	O ¹⁾ %	O ²⁾ %
0	1	32 kg Mondnickel	1,02	0,02	0,37	0,009	0,020	n. b.	2,44	0,0	0,34	0,0028	0,018	n. b.
30	2		0,86	0,04	0,21	0,013	0,022	n. b.	2,50	0,0	n. b.	0,0030	n. b.	n. b.
50	3		0,78	0,04	0,22	0,008	0,019	n. b.	2,54	0,0	0,33	0,0027	0,018	0,013
75	4		0,72	0,05	0,18	0,012	0,019	n. b.	2,55	0,0	n. b.	0,0031	0,018	0,014
100	5		0,62	0,07	0,17	0,012	0,019	n. b.	2,56	0,0	n. b.	n. b.	0,014	0,017
125	6		0,55	0,08	0,18	0,011	0,021	n. b.	2,58	0,0	0,35	0,0025	0,018	0,017
155	7		0,49	0,12	0,17	0,014	0,020	n. b.	2,57	0,0	n. b.	0,0023	0,019	0,015
165	8		0,46	0,13	0,17	0,008	0,019	n. b.	2,57	0,0	0,33	0,0027	0,017	0,018
195	9		0,44	0,15	0,17	0,013	0,015	n. b.	2,62	0,0	n. b.	0,0028	0,016	0,016
205	10		0,41	0,15	0,16	0,010	0,022	n. b.	2,58	0,0	0,35	0,0027	0,025	0,021
215	11	0,40	0,15	0,16	0,013	0,019	n. b.	2,60	0,0	0,35	0,0029	0,023	0,020	
225	12	0,36	0,17	0,16	0,009	0,021	n. b.	2,59	0,0	n. b.	0,0028	0,025	0,021	
235	13	0,35	0,19	0,14	0,012	0,021	n. b.	2,57	0,0	0,36	0,0026	0,021	0,022	
245	14	0,32	0,21	0,17	0,010	0,022	n. b.	2,59	0,0	0,37	0,0024	0,019	0,021	
255	15	0,32	0,23	0,17	0,008	0,020	n. b.	2,58	0,0	0,35	0,0027	0,014	0,013	
265	16	70 kg SiMn 500 kg FeCr	0,32	0,22	0,17	0,012	0,018	n. b.	2,57	n. b.	0,37	0,0026	0,015	0,019
280	17		0,31	0,27	0,36	0,011	0,021	n. b.	2,57	0,43	0,36	0,0029	0,012	0,010
290	18		0,30	0,28	0,38	0,010	0,018	n. b.	2,57	0,80	0,35	0,0026	0,019	n. b.

1) Sauerstoffbestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren. — 2) Sauerstoffbestimmung nach dem Chlor-

Zahlentafel 5. Verlauf und Versuchs-

Einsatz: Vorgefrischte Schmelzung aus dem basischen Ofen. Letzte Probe aus dem basischen Ofen (50 min vor Probe Nr. 1):

Zeit min	Probe Nr.	Zuschläge	Stahlanalysen										
			C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Cr %	Mo %	N (Wüst- Dühr) %	O %	
0	1	Sand	1,29	0,02	0,30	0,012	0,023	0,19	0,06	0,0	0,0031	0,006	
20	2		1,22	0,04	0,18	0,014	0,015	0,18	n. b.	0,0	0,0033	0,011	
35	3		1,15	0,04	0,15	0,015	0,015	0,20	n. b.	n. b.	0,0039	0,018	
60	4		1,05	0,09	0,15	0,016	0,015	0,20	n. b.	n. b.	0,0037	0,010	
70	5		0,99	0,12	0,17	0,013	0,017	0,18	n. b.	n. b.	0,0040	0,011	
80	6	Kalk	0,98	0,14	0,18	0,015	0,016	0,18	n. b.	n. b.	0,0040	0,010	
90	7		0,93	0,16	0,18	0,015	0,018	0,19	n. b.	n. b.	0,0049	0,007	
100	8		0,91	0,16	0,18	0,012	0,021	0,19	n. b.	n. b.	0,0047	0,009	
110	9		0,86	0,20	0,21	0,014	0,017	0,20	n. b.	n. b.	0,0048	0,006	
125	10		0,84	0,22	0,20	0,015	0,019	0,20	n. b.	0,0	0,0046	0,007	
140	11		0,80	0,22	0,20	0,013	0,019	0,20	n. b.	n. b.	0,0047	0,008	
150	12		0,78	0,24	0,21	0,015	0,019	0,20	n. b.	n. b.	0,0054	0,006	
160	13		0,76	0,30	0,20	0,012	0,019	0,20	n. b.	n. b.	0,0052	0,010	
165	14		0,75	0,30	0,20	0,015	0,019	0,20	0,03	0,0	n. b.	0,007	

Mittel etwa 0,15 und 0,20 % C/h. Im Gegensatz zu den Schmelzungen mit festem Einsatz ist bei den flüssig eingesetzten bei der ersten Probenahme nur sehr wenig Silizium im Bade vorhanden, dessen Gehalt erst im weiteren Verlauf der Schmelzung ansteigt. Der verhältnismäßig hohe Mangangehalt fällt im Anfang stark ab und ändert sich dann kaum noch. Für die anderen Begleitelemente gilt das gleiche wie bei den Schmelzungen mit festem Einsatz, sie ändern sich während des Verlaufs wenig. Eine Ausnahme macht nur der Stickstoffgehalt in Schmelzung V, der im Verlauf der Schmelzung größer wird; dabei muß berücksichtigt werden, daß der Stickstoffgehalt mit 0,003 % am Beginn dieser Schmelzung außerordentlich gering ist.

In den Schlacken der beiden Schmelzungen nimmt mit zunehmender Schmelzungsdauer der Kieselsäuregehalt zu. Der Eisenoxydulgehalt nimmt in Schmelzung V ab, dagegen in Schmelzung IV zu. Auch hier ist das Eisen zum weitaus größten Teil als Eisenoxydul in der Schlacke vorhanden. Der Manganoxydulgehalt nimmt ab. Die anderen Bestandteile der Schlacke erfahren nur geringe Änderungen.

Die Verteilung des Mangans und Siliziums zwischen Bad und Schlacke.

Im folgenden soll versucht werden, aus den kurz mitgeteilten Versuchsergebnissen über den Konzentrationsverlauf der fünf Schmelzungen die Ursachen zu erkennen, die den geschilderten Verlauf bestimmen. Da die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktionen zwischen kohlenstofffreiem flüssigem Eisen und an Kieselsäure gesättigten Eisen-Manganoxydul-Silikaten von F. Körber und W. Oelsen¹⁶⁾ einwandfrei festgelegt worden sind, wurde zunächst geprüft, ob in dem vorliegenden Fall sich die Gleichgewichte zwischen Bad und Schlacke in der gleichen Weise einstellen wie im reinen System. In Abb. 11 sind die aus den Manganoxydul- und Eisenoxydulgehalten der Schlacke berechneten Mangangehalte eingezeichnet, die im Falle des Gleichgewichts bei Temperaturen von 1550, 1600 und 1650° im Bad der Schmelzung V vorhanden sein müßten. Ein Vergleich dieser Werte mit den gefundenen Mangan-

¹⁶⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 15 (1933) S. 271/309.

ergebnisse der sauren Schmelzung IV.

1,09 % C, Spur Si, 0,76 % Mn, 0,41 % P, 0,017 % S, 2,46 % Ni, 0,35 % Mo. Nach Abstich 70 kg Ferromangan und silizium zugegeben.

Schlackenanalysen												$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot [Fe]}{(FeO) \cdot [Mn]}$	$K_{Si} = \frac{(SiO_2) \cdot [Fe]^2}{(FeO)^2 \cdot [Si]}$	$L = \frac{[O] \cdot 100}{(FeO)}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO ges.	FeO best.	Cr ₂ O ₃	Mo	S	P ₂ O ₅	NiO			
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
42,3	3,3	6,3	1,4	27,7	18,3	n. b.	n. b.	n. b.	0,04	0,019	0,0	410	6,34 · 10 ⁴	0,098
46,6	2,5	3,9	0,9	29,9	14,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	995	5,70 · 10 ⁴	n. b.
48,8	2,1	3,5	0,8	28,6	14,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	910	5,97 · 10 ⁴	0,126
52,1	1,9	2,8	0,7	26,0	14,3	14,1	n. b.	n. b.	0,03	0,013	0,0	1010	5,10 · 10 ⁴	0,126
53,6	2,1	2,7	0,7	23,9	15,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	884	3,06 · 10 ⁴	0,088
55,9	1,8	2,6	0,6	21,9	16,9	17,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	720	2,45 · 10 ⁴	0,107
55,4	1,7	2,0	0,5	20,3	20,8	n. b.	n. b.	n. b.	0,04	0,019	0,0	575	1,07 · 10 ⁴	0,091
54,2	1,9	2,1	0,5	19,2	21,7	21,7	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	520	0,89 · 10 ⁴	0,078
53,6	1,7	2,0	0,5	18,5	22,7	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,0	480	0,69 · 10 ⁴	0,071
53,9	1,7	2,0	0,5	17,8	23,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	477	0,66 · 10 ⁴	0,107
53,6	1,4	2,1	0,6	18,1	22,7	n. b.	n. b.	n. b.	0,04	0,019	n. b.	498	0,69 · 10 ⁴	0,127
53,7	n. b.	1,9	0,5	17,2	22,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	469	0,60 · 10 ⁴	0,109
53,8	1,5	1,9	0,5	17,1	23,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	529	0,53 · 10 ⁴	0,091
53,5	1,7	1,9	0,4	17,0	23,5	23,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	425	0,46 · 10 ⁴	0,081
53,2	1,5	1,9	0,5	16,8	23,3	n. b.	n. b.	n. b.	0,04	0,025	0,0	424	0,43 · 10 ⁴	0,060
55,6	1,9	1,8	0,6	16,8	23,5	n. b.	n. b.	n. b.	0,04	0,025	n. b.	420	0,46 · 10 ⁴	0,064
55,3	1,5	1,7	0,5	16,7	23,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	207	0,41 · 10 ⁴	0,054
56,2	2,0	1,9	0,7	16,6	23,3	21,2	n. b.	n. b.	0,04	0,025	0,0	196	0,40 · 10 ⁴	0,085

Rückstandsverfahren, Sauerstoffwert aus der gefundenen Kieselsäure errechnet.

ergebnisse der sauren Schmelzung V.

1,34 % C, Spur Si, 0,50 % Mn, 0,015 % P, 0,014 % S. Nach Abstich 50 kg Ferromangan zugegeben.

Schlackenanalysen												$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot [Fe]}{(FeO) \cdot [Mn]}$	$K_{Si} = \frac{(SiO_2) \cdot [Fe]^2}{(FeO)^2 \cdot [Si]}$	$L = \frac{[O] \cdot 100}{(FeO)}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO ges.	FeO best.	Cr ₂ O ₃	Mo	S	P ₂ O ₅	NiO			
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
47,6	2,9	2,9	0,3	20,9	28,2	27,0	0,50	0,0	0,02	0,025	0,0	247	3,00 · 10 ⁴	0,021
47,2	1,1	1,2	0,06	23,6	26,4	26,3	n. b.	n. b.	0,01	0,013	n. b.	497	1,69 · 10 ⁴	0,042
51,3	1,8	1,1	0,1	27,6	18,3	17,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1005	3,83 · 10 ⁴	0,098
52,2	1,6	1,1	0,1	25,4	18,9	18,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	895	1,62 · 10 ⁴	0,053
52,8	2,0	1,0	0,1	22,7	22,1	22,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	604	0,90 · 10 ⁴	0,050
52,1	2,3	1,1	0,2	22,3	22,1	22,2	n. b.	n. b.	0,038	n. b.	n. b.	561	0,76 · 10 ⁴	0,045
53,4	2,1	1,2	0,1	21,0	22,4	22,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	524	0,67 · 10 ⁴	0,031
53,7	1,7	5,5	0,1	21,0	18,7	18,9	n. b.	0,01	0,038	n. b.	n. b.	624	0,96 · 10 ⁴	0,048
54,7	1,9	3,8	0,07	20,3	19,9	19,8	n. b.	0,0	0,01	0,038	n. b.	486	0,69 · 10 ⁴	0,030
54,2	2,3	4,6	0,08	18,7	20,4	20,6	n. b.	n. b.	0,038	n. b.	n. b.	457	0,59 · 10 ⁴	0,034
53,9	2,2	5,5	0,1	18,4	20,0	19,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	460	0,61 · 10 ⁴	0,040
56,6	1,7	5,3	0,2	17,4	19,4	19,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	427	0,63 · 10 ⁴	0,031
57,3	2,4	4,9	0,3	17,1	19,2	19,2	n. b.	n. b.	0,038	n. b.	n. b.	445	0,52 · 10 ⁴	0,052
60,6	1,8	4,7	0,2	16,1	17,9	17,2	6,29	0,0	0,02	0,025	n. b.	450	0,63 · 10 ⁴	0,039

gehalten zeigt, daß die gefundenen und berechneten Werte sich am Beginn der Schmelzung einander nähern, aber im weiteren Verlauf sich wieder voneinander entfernen. Das Bad enthält zum Schluß etwa doppelt soviel Mangan, als dem Gleichgewicht, wie es im reinen System gefunden wurde, entspricht. Dieser Unterschied kann nicht durch die Temperatur bedingt sein; dafür sind die gefundenen Mangangehalte viel zu hoch.

Ganz ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Siliziumverteilung zwischen Bad und Schlacke untersucht. Auch hierbei stellt man fest, daß der Siliziumgehalt des Bades, besonders gegen Schluß der Schmelzungen, viel höher liegt, als nach dem Gleichgewicht im reinen System zu erwarten wäre.

Wie weit sich die Konzentrationen im Bade von den Gleichgewichtsbedingungen entfernen, geht sehr eindeutig aus der von Körber und Oelsen benutzten Darstellung für die Aenderung der Manganverteilung zwischen Bad und Schlacke hervor. Diese konnten nachweisen, daß im reinen System für jede Konzentrationsgröße (Sauerstoff, Silizium,

Mangan, Manganoxydul und Eisenoxydul) bei gleichbleibender Temperatur im Falle des Gleichgewichtes alle übrigen bestimmt sind. In Abb. 12 sind die bei 1650° einander entsprechenden Silizium- und Mangangehalte (Silizium-Isotherme) sowie die in den Schmelzungen gefundenen Siliziumgehalte in Abhängigkeit vom Mangangehalt des Bades angegeben. Die Pfeilrichtung zeigt an, wie sich die Silizium- und Mangangehalte mit zunehmender Schmelzungsdauer ändern. In der ersten Zeit der Schmelzung tritt eine Verschiebung der Gehalte in der Weise ein, daß eine Annäherung an die eingezeichnete Silizium-Isotherme erfolgt. Ist diese erreicht, dann steigt der Siliziumgehalt weiter an, ohne daß sich der Mangangehalt noch wesentlich ändert. Die Mangan- und Siliziumgehalte verschieben sich demnach im Bade in der Weise, daß sie zunächst den im reinen System bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen zustreben, sich dann aber im weiteren Verlauf der Schmelzung immer mehr von diesem Gleichgewicht entfernen.

Durch Laboratoriumsversuche konnte festgestellt werden, daß Bad und Schlacke bei den untersuchten Schmelzungen

nicht miteinander im Gleichgewicht stehen. Zusammengehörige Stahl- und Schlackenproben aus diesen Schmelzungen wurden 20 bis 30 min in Sandtiegel auf Temperaturen von 1630 bis 1670° erhitzt, wobei durch Rühren dafür gesorgt wurde, daß Bad und Schlacke gut miteinander reagieren können. Unter diesen Umständen stellt sich das Gleichgewicht zwischen Bad und Schlacke annähernd ein, wie Abb. 13 erkennen läßt, in der die Siliziumgehalte in Abhängigkeit vom Mangan-gehalt vor und nach dem Schmelzen im Sandtiegel angegeben sind. Ein Abbrand von Kohlenstoff trat bei diesen Versuchen kaum ein. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Bad und Schlacke erfolgte jedoch nur, wenn stark gerührt wurde. War das nicht der Fall, dann änderte sich in vielen Fällen die Zusammensetzung des Bades und der Schlacke bei sonst gleichen Versuchsbedingungen während der Schmelzungen im Sandtiegel überhaupt nicht.

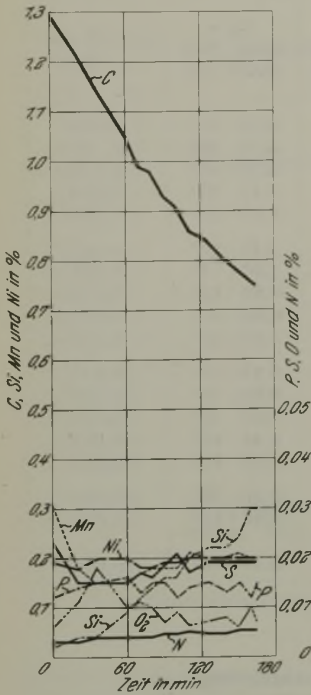


Abbildung 10. Konzentrationsänderung im Metallbad der sauren Schmelzung V.

Der Einfluß des Kohlenstoffs auf die Reaktionen zwischen Bad und Schlacke.

Der Unterschied im Verhalten von Metall und Schlacke im Ofen und beim Wiederaufschmelzen im Laboratoriumsofen besteht hauptsächlich darin, daß im Siemens-Martin-

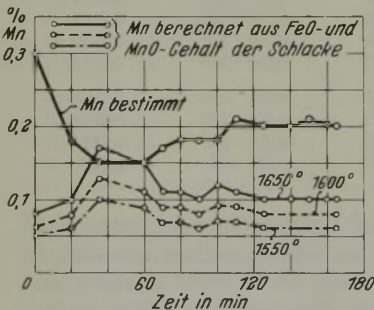


Abbildung 11. Vergleich der in Schmelzung V berechneten und bestimmten Mangangehalte des Bades.

W. Oelsen¹⁶) in ihrer Untersuchung über die Wirkung des Kohlenstoffs auf die Reaktionen der Stahlerzeugungsverfahren mit saurer Schlacke gemacht; sie stellten fest, daß das Gleichgewicht zwischen Eisen, Mangan und Silizium und ihren Oxyden in der Schlacke nur erreicht wird, wenn der Kohlenstoff nicht oder nur langsam reagiert. Erfolgt die Kohlenstoffreaktion lebhaft, dann ist diese in erster Linie bestimmend für den Ablauf der Schmelzung. Das unterschiedliche Verhalten des Kohlenstoffs ist bedingt durch die Eigenart der Kohlenstoffreaktion, bei der sich ein gasförmiges Reaktionsprodukt bildet. Ihr Ablauf ist dadurch

nicht nur von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Temperatur, sondern auch in starkem Maße von äußeren Bedingungen, insbesondere für die Bildung der Kohlenoxydblase, abhängig.

Die Ergebnisse der Umschmelzversuche von zusammengehörigen Stahl- und Schlackenproben im Tammann-Ofen weisen auf den starken Einfluß der Kohlenstoffreaktion auf die Konzentrationsänderungen in Bad und Schlacke hin. Dieser ist auch durch den Vergleich des Kohlenstoffabbrandes mit der Siliziumreduktion in das Bad zu erkennen. In Abb. 14 sind die Siliziumgehalte der Schmelzungen I, III, IV und V in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt eingetragen. Die Pfeilrichtung deutet die zeitliche Reihenfolge der Proben an. Die dünn eingezeichneten parallel verlaufenden Geraden geben an, welche Neigung die Kurven haben müssen, wenn der gesamte Kohlenstoff nur durch Kieselsäure oxydiert wird. Mit steigender Schmelzungsdauer wird der Anteil des Kohlenstoffabbrandes, der durch die Reduktion der Kieselsäure bedingt ist, immer größer. Er beträgt z. B. bei Schmelzung V während der letzten 40 min 77% vom Gesamtkohlenstoffabbrand. Wie weit die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs den Sauerstoffgehalt des Bades herabdrückt, ist aus Abb. 15 zu ersehen. In der Kurve 1 sind die Sauerstoffgehalte, die mit verschiedenen Siliziumgehalten bei 1650° nach Körber und Oelsen im Gleichgewicht sind, und in Kurve 2 die Gleichgewichtswerte von Kohlenstoff und Sauerstoff nach H. C. Vacher und E. H. Hamilton¹⁷) bei 1620° angegeben. Außerdem sind in der Abbildung die Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit vom Kohlenstoff- (Kurve 3) und vom Siliziumgehalt (Kurve 4) der Schmelzung V eingetragen. Die gefundenen Werte sind demnach bedeutend tiefer, als dem Siliziumgleichgewicht, aber etwas höher, als dem Kohlenstoffgleichgewicht entspricht. Nach dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke wäre ein viel höherer Sauerstoffgehalt zu erwarten. In Abb. 16 sind die aus dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke für Temperaturen von 1550, 1600 und 1650° berechneten und die ermittelten Sauerstoffgehalte eingezeichnet. Der bestimmte Sauerstoffgehalt nähert sich zu Beginn der Schmelzung zunächst den berechneten Werten; im weiteren Verlauf entfernt er sich aber wieder von diesen.

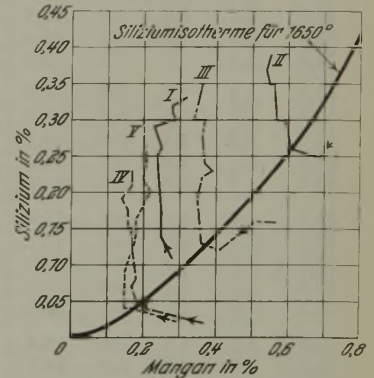


Abbildung 12. Siliziumgehalte in Abhängigkeit vom Mangangehalt der sauren Schmelzungen I bis V.

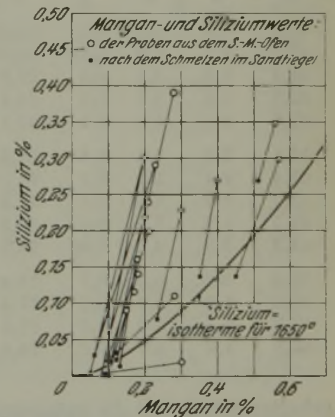


Abbildung 13. Änderung der Silizium- und Mangangehalte der Stahlproben beim Schmelzen zusammengehöriger Stahl- und Schlackenproben aus dem sauren Siemens-Martin-Ofen im Sandtiegel.

¹⁶) Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 17 (1935) S. 39/61.

¹⁷) Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 95 (1931) S. 124/40; vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1033/34.

Dies ist der gleiche Verlauf, wie er für das Mangan festgestellt wurde.

Der Sauerstoffgehalt des Bades wird demnach in erster Linie durch die Reaktion des Kohlenstoffs bestimmt. Die Schnelligkeit, mit der diese Reaktion erfolgen kann, geht aus den Ergebnissen der Untersuchungen über den metallurgischen Verlauf des Thomasverfahrens¹⁸⁾ hervor. Durch die schnell verlaufende Kohlenstoffreaktion wird der Sauerstoffgehalt des Bades während des Kochens dauernd viel

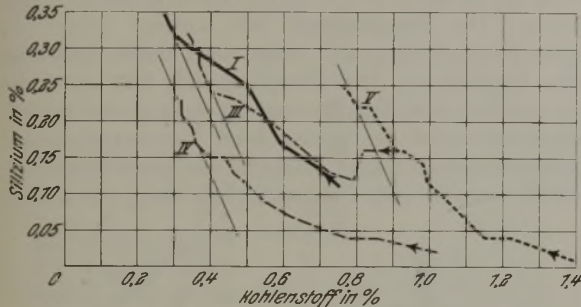


Abbildung 14. Aenderung der Kohlenstoff- und Siliziumgehalte während der sauren Schmelzungen I, III, IV und V.

niedriger gehalten, als dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke entspricht. Aus der Schlacke bzw. aus dem Herdfutter wird daher fortwährend Sauerstoff nachgeliefert. Erfolgt in der Schlacke der Ausgleich der einzelnen Bestandteile langsamer, als durch den Kohlenstoffabbrand im Bade Sauerstoff verbraucht wird, dann verarmt die das Eisen berührende Schlackenschicht sehr bald an Eisen- und Manganoxydul,

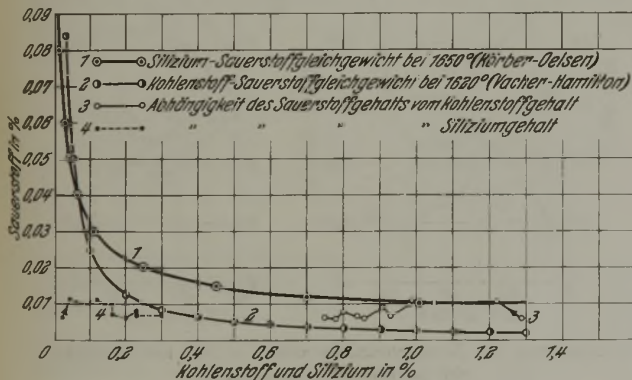


Abbildung 15. Abhängigkeit der Sauerstoffgehalte vom Kohlenstoff- und Siliziumgehalt der sauren Schmelzung V.

und ihr Kieselsäuregehalt steigt sehr stark an; sie wird sehr zähflüssig, wenn nicht gar fest. Dieser Vorgang erschwert die Sauerstoffzufuhr aus der Schlacke immer mehr, so daß gegen Ende der Schmelzung der größte Teil des Kohlenstoffabbrandes durch die Siliziumreduktion bedingt ist. Solange der Siliziumgehalt noch kleiner ist, als dem Mangangehalt des Bades im Gleichgewichtsfall entspricht, streben die Schmelzungen dem Gleichgewicht zwischen Bad und Schlacke zu. Ist aber die Siliziumisotherme erreicht, dann steigt der Siliziumgehalt des Bades weiter an, ohne daß sich der Mangangehalt wesentlich ändert (vgl. Abb. 12). Das Mangan ist dann vollständig unwirksam geworden. Die Erhöhung des Siliziumgehaltes über die Siliziumisotherme ist nur durch die starke Reduktionswirkung des Kohlenstoffs möglich. Ist die Schmelzung einmal siliziumreicher geworden, als dem Gleichgewicht mit der Schlacke entspricht, dann wird die Absperrung der Schlacke vom Bad durch die kieselsäure-

reiche Zwischenschicht nahezu vollständig, da sich diese an den Stellen, an denen das Bad mit eisenoxydulhaltiger Schlacke in Berührung kommt, durch Oxydation von Silizium wieder erneuert.

Die Bildung dieser Schicht, die zur Absperrung der Schlacke vom Bad führt, wird auch für die Verteilung der anderen Elemente zwischen Bad und Schlacke von Bedeutung sein.

Die Beobachtung, daß durch die Reaktion des Kohlenstoffs der Sauerstoffgehalt des Bades selbst bei hohen Eisenoxydulgehalten der Schlacke sehr niedrig gehalten wird, ist von allgemeiner Bedeutung. Bei den Untersuchungen über den Verlauf des basischen Siemens-Martin-Verfahrens¹⁹⁾ wurde das gleiche festgestellt. Auch bei der Untersuchung des Thomasverfahrens¹⁸⁾ lagen die Sauerstoffwerte trotz des Einblasens der Luft so lange tief, wie noch größere Mengen Kohlenstoff im Bade vorhanden waren. Bei diesen Untersuchungen bestand die Gefahr, daß durch die Schwierigkeiten der Probenahme ein Sauerstoffverlust eintrat. Beim sauren Verfahren ist das Ansteigen des Siliziumgehaltes im Bade ein sicherer Beweis für die

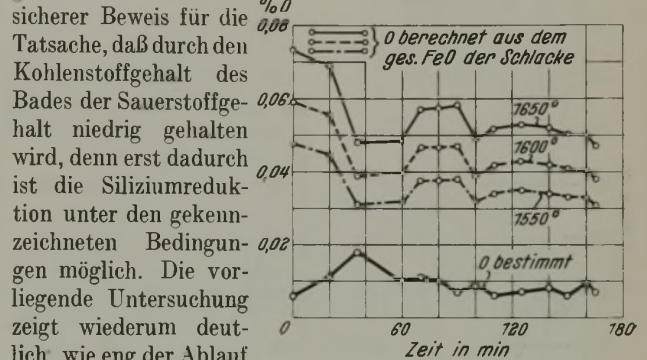


Abbildung 16. Vergleich der in der sauren Schmelzung V berechneten und bestimmten Sauerstoffgehalte des Bades.

Zusammenfassung.

Die Konzentrationsänderungen in Bad und Schlacke wurden bei drei Schmelzungen mit festem und zwei mit flüssigem Einsatz untersucht. In allen fünf Schmelzungen wurde eine erhebliche Siliziumreduktion erreicht. Bestimmend für den Ablauf der Schmelzungen ist die starke Reduktionswirkung des Kohlenstoffs im Bade. Durch den Kohlenstoff wird der Sauerstoff schneller aus dem Bad entfernt, als durch die Einwanderung aus der Schlacke bzw. aus dem Herdfutter nachgeliefert werden kann. Eine Verarmung der das Eisen berührenden Schlackenschicht an Eisen- und Manganoxydul tritt ein, so daß sich zwischen Bad und Schlacke eine sehr kieselsäurereiche, zähflüssige, wenn nicht gar feste Schicht bildet. Der Siliziumgehalt des Bades steigt über die dem Gleichgewicht mit der Schlacke entsprechende Höhe an, und die Reaktion zwischen Bad und Schlacke wird fast vollständig unterbunden. Aus diesem Grunde ist gegen Ende der Schmelzung die Siliziumreduktion fast allein maßgebend für die Entkühlungsgeschwindigkeit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns die Geräte für die Sauerstoffbestimmung zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

¹⁸⁾ P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 15 (1933) S. 311/14.

¹⁹⁾ P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 17 (1935) S. 133/47. — Vgl. umstehenden Abschnitt III.

III. Die Bedeutung der Kohlenstoffreaktion beim basischen Siemens-Martin-Verfahren²⁰⁾.

Bearbeitet von Peter Bardenheuer.

(Konzentrationsänderungen in Bad und Schlacke während des Verlaufs basischer Siemens-Martin-Schmelzungen. Die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff. Der überragende Einfluß des Kohlenstoffs auf den Sauerstoffgehalt des Bades. Die Bedeutung des Mangans für den Ablauf der Kohlenstoffreaktion. Die Desoxydation mit Mangan.)

Verlauf der Versuchsschmelzungen.

Um über den Ablauf der wichtigsten Reaktionen beim basischen Siemens-Martin-Verfahren ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, wurden in verschiedenen Werken von insgesamt acht Schmelzungen vom Einlaufen bis zum Abstechen Proben aus Bad und Schlacke genommen und untersucht. Durch besonderes Entgegenkommen der beteiligten Werke wurde bei einem Teil der Schmelzungen von der üblichen Arbeitsweise erheblich abgewichen. Die

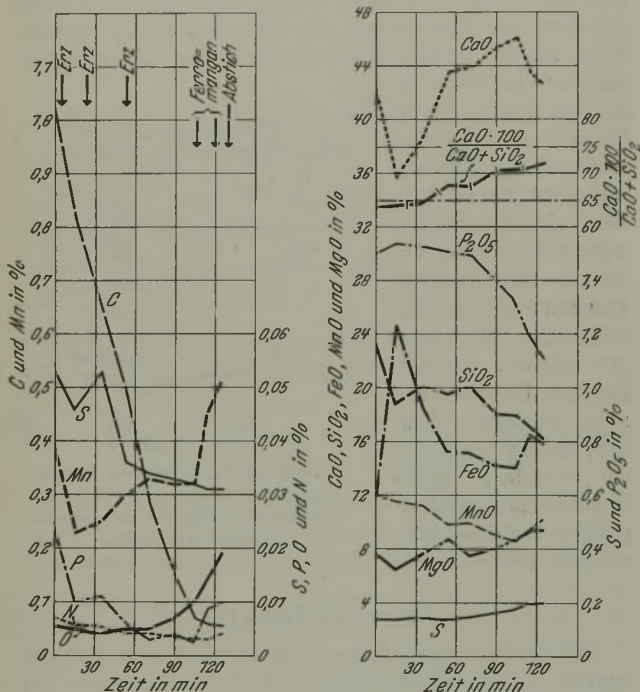


Abbildung 17. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung I.

Schmelzung I (Abb. 17). Die erste Schmelzung (31 100 kg) lief mit 1,02 % C ein und wurde schnell heruntergefischt. Der Mangangehalt fällt anfangs infolge der starken Frischwinkung und steigt dann durch Reduktion wieder langsam an. Der Phosphorgehalt fällt unter den stark oxydierenden Verhältnissen im Anfang sehr schnell; bemerkenswert ist der Anstieg beim Ferromanganzusatz. Der Schwefelgehalt nimmt, nachdem das Erzen vorüber ist, ziemlich rasch ab. Der Stickstoffgehalt sinkt, wie auch in

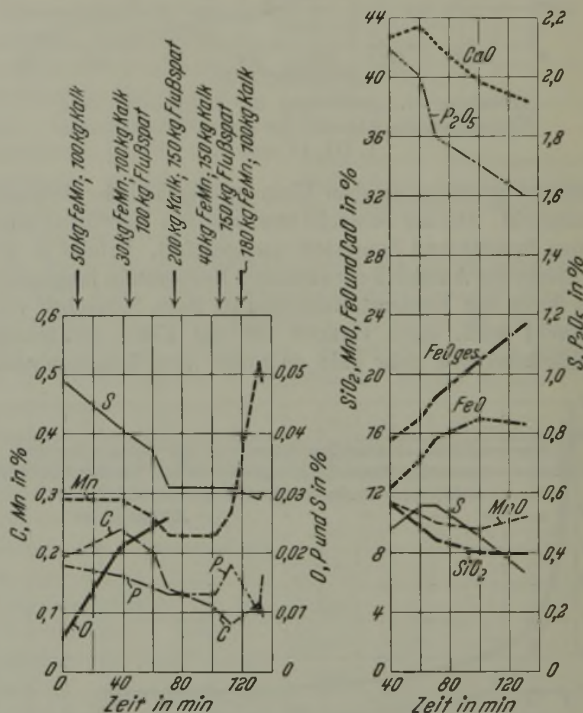


Abbildung 18. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung II.

Art der Probenahme ist bereits früher näher beschrieben worden²¹⁾. Für die Sauerstoffbestimmung wurden auch bei diesen Untersuchungen aus Schöpfproben 10 mm starke Stäbchen in einer starkwandigen Kupferkokille gegossen. Wenn auch bei dieser einfachen Art der Probenahme durch die Sauerstoffaufnahme beim Gießen und durch Sauerstoffverluste infolge der Reaktion des Eisenoxyduls mit dem Kohlenstoff der Probe Versuchsfehler entstehen können, so genügen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen die erhaltenen Werte doch, um ein ausreichend zuverlässiges Bild von dem Verhalten des Sauerstoffs während des Schmelzungsverlaufs zu erhalten. Zunächst seien die Schmelzungen, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt worden sind, kurz beschrieben.

den weiteren Schmelzungen zu beobachten ist, auf etwa die Hälfte ab. Der Sauerstoffgehalt steigt erst zum Schluß stark an. Bei der Beurteilung der Konzentrationsänderungen in der Schlacke muß deren ständig wachsende Menge berücksichtigt werden. Besonders zu beachten ist die Zunahme des Kalkgehaltes und des Basizitätsgrades.

Schmelzung II (Abb. 18). Bei dieser Schmelzung (30 100 kg) ist der Kohlenstoffgehalt am Anfang sehr gering. Der Sauerstoffgehalt des Bades und der Eisenoxydulgehalt der Schlacke steigen während der gesamten Dauer rasch an. Der Mangangehalt fällt trotz wiederholter Zusätze von Ferromangan immer wieder ab. Der Basizitätsgrad der Schlacke ist außerordentlich hoch.

Schmelzung III und IV (Abb. 19 und 20). Diese Schmelzungen (62 810 bzw. 60 000 kg) sind im gleichen Ofen in derselben Weise durchgeführt worden. Ferromangan wurde nur gleich nach dem Einschmelzen zugesetzt. Wie der Anstieg der Mangankurve sowie der niedrige Sauerstoffgehalt anzeigen, sind die Verhältnisse reduzierend, solange der Kohlenstoffgehalt noch mehr als rd. 0,2 % beträgt; bei weiterem Abfall des Kohlenstoffgehalts steigen

²⁰⁾ Auszug aus P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Untersuchungen über den metallurgischen Verlauf des basischen Siemens-Martin-Verfahrens. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 17 (1935) S. 133/147.

²¹⁾ F. Körber und G. Thanheiser: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932) S. 205/19; P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 15 (1933) S. 311/14; 16 (1934) S. 189/200.

der Sauerstoffgehalt im Bad und der Eisenoxydulgehalt in der Schlacke an, und die Mangankurve fällt wieder ab.

Schmelzung V (Abb. 21). Die Schmelzung (38 400 kg) wurde etwa 1 1/2 h lang unter einer Kalkschlacke vorgefrischt, dann abgestochen und mit einer Bauxitschlacke wieder in den Ofen gebracht. Die Gehalte an Mangan und Chrom steigen unter der Kalkschlacke an, unter der

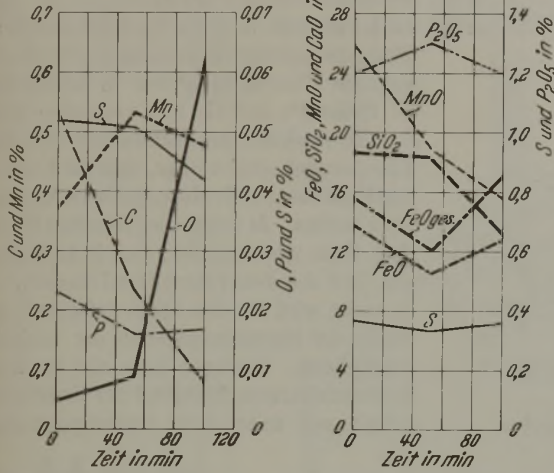


Abbildung 19. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung III.

Bauxitschlacke fallen sie ab. Der an sich niedrige Schwefelgehalt, der unter der Kalkschlacke im Anfang etwas gefallen ist, ändert sich unter der Bauxitschlacke nicht mehr. Der Sauerstoffgehalt steigt erst an, wenn der Kohlenstoffgehalt rd. 0,40 % unterschreitet.

Schmelzung VI (Abb. 22). Bei dieser Schmelzung (38 100 kg) wurde durch eine kalkreiche Schlacke sowie durch reichliche Ferromanganzuschläge eine weitgehende Entschwefelung angestrebt. Inmitten der Entkohlung wurde die Schmelzung abgestochen und mit einer neuen Kalkschlacke wieder in den Ofen gebracht. Nach dem Umfüllen steigt der Basizitätsgrad der Schlacke stark an. Die Entkohlung verläuft unter dieser Schlacke trotz ihres hoch ansteigenden Eisenoxydulgehaltes nur sehr langsam. Neben dem Eisenoxydulgehalt ist auch ein hoher Gehalt an Eisenoxyd vorhanden. Der Mangangehalt ist durch wiederholte Zuschläge von Ferromangan nicht zu halten. Der Sauerstoffgehalt steigt durch das Fertigmachen der Schmelzung vor dem ersten und dem zweiten Abstich sprunghaft an.

Schmelzung VII und VIII (Abb. 23 und 24). Es handelt sich hier um Vorfrischschmelzungen (30 000 kg), die nach der Entphosphorung und Entschwefelung abgestochen und im sauren Ofen fertiggemacht worden sind. Bei

Schmelzung VII, die mit hohen Gehalten an Kohlenstoff, Mangan und Phosphor eingelaufen ist, setzt die Entkohlung erst etwa 1 1/4 h nach dem Flüssigwerden ein, nachdem der anfangs sehr niedrige Eisenoxydulgehalt der Schlacke von 4,6 auf rd. 8 % gestiegen ist. Die Oxydation des Mangans und des Phosphors beginnt etwas früher und verläuft bis zum Abstich sehr schnell. Der Sauerstoffgehalt

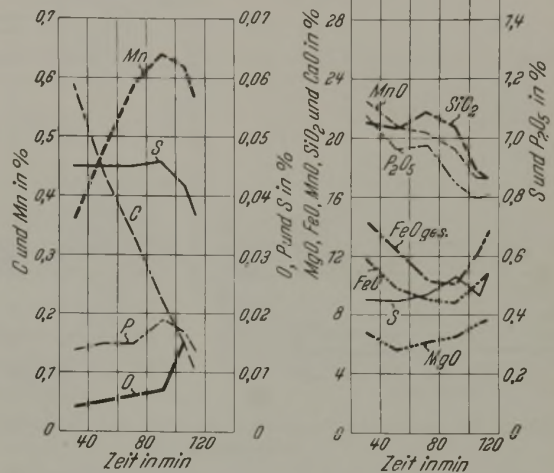


Abbildung 20. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung IV.

bleibt bis zum Schluß sehr niedrig. Die Schmelzung VIII, die im Anfang einen geringeren Mangangehalt des Bades und einen höheren Eisenoxydulgehalt der Schlacke aufweist,

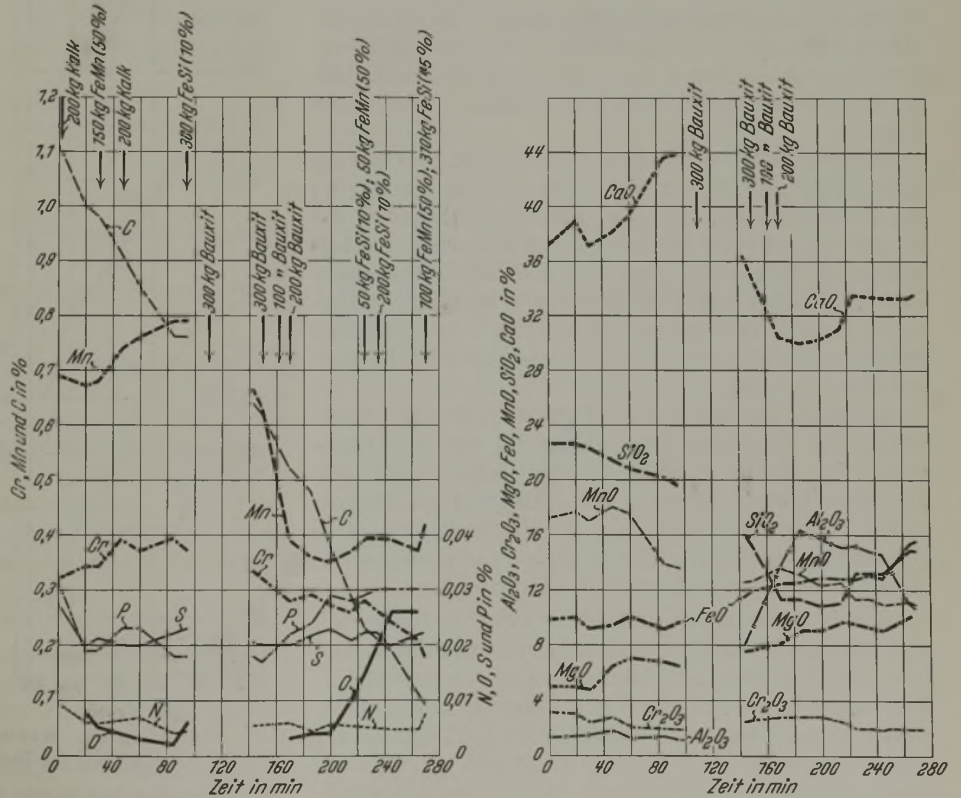


Abbildung 21. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung V.

zeigt schon gleich nach dem Einschmelzen eine lebhaftere Entkohlung.

Wenn es auch bei den Betriebsversuchen nicht möglich war, alle Einflüsse, die auf den Schmelzprozeß von maß-

gebender Bedeutung sind, restlos zu erfassen, so reichen die dabei gewonnenen Unterlagen und Beobachtungen doch aus, um weitgehende Aufschlüsse über den Ablauf der einzelnen Reaktionen und ihre gegenseitige Beeinflussung zu geben.

Vacher und Hamilton berechnet. Der Vergleich dieser Darstellung mit den durch den praktischen Versuch ermittelten Werten (vgl. Abb. 17, 19, 20 und 21) ergibt eine auffallend gute Übereinstimmung im Verlauf der Kurven sowie in der Größenordnung der Sauerstoffwerte. Auch aus dieser Darstellung geht deutlich hervor, daß der Kohlenstoff des Bades, solange er in ausreichender Konzentration vorliegt und reagiert, für die Sauerstoffkonzentration des Bades an erster Stelle maßgebend ist. Aufschluß über die Wirkung des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel im Stahlbade gibt die eingehende Untersuchung von F. Körber und W. Oelsen²³⁾, auf die hier verwiesen wird.

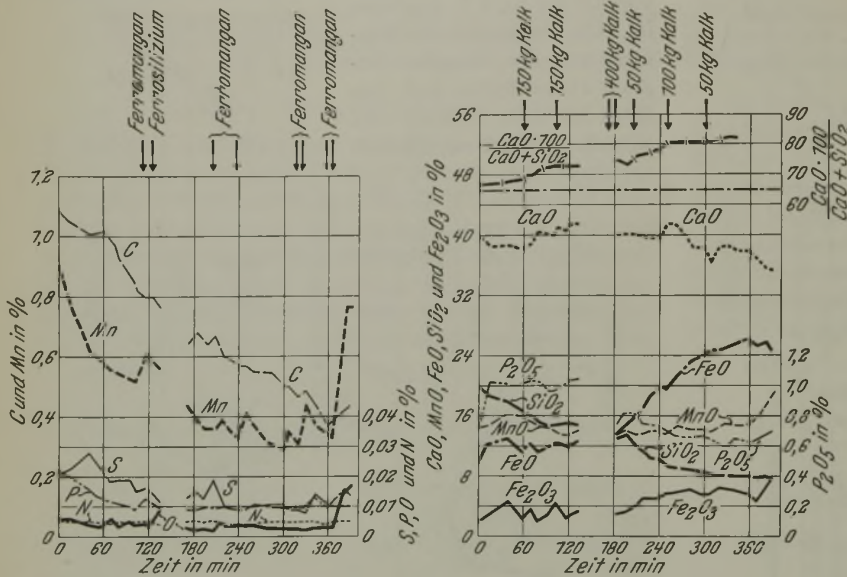


Abbildung 22. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung VI.

Die Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff im Stahlbade.

Die Oxydationsvorgänge im Stahlbade verlaufen fast ausschließlich über das im Bade gelöste Eisenoxydul; ihre Geschwindigkeit steht mit dem Eisenoxydulgehalt des Stahles in unmittelbarem Zusammenhang. Der größte Gehalt an Eisenoxydul, den das Bad bei einer bestimmten Temperatur in Lösung halten kann, ist vom Eisenoxydulgehalt der Schlacke abhängig und wird mit steigender Temperatur größer.

Diese Verhältnisse gelten für das reine Eisen; enthält das Eisen Kohlenstoff, so setzt sich dieser mit dem Eisenoxydul des Stahlbades um. Die Gleichgewichtsverhältnisse, die besagen, wieviel Sauerstoff neben einem bestimmten Kohlenstoffgehalt zugegen sein kann, sind nach der Untersuchung von H. C. Vacher und E. H. Hamilton²²⁾ in Abb. 25 wiedergegeben; die Werte beziehen sich auf 1620°. Hiernach sind höhere Sauerstoffwerte nur neben sehr geringen Kohlenstoffgehalten beständig.

Wie beim Thomasverfahren festgestellt werden konnte, erfolgt die Umsetzung des Kohlenstoffs mit dem Eisenoxydul im Stahlbade außerordentlich schnell (Abb. 26). Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß selbst bei Thomasverfahren die Sauerstoffgehalte im Stahlbade sich weitgehend der nach den Werten von Vacher und Hamilton eingezeichneten Gleichgewichtskurve nähern.

Um die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff mit dem praktischen Schmelzungsverlauf beim Siemens-Martin-Verfahren besser vergleichen zu können, ist in Abb. 27 der Verlauf der Sauerstoffkonzentration aufgezeichnet, wie er sich bei der Entkohlung einer Siemens-Martin-Schmelzung von 0,6 auf 0,05 % C mit einer Entkohlgeschwindigkeit von 0,25 % C/h ergeben würde, wenn der Kohlenstoff den Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze dauernd auf den Gleichgewichtswert herabdrücken könnte. Der Verlauf der Sauerstoffkurve ist aus den Angaben von

Die Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Eisenoxydul setzt voraus, daß die Konzentration dieser Stoffe einen gewissen Mindestwert besitzt. Je weiter der Kohlenstoff aus dem Bade verschwindet, und je langsamer der Rest mit dem Eisenoxydul reagiert, um so mehr wird für den Sauerstoffgehalt des Bades der Eisenoxydulgehalt der Schlacke maßgebend. Hiernach kann also in einem kohlenstoffarmen Stahlbad der Sauerstoffgehalt nur unter einer eisenoxydularmen

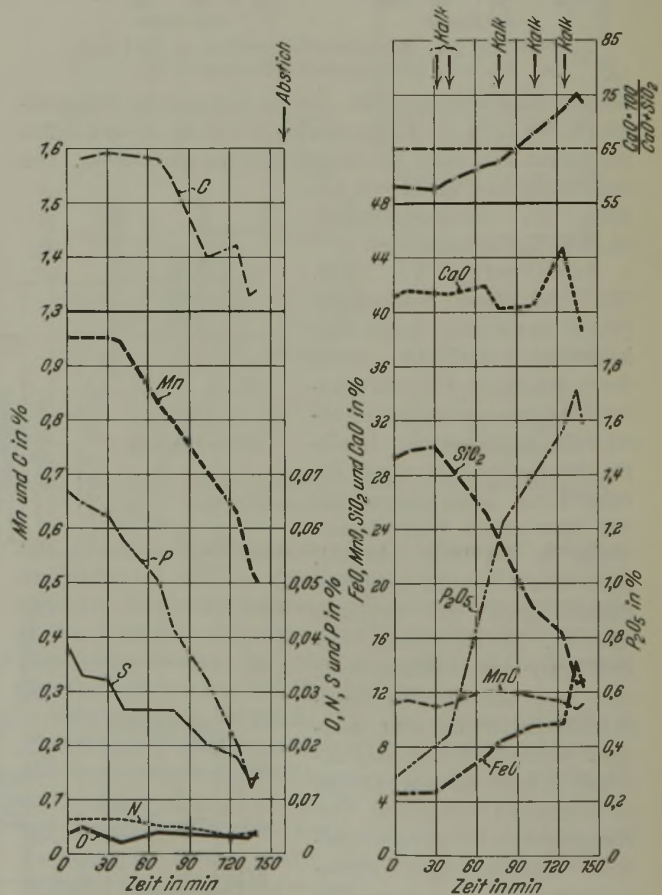


Abbildung 23. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung VII.

Schlacke niedrig gehalten werden, jedoch auch nicht niedriger, als es der Grad der Entkohlung nach Abb. 25 verlangt.

Aus der in Abb. 27 gegebenen Darstellung geht weiter der große Vorteil des Abfangens der Siemens-Martin-

²²⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 95 (1934) S. 124/40; vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1033/34.

²³⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 17 (1935) S. 39/61. Vgl. Abschnitt I dieser Arbeit.

Schmelzungen hervor. Z. B. würde ein Stahl, der mit 0,25 % C abgefangen wird, im Gleichgewichtsfalle nach dem Kurvenverlauf etwas weniger als 0,01 % O enthalten. Würde man dagegen die gleiche Schmelzung bis auf etwa 0,05 % C herunterfrischen, um sie nachher aufzukohlen, dann würde sie unter den gleichen Voraussetzungen vor dem Aufkohlen den vier- bis fünffachen Sauerstoffgehalt aufweisen. In welchem Umfange diese Sauerstoffmenge durch den nachher eingebrachten Kohlenstoff wieder aus dem Bade entfernt werden kann, ist eine Frage der zur Verfügung stehenden

namentlich kurz nach dem Einschmelzen, bei niedriger Badtemperatur die Entkohlung nur sehr langsam verlaufen. Dieser Fall ist bei Schmelzung VII gegeben. Der Mangan-gehalt des Bades ist hier außergewöhnlich hoch (0,95 %); infolgedessen ist bei der niedrigen Anfangstemperatur des Bades der Eisenoxydulgehalt der Schlacke niedrig. Erst nach mehr als 1 h, wenn die Temperatur gestiegen, der Mangangehalt des Bades gefallen und der Eisenoxydulgehalt in der Schlacke erheblich größer geworden ist, kann die Verbrennung des Kohlenstoffs im Bade einsetzen.

Weiterhin kann die Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und Sauerstoff durch eine ungünstige Beschaffenheit der Schlacke erschwert werden. Ein Beispiel hierfür gibt die Schmelzung VI, bei der durch übermäßig große Kalkzuschläge, die zum Zwecke einer guten Entschwefelung gemacht wurden, der

Flüssigkeitsgrad der Schlacke stark vermindert worden ist. Bezeichnend ist für diesen Fall, daß das hochspritzende Metall, das von der Flamme oxydiert wird, zum großen Teil als Eisenoxyd in der dickflüssigen Schlacke zurückbleibt. Trotz dem hohen Gehalt der Schlacke an Eisenoxydul und Eisenoxyd ist die Entkohlungsgeschwindigkeit nur gering, weil die steife Schlacke den Austausch von Eisenoxydul zwischen Schlacke und Bad verhindert. Diejenige Schlacke, die mit dem Bad in

Berührung steht, entspricht offenbar nicht der analytisch ermittelten durchschnittlichen Schlacken-zusammensetzung. Diese Verhältnisse sind beim sauren Siemens-Martin-Verfahren nicht ungewöhnlich²⁴⁾. Zu beachten ist ferner, daß mit der stark zunehmenden Schlackenmenge, auf die man bei dieser Schmelzung aus den großen Kalkzuschlägen und dem rasch ansteigenden Eisenoxydulgehalt schließen muß, der Wärmeübergang auf das Metallbad schlechter wird, so daß mit einer geringen Badtemperatur und einem langsamen Verlauf der Reaktionen innerhalb des Bades gerechnet werden muß.

Auf Grund seiner praktischen Erfahrung legt der Stahlwerker großen Wert darauf, daß das Stahlbad genügend lange Zeit lebhaft kocht. Wird die Entkohlungszeit zu sehr abgekürzt, oder kocht das Bad zu schwach wegen ungünstiger Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer in Bad und Schlacke oder etwa wegen einer zu niedrigen Temperatur oder eines unzureichenden Flüssigkeitsgrades der Schlacke, so wirkt sich das erfahrungsgemäß auf die Güte des Stahles nachteilig aus. Auf die besondere Bedeutung des Kochens für die Entgasung des Bades wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen.

24) Vgl. den vorausgegangenen Abschnitt II.

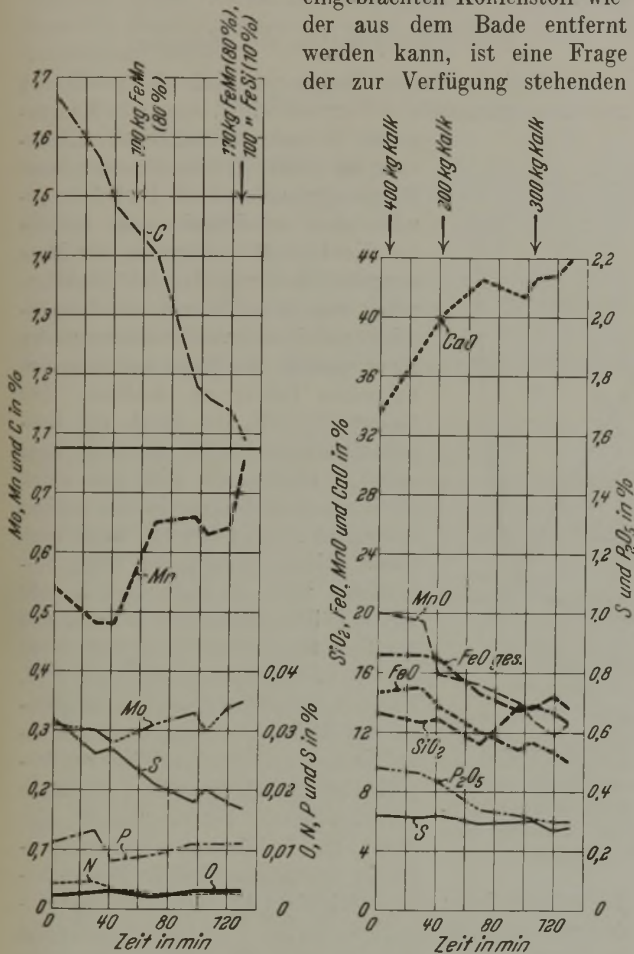


Abbildung 24. Konzentrationsverlauf in Bad und Schlacke der basischen Schmelzung VIII.

Zeit und Temperatur. Die Entfernung des einmal vom Stahl gelösten Sauerstoffs ist also unsicher. Für die Erzeugung oxydarter Stähle ist daher stets als wichtigste Richtlinie zu beachten: Die Fernhaltung der Oxyde aus dem Bade ist immer günstiger und sicherer als alle Maßnahmen zu ihrer nachträglichen Entfernung.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt um so langsamer, je geringer seine Konzentration im Bade und das Sauerstoffangebot aus der Schlacke und je niedriger die Temperatur ist. Ist z. B. der Kohlenstoffgehalt nach dem Einschmelzen, wenn die Badtemperatur noch niedrig ist, nur gering, so kann trotz einem ausreichenden Sauerstoffangebot aus der Schlacke der Entkohlungsvorgang nur sehr träge verlaufen. In diesem Falle (vgl. Schmelzung II) steht oft dem geringen Kohlenstoffgehalt des Bades sogar ein großes Ueberangebot an Eisenoxydul in der Schlacke gegenüber, das auch noch gegen Schluß der Entkohlung vorhanden ist, so daß mit einem sauerstoffreichen Enderzeugnis gerechnet werden muß.

Ferner kann bei geringem Eisenoxydulgehalt der Schlacke trotz einem hohen Kohlenstoffgehalt des Bades,

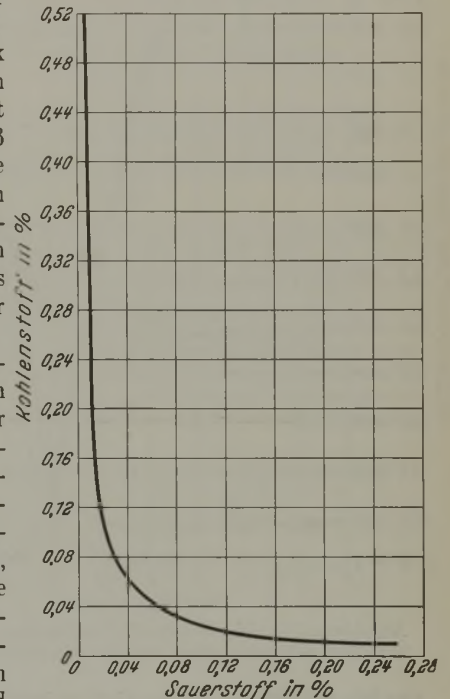


Abbildung 25. Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff im Stahlbad bei 1620° nach H. C. Vacher und E. Hamilton.

Die Bedeutung des Mangans für die Kohlenstoffreaktion.

Der Mangangehalt des Bades hat auf die Kohlenstoffreaktion insofern einen Einfluß, als der Eisenoxydulgehalt der Schlacke und damit auch das Sauerstoffangebot an das Stahlbad durch den Manganoxydulgehalt der Schlacke weitgehend geregelt werden kann. Je mehr Mangan im System vorhanden ist, desto mehr Manganoxydul wird nach der Gleichung $(FeO) + [Mn] \rightleftharpoons [Fe] + (MnO)$ gebildet, und dementsprechend wird der Eisenoxydulgehalt der Schlacke verringert. Da aber nach den Untersuchungen von F. Körber und W. Oelsen²⁵⁾ die Löslichkeit des Manganoxyduls im flüssigen Eisen gegenüber derjenigen des Eisen-

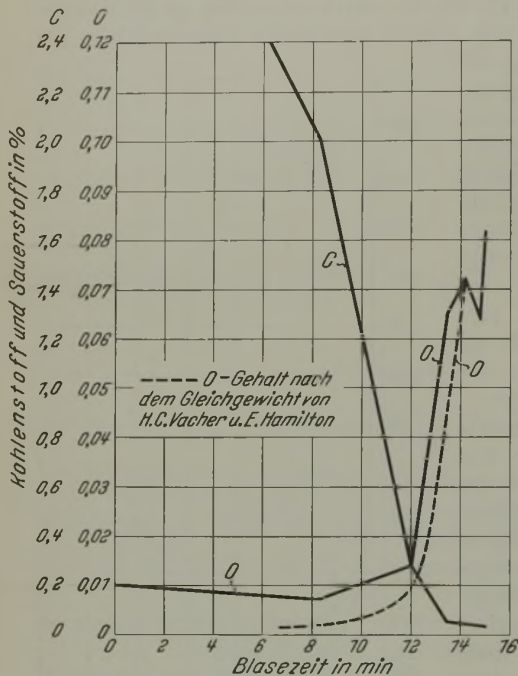


Abbildung 26. Die Sauerstoffkonzentration im Stahlbad während einer Thomas-Schmelzung.

oxyduls vollständig zurücktritt, so kommt für das Gleichgewicht mit dem Sauerstoff des Bades nur der durch den Mangangehalt des Systems verringerte Eisenoxydulgehalt der Schlacke in Frage. Diese Aufgabe des Mangans ist namentlich gegen Ende der Entkohlung wichtig, wenn ein großes Angebot an Sauerstoff nicht mehr zur Verfügung stehen darf.

Von besonderer Bedeutung für das basische Verfahren ist die Rückwanderung von Mangan aus der Schlacke in das Bad. Die wichtigste Vorbedingung für die Reduktion von Mangan aus der Schlacke sind ausreichend reduzierende Verhältnisse im Stahlbad; je geringer also der Eisenoxydulgehalt des Stahles durch den lebhaft reagierenden Kohlenstoff gehalten wird, desto besser und weitgehender wird das Mangan reduziert. Da das Mangangleichgewicht sich mit steigender Temperatur zugunsten einer höheren Mangankonzentration im Bade verschiebt und auch die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs stärker wird, schreitet die Manganreduktion um so weiter fort, je höher die Temperatur gesteigert werden kann. Eine geringe Schlackenmenge beeinflusst diesen Vorgang insofern günstig, als bei Gegenwart einer bestimmten Manganmenge in Metall und Schlacke zusammen die Konzentration im Metall um so höher ist, je geringer die Schlackenmenge ist. Schließlich rückt nach den

Untersuchungen von G. Tammann und W. Oelsen²⁶⁾ mit zunehmender Basizität einer anfangs nicht rein basischen Schlacke das Mangangleichgewicht nach einem höheren Mangangehalt im Bade hin. Ein weiteres Ansteigen der Mangankurve ist nicht mehr zu erwarten, wenn die Badtemperatur nicht mehr gesteigert werden kann, und wenn die Schlacke rein basisch geworden ist; nimmt dazu noch bei absinkendem Kohlenstoffgehalt das Bad mehr Sauerstoff auf, so fällt die Mangankurve wieder ab.

Die Desoxydation mit Mangan.

Der basische Siemens-Martin-Stahl läßt sich gewöhnlich nur dann rotbruchfrei weiterverarbeiten, wenn sein Mangangehalt so hoch ist, daß bei der Erstarrung der größte Teil des Sauerstoffs an Mangan gebunden wird. Da bei der gewöhnlichen Arbeitsweise nach beendeter Kohlenstoffverbrennung der Mangangehalt nur etwa 0,2 bis 0,3 % beträgt, pflegt man etwa 10 min vor dem Abstich durch Zusatz von Ferromangan den Mangangehalt des Bades auf etwa den doppelten Betrag zu erhöhen. Der Sauerstoffgehalt, der durch die Kohlenstoffreaktion nicht aus dem Bade entfernt worden ist, wird also durch die Bindung an Mangan in eine weniger schädliche Form gebracht. Wenn auch durch diesen Zusatz der Stahl rotbruchfrei wird, so kann doch in sehr vielen Fällen beobachtet werden, daß der Gesamtgehalt an Sauerstoff durch diese Art der Desoxydation erhöht wird. Diese Sauerstoffanreicherung ist offenbar auf die den Ferromanganstücken anhaftenden Oxyde sowie auf Teile von mitgerissener metalloxydreicher Schlacke zurückzuführen. Ferner reichert sich durch das Auflösen der Ferromanganstücke der Mangangehalt des Stahles örtlich sehr stark an; gleichzeitig sinkt die Temperatur hier vorübergehend ab. Das an diesen Stellen erreichbare Eisenoxydul wird fast restlos in Manganoxydul übergeführt. Die starke Reduktion des Eisenoxyduls in dem kohlenstoffarmen Bad hat eine raschere Einwanderung von Eisenoxydul aus der Schlacke zur Folge; das frisch eingewanderte Eisenoxydul setzt sich sofort mit Mangan zu Manganoxydul um. Da in der Zeit bis zum Abstich das neugebildete Manganoxydul noch nicht oder erst zum kleinen Teil in die Schlacke gestiegen ist, erfaßt man in den Sauerstoffproben bis zum Abstich neben dem Eisenoxydul noch einen großen Teil Manganoxydul. Je mehr Ferromangan zum Fertigmachen zugesetzt werden muß, desto mehr Manganoxydul kann neben dem gelösten Eisenoxydul im Bade in fein verteilter Form suspendiert bleiben. Auf die dadurch etwa verursachten Werkstoffehler, wie z. B. Sandstellen, Beizblasen u. dgl., kann hier nicht näher eingegangen werden.

Ueber die Bedeutung des Mangans für das basische Siemens-Martin-Verfahren läßt sich zusammenfassend folgendes sagen. Das Mangan im Einsatz vermindert das Sauerstoffangebot in Form von Eisenoxydul aus der Schlacke und verlangsamt damit die Kohlenstoffreaktion. Dieses Ziel kann jedoch ebensogut durch Regelung der Luftzufuhr und der Erzzugabe erreicht werden. Der Vorteil eines hohen Mangangehaltes im Einsatz liegt darin, daß zur Erreichung eines

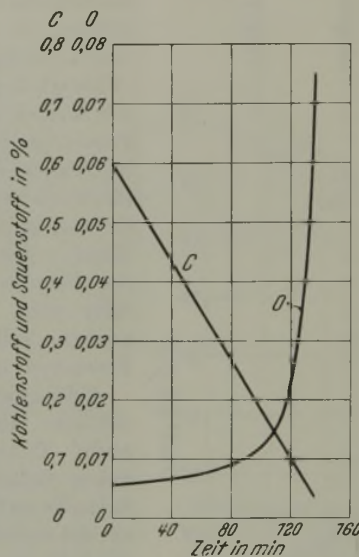


Abbildung 27. Mindestwerte der Sauerstoffkonzentrationen im Stahlbad während einer Siemens-Martin-Schmelzung (schematisch), berechnet nach H. C. Vacher und E. Hamilton.

²⁵⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932) S. 181/204.

²⁶⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32) S. 75/80.

bestimmten Mangangehaltes in der Fertiganalyse zum Schluß nur noch ein entsprechend kleiner Zusatz an Ferromangan gemacht zu werden braucht. Auf den Sauerstoffgehalt des Bades ist der Mangangehalt im Einsatz jedoch praktisch ohne Einfluß, denn dafür ist in weit überragendem Maße der Kohlenstoff bestimmend. Ein Anstieg des Mangangehaltes kann als Kennzeichen der kräftigen Reduktionswirkung des Kohlenstoffs auf die Oxyde der Stahlschmelze und der Schlacke dienen. Erst nach weitgehender Entkohlung kann die Desoxydationswirkung des Mangans stärker in Erscheinung treten.

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung des metallurgischen Verlaufs des basischen Siemens-Martin-Verfahrens wurden bei acht Schmelzungen die Konzentrationsänderungen von Bad und Schlacke unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes ermittelt.

Im Mittelpunkt des Verfahrens steht die Umsetzung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff. Bei höheren Kohlenstoffgehalten und hinreichend hoher Temperatur verläuft diese Umsetzung sehr schnell. Solange Kohlenstoff in ausreichen-

An die Vorträge schloß sich eine Erörterung an, die in der folgenden Fassung nachträglich erweitert worden ist.

H. Schenck, Essen: Es steht außer Frage, daß die Untersuchung der Reaktionsgleichgewichte metallurgischer Systeme wesentlich besser im Laboratorium als in den technischen Stahlföfen vorgenommen werden kann. Es war also ein Fortschritt, als die Herren des Eisenforschungs-Instituts es unternahmen, die Gleichgewichtsbedingungen der für uns metallurgisch wichtigen Reaktionen mit allen Vorsichtsmaßregeln im Laboratorium zu bestimmen. Die Ergebnisse sind heute mehrfach erwähnt und allgemein bekannt. Sie verdienen es sicherlich, hinsichtlich der Versuchsausführung und der theoretischen Durcharbeitung als meisterhaft bezeichnet zu werden. Das gilt jedoch nur insofern, als die im Laboratorium gegebenen Bedingungen nicht ohne weiteres übertragen werden auf technische Großverfahren. Die im Laboratoriumstiegel festgestellten Gleichgewichte ändern sich allerdings nicht, auch wenn sie auf den Großbetrieb übertragen werden, sofern die Bedingungen auch tatsächlich die gleichen sind. Wesentlich anders liegt es aber mit der Geschwindigkeit der Reaktionen. Schon die Tatsache, daß das Verhältnis Reaktionsoberfläche : Volumen im Siemens-Martin-Ofen wesentlich größer ist als im Laboratoriumstiegel, vermag gänzlich andere Bedingungen zu schaffen. So gehen auch die Ansichten über den Verlauf der Entkohlung, die uns heute vorgetragen wurden und die am ganz kleinen Tiegel (30 bis 50 g) gewonnen wurden, weit auseinander mit denen, die sich meine Mitarbeiter und ich aus ständiger Beobachtung des Siemens-Martin-Ofens gebildet haben. Theoretisch lassen sich die Abweichungen auf die Fragestellung bringen:

Ist der Umsatz zwischen Kohlenstoff und Eisenoxydul in der Metallschmelze oder die sogenannte Verdampfung des Kohlenoxyds aus der Schmelze der schnellere Vorgang? Für den Betriebsmann heißt das: Kann man aus dem Verhalten der Kohlenstoffreaktion auf den Eisenoxydulgehalt des Stahles schließen? Bekanntlich habe ich auf Grund von Untersuchungen im Stahlwerk den Standpunkt vertreten, daß die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Eisenoxydul gegenüber dem „Siedevorgang“ der langsamere Vorgang sei und der Entkohlungsgeschwindigkeit ihren Stempel aufdrücke, womit sich dann die Möglichkeit ergibt, aus dem Verlauf der Kohlenstoffverbrennung recht sichere Angaben über die Höhe des Eisenoxydulgehaltes zu machen. Auf Grund seines Versuchsbefundes am kleinen Tiegel von etwa 50 g Metallinhalt hat Herr Oelsen unsere Auffassung abgelehnt. Leider ist es aber versäumt worden, eine Bestätigung für den ablehnenden Standpunkt auch durch die Untersuchung von Siemens-Martin-Ofen-Schmelzungen zu erhalten. Bei Gelegenheit einer Erörterung meines Verfahrens zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes im Stahl habe ich schon einmal erwähnt, daß ich diese Untersuchungen in meinem Betriebe fortgesetzt habe und betreffs der Beurteilung des Eisenoxydulgehaltes im Stahl zu keinem anderen Ergebnis habe kommen können. Ich möchte nun nicht meine eigenen Ergebnisse hier vorführen — das soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben —, sondern Ihnen an Hand einiger der

Menge, etwa mindestens 0,2 %, im Stahl vorhanden ist und reagieren kann, ist dieser allein für den Sauerstoffgehalt des Bades maßgebend. Je weiter er aber unter diesen Wert absinkt, um so mehr wird der Sauerstoffgehalt des Bades durch den Eisenoxydulgehalt der Schlacke bestimmt. Zu geringe Konzentration eines oder der beiden Bestandteile, zu niedrige Temperatur und eine zu steife Schlacke verzögern die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff.

Der Mangangehalt des Bades bzw. der Manganoxydulgehalt der Schlacke regeln den Eisenoxydulgehalt der Schlacke und damit die Kochgeschwindigkeit. Ein hoher Mangangehalt verhindert den übermäßig hohen Anstieg des Sauerstoffgehaltes in einem kohlenstoffarmen Stahlbad. Die Rückwanderung des Mangans aus der Schlacke ist ein sicheres Kennzeichen für eine weitgehende Verminderung des Sauerstoffgehaltes des Bades durch den Kohlenstoff; je mehr Mangan aus der Schlacke reduziert wird, desto mehr tritt die Notwendigkeit einer nachträglichen Desoxydation zurück.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns die Apparatur für die Sauerstoffbestimmung zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

von Herrn Thanheiser soeben gezeigten Schmelzkurven zur Beurteilung überlassen, ob sich nennenswerte Abweichungen zwischen den vom Kaiser-Wilhelm-Institut festgestellten Eisenoxydulgehalten und den nach meinen Verfahren ermittelten Eisenoxydulgehalten ergeben. In den Abb. 28 bis 30 sind die Eisenoxydulgehalte gezeigt, wie sie von Herrn Thanheiser angegeben wurden, und zwar zusammen mit der Kurve des Eisenoxydulgehaltes, die sich aus der Auswertung der gleichfalls noch einmal aufgezeichneten Frischkurve ergibt. Obwohl die Kohlenstoffbestimmungen

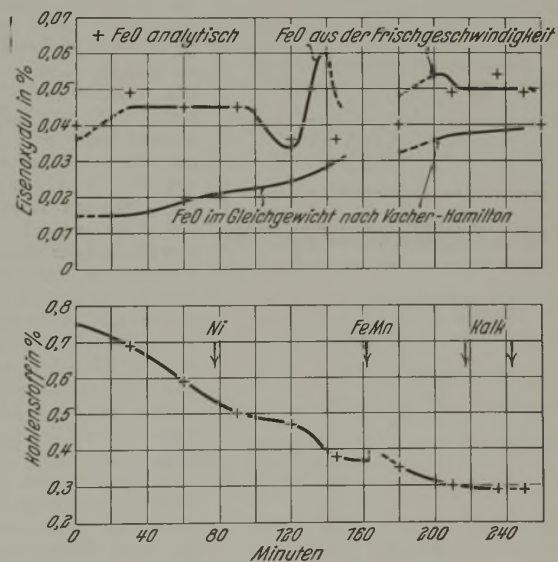


Abbildung 28. Saure Siemens-Martin-Schmelzung I.

zeitlich zum Teil ziemlich weit auseinander liegen und der Verlauf der Kohlenstoffkurve daher, wie auch durch verschiedene Zusätze manchmal unklar ist, ergibt die Auswertung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den analytischen Angaben und den aus der Kohlenstoffreaktion ermittelten Eisenoxydulgehalten. Wenig gut beschreibt dagegen die auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen von Vacher und Hamilton gewonnene Kurve den analytischen Befund, während Bardenheuer eine Übereinstimmung der Größenordnung nach gefunden haben will. Die basischen, von Herrn Bardenheuer untersuchten Schmelzungen konnte ich wegen der mangelnden Zahlenangaben leider nicht in gleicher Weise auswerten. Aus diesem Grunde habe ich in Abb. 31 einen Ausschnitt aus dem Verlauf einer vor kurzem in meinem Betriebe untersuchten 80-t-Schmelzung wiedergegeben, bei der das Verhalten des Eisenoxyduls bei Zusatz von flüssigem Roheisen in eine weitgehend heruntergefrischte Schmelzung geprüft wurde. Auch hier befinden sich die analytische und die

mittelbare Eisenoxydulbestimmung in guter Uebereinstimmung. Besonders beachtenswert ist, daß der Eisenoxydulgehalt bei Zunahme des Kohlenstoffgehaltes sehr schnell abfällt. Legierungselemente im flüssigen Stahl können auf die Möglichkeit der mittelbaren Eisenoxydulbestimmung von entscheidendem Einfluß sein. Es sei ausdrücklich betont, daß die von uns gefundenen Zusammenhänge an unlegierten Schmelzungen abgeleitet sind und

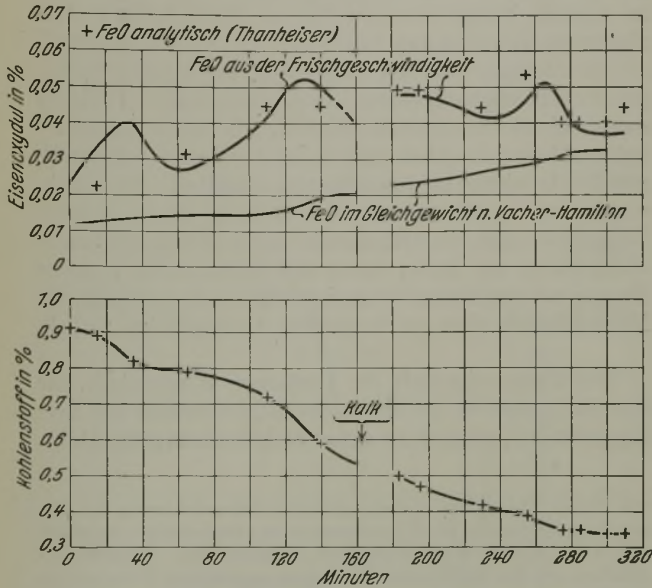


Abbildung 29. Saure Siemens-Martin-Schmelzung III.

zunächst auch nur für solche gelten. Durch die Untersuchungen meines Mitarbeiters, Herrn Heischkel, haben wir inzwischen festgestellt, daß Nickel diese Zusammenhänge nicht sehr wesentlich stört, daß dagegen das Chrom sich sehr empfindlich bemerkbar machen kann, namentlich dann, wenn seine Gehalte die des Kohlenstoffs erreichen oder sogar übersteigen. Auch das Molybdän scheint die einfachen Zusammenhänge zu stören. Der Einfluß der Fremdelemente ist jedoch abhängig von der Temperatur; für Chrom und Molybdän wirkt er sich in der Richtung aus, daß der tatsächliche

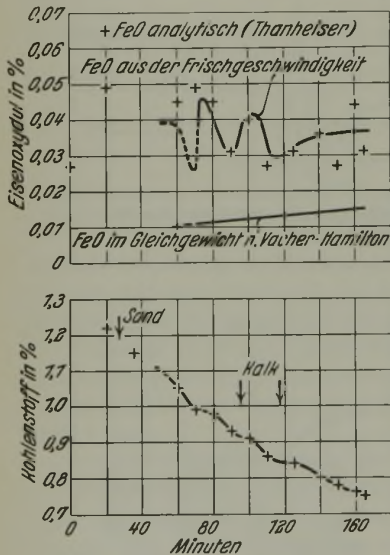


Abbildung 30.

Saure Siemens-Martin-Schmelzung V.

Immerhin kann ich auf Grund der auch hier wieder gemachten Feststellungen über die Brauchbarkeit des mittelbaren Eisenoxydul-Bestimmungsverfahrens nicht verstehen, wie in den vorliegenden Berichten allein auf Grund der kleinen Laboratoriumsschmelzungen die Gültigkeit der Beziehungen zwischen Frischgeschwindigkeiten und Eisenoxydulgehalten bezweifelt werden kann, ohne daß sie näher untersucht worden wären. Dies ist zu bedauern, zumal da auch gerade nach der Ansicht des Kaiser-Wilhelm-Instituts der Eisenoxydulgehalt des Stahles von recht erheblicher Wichtigkeit für mancherlei Eigenschaften des Stahles sein soll und mithin die Eisenoxydulbeurteilung mit Hilfe einiger Kohlenstoffbestimmungen doch von einigem Wert sein müßte. Wir selbst haben von diesem Verfahren jedenfalls mit Erfolg Gebrauch gemacht; es ist bekanntlich sehr einfach und ohne große Kosten auszuführen, und es wäre schade, wenn auf Grund der für diesen Fall nicht geeigneten Versuche des Eisenforschungs-Insti-

tuts nicht wenigstens die Verwendbarkeit dieses Verfahrens einmal auch von anderer Seite ausprobiert würde.

Bemerkenswert ist noch, daß die aus den kinetischen Untersuchungen im Siemens-Martin-Ofen festgestellten Gleichgewichte der Kohlenstoffreaktion sich mit den mehrfach erwähnten Ergebnissen von Vacher und Hamilton bei niedrigen Kohlenstoffgehalten praktisch decken (Abb. 32). Nach der Seite höherer Kohlenstoffgehalte reichen die Werte von Vacher und Hamilton jedoch keinesfalls aus, um die Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vom Kohlenstoffgehalt zu beweisen. (Die Gleichgewichtskonstante ist hier auf den Eisenoxydulgehalt und unter Berücksichtigung des Teildrucks von Kohlenoxyd aufgezeichnet worden, was aber für die Ueberlegungen keine Rolle spielt.)

Aus diesem Ergebnis und aus den Ihnen gezeigten Zusammenhängen zwischen dem Eisenoxydulgehalt und der Kohlenstoffreaktion ist aber mit größter Sicherheit zu schließen, daß die Geschwindigkeit der Kohlenstoffreaktion weitgehend einem von den Konzentrationen abhängigen Gesetze folgt; d. h. ich muß also im Gegensatz zu den Folgerungen des Eisenforschungs-Instituts den Schluß ziehen, daß unter den Bedingungen des Siemens-Martin-Ofens die Geschwindigkeit des eigentlichen Siedevorganges gegenüber der Reaktion zurücktritt.

Eine Aussage über die Ursache der abweichenden Ergebnisse in den Versuchen im kleinen Tiegel und im Siemens-Martin-Ofen zu machen, ist mit Sicherheit noch nicht möglich; ich vermute aber, daß der Tiegel mit seinem kleinen Durchmesser (etwa 15 bis 20 mm) sich den Verhältnissen des Stahlofens gegenüber in dem Zustand einer Kapillare befindet, in der der Siedevorgang erst durch stärkere Einwirkungen zum Ablauf gebracht werden kann. Die am kleinen Schmelztiegel gewonnenen Ergebnisse lassen sich also bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf den Siemens-Martin-Ofen übertragen. Damit fallen auch einige weitere Schlußfolgerungen, die über den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Vorgänge zwischen Stahl und Schlacke gezogen worden sind. Wir wissen z. B., daß ein mit großer Geschwindigkeit heruntergekochter Stahl sehr häufig Erscheinungen aufweist, die nur mit einer starken Ueberoxydation erklärt werden können. Nach den Ausführungen von Herrn Oelsen müßte man annehmen, daß dieser Stahl gerade der sauerstoffarmste ist. Wenn wir als Stahlwerker ein gutes gleichmäßiges Kochen vorziehen, so doch offenbar aus dem Grunde, weil uns ein guter Kochvorgang auch eine gute und sichere Stahltemperatur gewährleistet. Schließlich ist doch die Zugabe von Erz zwecks Belegung des Frischvorganges ein deutliches Zeichen dafür, daß die Reaktion auf Aenderung der Konzentration schnell anspricht, sofern nicht gleichzeitig durch unzweckmäßige Maßnahmen

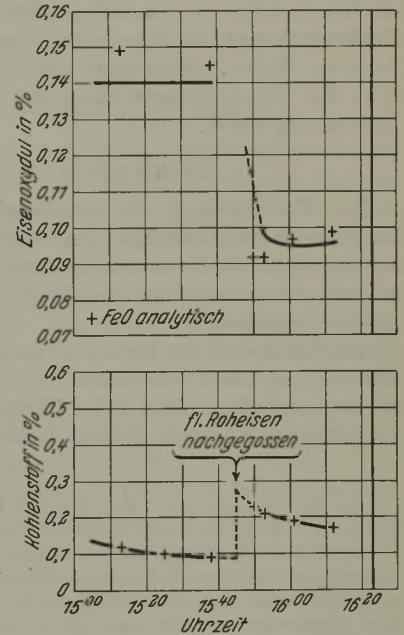


Abbildung 31.

Abschnitt aus einer basischen Siemens-Martin-Schmelzung.

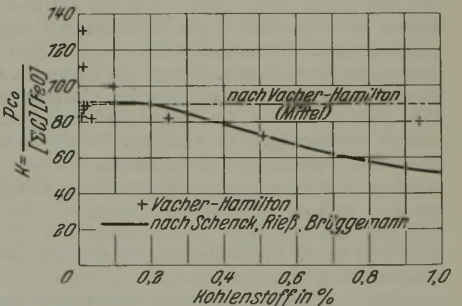


Abbildung 32. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Kohlenstoffreaktion $FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO$ nach Vacher und Hamilton sowie H. Schenck, W. Rieß und E. O. Brüggemann.

(z. B. Abkühlung durch übermäßig große Erzmengen) störende Nebenwirkungen erzielt werden. Die falschen Schlußfolgerungen wären wohl nicht gezogen worden, wenn über die doch zahlreich im Schrifttum vorliegenden Beobachtungen der Betriebsleute nicht hinweggegangen worden wäre.

Ein großer Teil der gegensätzlichen Anschauungen wird auch dadurch herbeigeführt, daß die im Stahlofen gegenwärtige oxydierende Gasphase nicht hinreichend beachtet wurde. Im Tiegel ist diese Gasphase nicht zugegen; wenn die Reaktion dort in Gang gekommen ist, setzt sich der Kohlenstoff mit den reduzierbaren Oxyden um, und nach einiger Zeit kommt die Reaktion zur Ruhe, weil keine leichter reduzierbaren Oxyde mehr vorhanden sind. Im Siemens-Martin-Ofen wird dagegen der vom Kohlenstoff verbrauchte Sauerstoff laufend nachgeliefert, indem das Metall in den Gasraum gespritzt, dort oxydiert wird und wieder in das Stahlbad zurückfällt, wobei sich das gebildete Eisenoxydul zwischen Stahl und Schlacke verteilt. Wenn die oxydierende Wirkung der Gase auf das Metall sich verstärkt, erhöht sich auch der Eisenoxydulgehalt und damit die Frischgeschwindigkeit. Damit ist also eine Beschleunigung der Kohlenstoffreaktion sehr wohl erklärbar, ohne daß man den Standpunkt der chemischen Kinetik zu verlassen braucht. Wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Schlacke nicht die einzige Sauerstoffquelle für die Oxydationsvorgänge darstellen muß, sondern daß sowohl die Schlacke als auch das Metall ihren Sauerstoff teilweise von Gas her erhält, ergibt sich aber durchaus die Möglichkeit, daß Stahl und Schlacke sich selbst bei lebhaftem Kochen hinsichtlich der Oxydhalte nahezu ins Gleichgewicht stellen. Es ist mir nicht klar geworden, mit welchen Untersuchungsergebnissen Herr Oelsen den sehr schnellen Verlauf der Kohlenstoffreaktion selbst belegt. Die kleinen Tiegel lassen eine analytische Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit doch kaum zu. Thanheiser und Bardenheuer ziehen Versuche am Thomaskonverter heran, um die hohe Umsatzgeschwindigkeit des Kohlenstoffs zu beweisen. Aus ihrer Abb. 26 geht doch gerade hervor, daß der Eisenoxydulgehalt des Stahles wesentlich höher ist, als ihn das Kohlenstoffgleichgewicht verlangt. Abgesehen davon ist das Heranziehen des Thomaskonverters für diesen Fall ziemlich bedenklich, weil man über den für die Gleichgewichtslage wichtigen Teildruck des Kohlenoxyds erst noch einen Ansatz zu machen hat.

Sehr lehrreich ist die vom Kaiser-Wilhelm-Institut offenbar weitgehend gesicherte Tatsache, daß sich unter dem Einfluß der Kohlenstoffreaktion unter Umständen eine vielleicht feste Kieselsäurehaut unter der Schlacke bilden kann, die die Schlacke von der Berührung mit dem Metall abtrennt. Es scheint mir aber die Bemerkung angebracht, daß auch in diesem Falle keine Reaktion stattfindet, die vom Gleichgewicht wegführt. Man darf dann natürlich nicht die eigentliche Schlacke, sondern nur die Haut als Reaktionsteilnehmer im Hinblick auf die Richtung der Reaktion betrachten. Ich glaube, daß hierüber Einigkeit herrscht, damit kein Zweifel darüber aufkommt, daß jede Reaktion nur in Richtung auf ihren Gleichgewichtszustand abläuft. Ich könnte mir übrigens denken, daß diese Hautbildung von bedeutender Wichtigkeit für den Stahl ist. Denken wir uns z. B., daß die Haut die übrige Schlacke weitgehend vom Metall abtrennt hat und allein mit dem Metall unter weitgehender Siliziumreduktion reagiert hat. Wird nun abgestochen, so ist in der Pfanne der übrigen oxydischen Schlacke die Möglichkeit gegeben, mit dem siliziumhaltigen Metall nachträglich kräftig zu reagieren. Dabei spielt sich das gleiche ab, was bei den zur Erörterung stehenden Versuchen im Tiegel bei gleichzeitigem Rühren vor sich ging, nämlich die Einstellung des Gleichgewichts mit der Hauptschlackenmenge unter gleichzeitigem Siliziumabbau. Ich habe das Gefühl, daß hierbei die Gefahr der Bildung von Kieselsäuresuspensionen vorliegt; tatsächlich gehen ja die Ansichten über die Zweckmäßigkeit einer starken Siliziumreduktion im sauren Siemens-Martin-Ofen auseinander, so bestechend sie auch im Hinblick auf den geringen Eisenoxydulgehalt des Stahles zunächst erscheinen mag.

Die Bildung einer Kieselsäurehaut zwischen Stahl und Schlacke verdankt ihr Entstehen sowohl der Einwirkung des Kohlenstoffes als auch der Tatsache, daß saure Schlacken sich sehr nahe an der Sättigungsgrenze befinden. Sie bildet sich, wenn durch Kohlenstoff so viel Eisen- und Manganoxydul reduziert wird, daß sich feste Kieselsäure wegen erreichter Sättigung ausscheiden muß. Was entsteht aber, wenn die Schlacke neben der Kieselsäure ein nicht reduzierbares Oxyd (z. B. Tonerde) in solchen Verhältnissen enthält, daß die Kieselsäure wieder verflüssigt wird? Zur Hautbildung wird es dann doch offenbar nicht kommen.

Tatsächlich hat man bei gewissen sauren Schmelzen nicht den Eindruck, daß die Schlacke vom Stahl durch eine Zwischenschicht getrennt wird.

Sehr wenig wahrscheinlich ist aber das Entstehen einer Zwischenhaut bei den basischen Verfahren; die basischen Schlacken sind so zusammengesetzt, daß ihr Schmelzpunkt auch dann noch genügend tief ist, falls sämtliches Eisen- und Manganoxydul durch Kohlenstoff reduziert werden sollte. Damit fällt auch die von Herrn Körber gezogene Folgerung, daß man aus der zeitlichen Aenderung der Konzentrationen von Stahl und Schlacke keine Rückschlüsse auf die Gleichgewichte von Mangan und Phosphor bei dem basischen Verfahren ziehen könne. Es mag zutreffen, daß die bisher ja fast ausschließlich im Stahlwerk entstandenen Ansichten über die Mangan- und Phosphorgeleichgewichte theoretisch stark verbesserungsbedürftig sind; ich habe das nie geleugnet, vertrete aber nach wie vor den Standpunkt, daß es besser ist, mit solchen Anschauungen zu arbeiten, die für den Betrieb bereits jetzt ein brauchbares und bewährtes Bild der Vorgänge geben.

O. Hengstenberg, Essen: Ohne zu den theoretischen Grundlagen Stellung nehmen zu wollen, möchte ich kurz an Hand einiger Beispiele zeigen, daß die Schencksche Eisenoxydulbestimmung unserer Großzahlstelle mitunter gute Dienste geleistet hat, wenn es sich darum handelte, nach Beziehungen zwischen Schmelzführung und Stahleigenschaften zu suchen.

Abb. 33, die einer älteren Veröffentlichung²⁷⁾ entnommen ist, zeigt den Zusammenhang zwischen dem nach Schenck aus der Frischgeschwindigkeit in den letzten 20 min vor der Desoxydation ermittelten Eisenoxydulgehalt des Stahlbades und dem Ausfall eines sauren Stahles bei der Schlagbiegeprobe. Man erkennt, daß der Werkstoff bei 0,055 % FeO im unruhigen Stahl einen deutlichen Mindestwert an Ausfall aufweist.

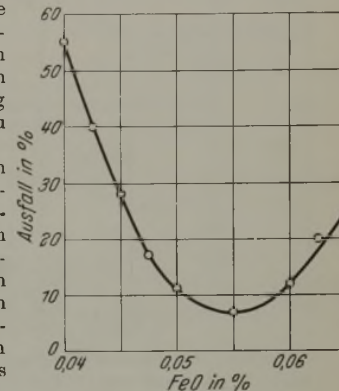


Abbildung 33. Eisenoxydulgehalt im unruhigen Stahl nach H. Schenck und Ausfall eines sauren Stahles bei der Schlagbiegeprobe.

In Abb. 34 ist für eine Anzahl von Schmelzungen des gleichen Stahles in ähnlicher Weise eine Beziehung zwischen dem Eisenoxydulgehalt vor der Desoxydation und der Härtetiefe sowie der Ueberhitzungsempfindlichkeit aufgestellt (die den Punkten beigeschriebenen Zahlen geben die Anzahl der Schmelzungen an, aus denen das Mittel errechnet wurde).

Derartige Kurven gelten natürlich nur für dieselbe Stahlmarke, und auch für diese nur soweit die Schmelzungen stets unter ähnlichen Bedingungen weiterbehandelt werden. Ein Beispiel hierfür bildet Abb. 35. Es handelt sich um Schmelzungen eines basischen Siliziumstahls, die in der Pfanne mit Ferrosilizium beruhigt und dann noch mit verschiedenen Mengen unlegierten Aluminiums nachdesoxydiert wurden. In der linken Darstellung der Abb. 35 ist zu dem unlegiert zugesetzten Aluminium noch das als Verunreinigung im Ferrosilizium enthaltene Aluminium hinzugerechnet, während auf der rechten Darstellung nur Schmelzungen ausgewertet sind, bei denen die Menge des durch das Ferrosilizium eingebrachten Aluminiums 0,40 bis 0,19 kg/t Stahl betrug. Wie aus der Darstellung hervorgeht, ändert sich die Beziehung zwischen dem nach Schenck bestimmten

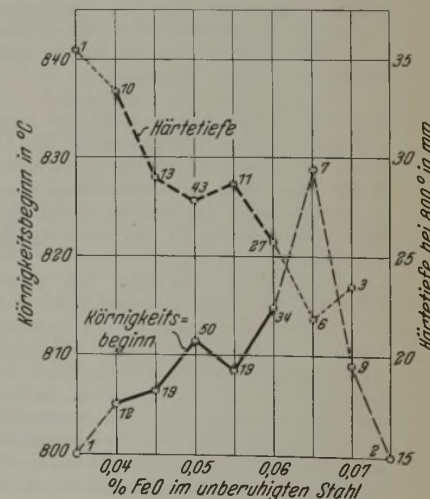


Abbildung 34. Eisenoxydulgehalt im unruhigen Stahl nach H. Schenck und Ueberhitzungsempfindlichkeit und Härtetiefe bei einem sauren Stahl.

²⁷⁾ Techn. Mitt. Krupp 1 (1933) S. 112/17.

Eisenoxydulgehalt des unberuhigten Stahles und der Ueberhitzungsempfindlichkeit je nach der Art der Nachdesoxydation²⁸⁾.

Nach vorstehenden und anderen ähnlichen Beispielen habe ich den Eindruck, daß die Eisenoxydulbestimmung nach Schenck ein Meßverfahren darstellt, das sich bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen Schmelzführung und Stahleigenschaften als sehr brauchbar erweist.

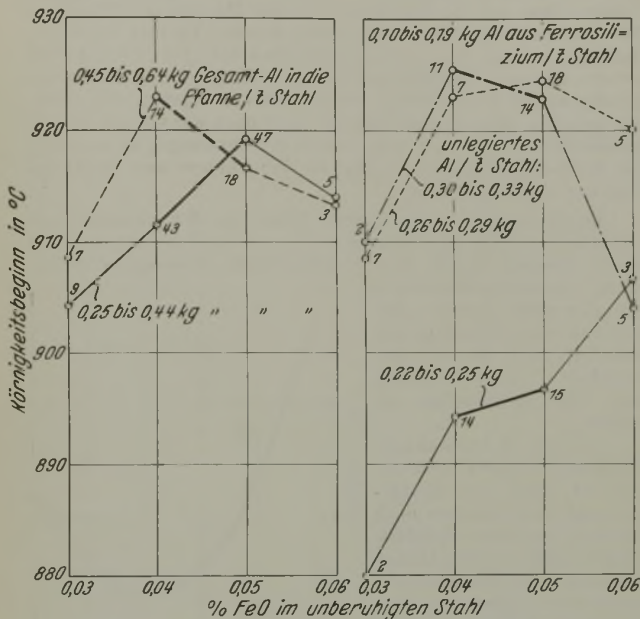


Abbildung 35. Eisenoxydulgehalt im unberuhigten Stahl nach H. Schenck und Ueberhitzungsempfindlichkeit bei einem basischen Siliziumstahl.

E. Herzog, Duisburg-Hamborn: Herr Schenck hat vorhin in seinen Ausführungen zunächst festgehalten an seiner Vorstellung, daß bei lebhaftem Kochen das Gleichgewicht zwischen Bad und Schlacke hinsichtlich der Oxyde sich vollkommen einstellt. Er lehnt beim basischen Verfahren auch die Hautbildung ab. Wenn dem so wäre, dann müßte es ganz gleichgültig sein, wenn beim Abstich Bad und Schlacke vollkommen durcheinandergewirbelt werden. Wir wissen aber aus der Praxis genau, daß das nicht gleichgültig ist, daß besonders beim Kippofen, wenn nach dem praktisch schlackenfreien Füllen der ersten Pfannen in der letzten Pfanne der Rest des Stahlbades mit sehr viel Schlacke durcheinandergewirbelt wird, diese Schlacke einen sehr ungünstigen Einfluß auf die Güte des Stahles ausübt. Wie stellt sich Herr Schenck zu diesem Widerspruch?

H. Schenck: Die nachträgliche Oxydation des Stahles in der Pfanne dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß die basische Schlacke durch die Pfannensteine angesäuert wird, wobei die Aktivität der Eisenoxydulo zunimmt. Außerdem bringt man beim beruhigten Stahl durch den Zusatz der Desoxydationsmittel das System Metall—Schlacke vollkommen aus dem Gleichgewicht, so daß nachträgliche Reaktionen einsetzen müssen.

C. Schwarz, Aachen: Ich glaube, dieser Widerspruch kann bis zu einem gewissen Grad durch einen Hinweis auf die Darstellung der Eisen-Oxyd-Verteilung von C. H. Herty²⁹⁾ behoben werden. Herty wies seinerzeit nach, daß tatsächlich an der Berührungsstelle zwischen Stahl und Schlacke ein geringerer Eisenoxydulgehalt vorhanden ist, als dem mittleren Eisengehalt der Schlacke entspricht. Würde man diesen Eisenoxydulgehalt in die Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse einsetzen, so würde man selbstverständlich andere Festwerte für die Formeln erhalten. Das gleiche gilt auch für die Verteilungskoeffizienten. Im großen ganzen verhält sich die Rechnung mit mittleren Werten zu der Berücksichtigung der Konzentrationsänderungen in Stahl und Schlacke ganz ähnlich, wie die Rechnungsweise für den Wärmeübergang etwa von Gas an Stein mit den üblichen Wärmeübergangszahlen zu den Ansätzen für die Berechnung des Temperaturfeldes. Nur dürften die Ansätze für das Konzentrationsfeld mathematisch noch schwieriger werden.

²⁸⁾ Eine ausführlichere Darstellung der Zusammenhänge ist inzwischen in den Techn. Mitt. Krupp 3 (1935) S. 189/95 erschienen.

²⁹⁾ Vgl. Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 610.

Die Tiegelversuche von Herrn Oelsen dürften auf dieselben Erscheinungen zurückzuführen sein, die man in der Praxis beim Durchrühren von Schmelzen mit eingeschlackten und nichteingeschlackten Stangen beobachtet. Die eingeschlackte Stange bringt die Schmelzung nicht zum Kochen, während die nichteingeschlackte Stange sofort eine heftige Reaktion hervorruft.

Auf den Siedeverzug hat bereits Hadfield im dritten Bericht über die Ungleichmäßigkeit von Stahlblöcken hingewiesen. Er setzt den Entstehungsdruck kleinster Blasen mit 20 at an. Die Spitzenwirkung der entstehenden Kristalle stört den Zusammenhang der Flüssigkeit, so daß in diesem Fall die Gasentwicklung ohne Ueberwindung dieses Druckes einsetzen kann. Das gleiche gilt auch für den Fall, daß die feste Kieselsäure des Tiegels an Stelle der beim Erstarren entstehenden Kristalle tritt. Allerdings ist hier noch ein Widerspruch zu lösen. Wenn eine Schmelzung etwas kalt abgestochen wird, so daß sich ein Pfannbar bildet, so müßte nach diesen Anschauungen ebenfalls eine Gasentwicklung in der Pfanne einsetzen. Ich selbst habe allerdings eine solche noch nie beobachtet.

Hierzu tritt noch ein anderer Umstand, der besonders bei sauer zugestellten Herden alle Gleichgewichtsberechnungen über den Haufen werfen kann. Die Schmelze steht in diesem Fall nicht bloß mit der Schlacke in Berührung, auf deren Zusammensetzung sich die Gleichgewichtsberechnung stützt, sondern auch mit einem reaktionsfähigen Herd, dessen Zusammensetzung von der der Schlacke weitgehend abweicht. Dieser Gegensatz zum basischen Verfahren stellt die theoretisch gleiche Behandlung beider Fälle überhaupt in Frage. Daher auch die Unterschiede zwischen den mit Schlacke überzogenen sauren Tiegeln und denen, die keinen Schlackenüberzug haben. Die Verhältnisse sind kurz auf die Formel zurückzuführen, daß in einem Fall zwei Flüssigkeitsphasen vorliegen, während im andern Fall noch eine dritte Phase hinzutritt.

W. Oelsen, Düsseldorf: Herr Schenck hat durch seine Ausführungen den Widerspruch, der zwischen seiner und unserer Auffassung besteht, noch einmal auch von seinem Standpunkt aus dargelegt. Es handelt sich um die beiden folgenden Fragen:

1. Sind die beiden Schichten Stahlschmelze und Schlacke hinsichtlich der Oxydverteilung sehr nahe im Gleichgewicht?
2. Ist die Entkohlgeschwindigkeit durch den Kohlenstoff- und Oxydgehalt der Stahlschmelze immer eindeutig bestimmt?

Herr Schenck bejaht beide Fragen. Demnach wäre aus der Entkohlgeschwindigkeit mit Hilfe des Kohlenstoffgehaltes der Oxydgehalt der Stahlschmelze vorherzusagen (nach 2). Weiter wäre auch, da (nach 1) der Oxydgehalt der Stahlschmelze durch die Schlacke bestimmt sein soll, aus deren Zusammensetzung ein sicherer Rückschluß auf die Entkohlgeschwindigkeit möglich.

Die Versuche in den kleinen Tiegeln führten uns dazu, beide Fragen zu verneinen. Die Untersuchungen an den Schmelzungen im sauren Siemens-Martin-Ofen zeigten nach den Ausführungen von Herrn Thanheiser mit aller Sicherheit, daß auch hier zum mindesten die Frage 1 zu verneinen ist.

Nun macht Herr Schenck den Einwand, daß die Bedingungen des Reaktionsablaufes in den kleinen Tiegeln andere seien als in den großen Oefen. Ich stimme dem bei, soweit es sich um die physikalischen Bedingungen, nicht aber, soweit es sich um die Chemie der Vorgänge handelt. Hinsichtlich der physikalischen Bedingungen ist es bei den Schmelzungen in den kleinen Tiegeln möglich, Grenzverhältnisse zu schaffen; es sei nur an die beiden Grenzfälle erinnert, daß die Stahlschmelze rings von Schlacke umgeben ist und nicht kocht oder aber den Tiegel unmittelbar berührt und lebhaft kocht.

Diese beiden Fälle kennzeichnen den Kern der ganzen Fragestellung. Sie zeigen ja nichts anderes, als daß für die Entkohlgeschwindigkeit Null hinsichtlich des Oxydgehaltes der Stahlschmelze bei gegebenem Kohlenstoffgehalt zwei Möglichkeiten gegeben sind. Entweder ist der Oxydgehalt der Stahlschmelze gleich oder kleiner als derjenige, der dem Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff entspricht, oder aber er kann größer, sogar viel größer sein, und der Kohlenstoff reagiert dennoch nicht unter Bildung von Kohlenoxydblase. Ein fast totes Bad ist also eine sehr unangenehme Erscheinung, weil man eben nicht mit Bestimmtheit sagen kann, welcher der beiden möglichen Fälle vorliegt. Nach Herrn Schenck müßte ein totes Bad immer den niedrigsten Oxydgehalt aufweisen. Warum gibt man sich dann die Mühe, das Bad wieder zum Aufkochen zu bringen? Doch nur deshalb, um sicher zu gehen, daß der Kohlenstoff auch wirklich reagiert und die Oxydationswirkung der Schlacke abwehrt.

Wenn aus unseren Ausführungen der Schluß gezogen wird, ein sehr schnell heruntergefrischtes Bad müsse danach den niedrigsten Sauerstoffgehalt zeigen, so ist das eine völlige Verkennung

unserer Auffassung. Wird das Bad sehr schnell heruntergefrischt, so heißt das, die oxydierenden Bedingungen im Ofen sind sehr scharf. Solange der Gehalt des Kohlenstoffs noch hinreichend hoch ist, kann er sich noch kräftig dagegen wehren; sein Gehalt wird aber schon früh sehr klein, so daß er zuletzt nicht mehr der immer noch kräftigen Oxydationswirkung der Schlacke entgegenwirken kann. Bei einem schnell heruntergefrischtem Bad ist auch meist zum Schluß die Entkohlungsgeschwindigkeit kleiner als bei einem gleichmäßig gefrischten Bad, in dem der Kohlenstoff bis zum Schluß noch reagieren kann. Es ist nicht schwer, durch hohe Erzzugaben und sehr hohe Eisenoxydulgehalte der Schlacke eine

dende Bedeutung der Temperatur für das Einsetzen und die Wirkung der Reaktion des Kohlenstoffs.

In die Erörterung wurde auch die Oxydationswirkung der Gasphase im Siemens-Martin-Ofen hineingezogen. Gerade dieser so wichtige Vorgang spricht gegen die Auffassung, daß sich hinsichtlich der Oxydverteilung zwischen Bad und Schlacke das Gleichgewicht sehr nahe einstellen könne; denn diese Oxydationswirkung der Gasphase hat zur Folge, daß die Schlacke nicht einmal in sich im Gleichgewicht ist; in den oberen Teilen der Schlacke im basischen Ofen liegt stets ein höherer Gehalt an Eisenoxyd vor als in den mit der Stahlschmelze in unmittelbarer

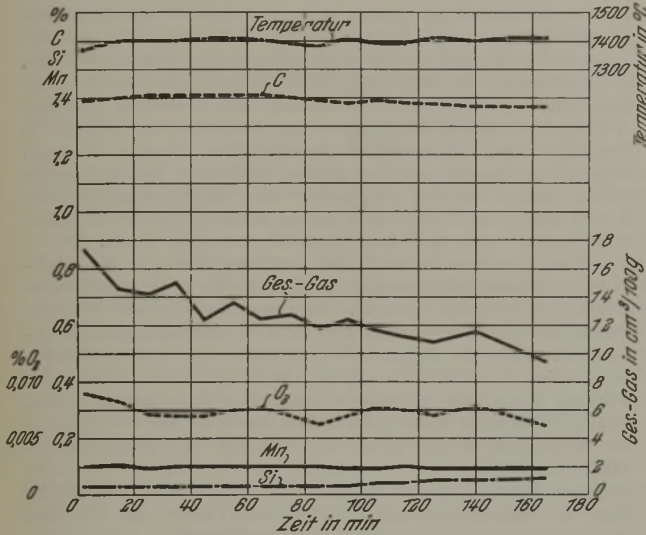


Abbildung 36. Siliziumreduktion bei 1400°. (Bardenheuer und Bottenberg.)

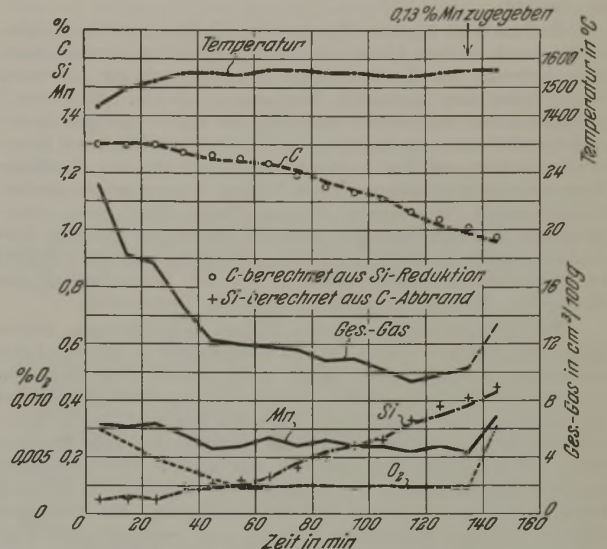


Abbildung 37. Siliziumreduktion bei 1550°. (Bardenheuer und Bottenberg.)

weitgehende und schnelle Entkohlung zu erzwingen; viel wichtiger ist es, den Kohlenstoff so sehr zum Leben zu bringen, und am Leben zu erhalten, daß er auch bei einem der Konzentration nach geringeren Angebot an leicht reduzierbaren Oxyden seine volle Fähigkeit als Reduktionsmittel entfaltet, so daß er auch nicht vor schwerer reduzierbaren Oxyden (wie Manganoxydul und Kieselsäure) haltmacht. Wie groß seine Reduktionswirkung selbst auf die schwer reduzierbare Kieselsäure sein kann, zeigen doch die in der Abb. 5 zusammengefaßten Versuchsergebnisse mit aller Deutlichkeit. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, als Reduktionsmittel zu wirken, wird eben meist gründlich unterschätzt, und gerade die beiden Grenzfälle bei den Versuchen in den kleinen Tieglern haben gezeigt, woran das liegt.

Herr Schenck glaubt durch die Anwendung seines Rechenverfahrens auf die sauren Siemens-Martin-Schmelzungen, die Herr Thanheiser mitgeteilt hat, dessen Gültigkeit erneut nachgewiesen zu haben. Da zu diesen Ausführungen Herr Thanheiser Stellung nehmen wird, seien hier noch einige Versuchsergebnisse erörtert, die von P. Bardenheuer und W. Bottenberg³⁰⁾ bei Schmelzungen im kernlosen Induktionsofen von 300 kg Fassungsvermögen mit saurer Zustellung gewonnen wurden. Diese zeigen mit aller Deutlichkeit, daß hier die Beziehungen zwischen Frischgeschwindigkeit und Oxydgehalt in keiner Weise der Auffassung von Herrn Schenck entsprechen. Abb. 36 zeigt eine Schmelzung mit etwa 1,4 % C als Anfangsgehalt, die bei einer Temperatur von etwa 1400° durchgeführt wurde; der Kohlenstoff hat praktisch nicht reagiert (Entkohlungsgeschwindigkeit: < 0,02 % C je h). Abb. 37 und 38 zeigen nahezu den gleichen Einsatz bei etwa 1550 und 1650°. Bei diesen Schmelzungen hat der Kohlenstoff lebhaft reagiert, bei 1550° zuletzt mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 % C je h und bei 1650° sogar mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,4 % C je h. Nach der Auffassung von Herrn Schenck sollte die erste Schmelzung den niedrigsten Oxydgehalt aufweisen, weil sie neben dem hohen Kohlenstoffgehalt die geringste Frischgeschwindigkeit zeigt; die beiden lebhaft kochenden Schmelzungen hätten viel höhere Sauerstoffgehalte zeigen sollen. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall; der Sauerstoffgehalt ist bei den lebhaft kochenden Schmelzungen viel niedriger als bei der nicht zum Kochen gelangten; er sinkt bei diesen Schmelzungen gerade dann ab, wenn der Kohlenstoff zu reagieren beginnt. Gleichzeitig kennzeichnen die Schmelzungen in Abb. 36 bis 38 die einschnei-

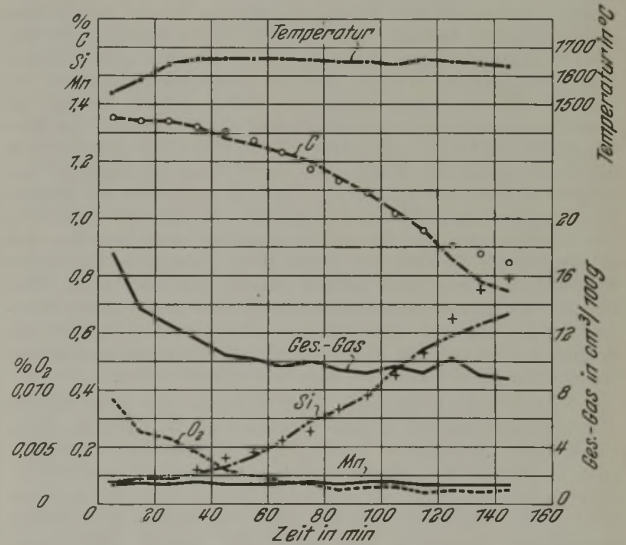


Abbildung 38. Siliziumreduktion bei 1650°. (Bardenheuer und Bottenberg.)

Berührung stehenden³¹⁾. Das Siemens-Martin-Verfahren kann durchaus als das mittlere Ergebnis der beiden entgegengesetzten Vorgänge: Oxydationswirkung der Gasphase bzw. der Erzzugaben und Reduktionswirkung des Kohlenstoffs unter aufgefaßt werden. Der ganze Vorgang ist also in dauerndem Fluß; der Fluß wird geregelt durch den Kohlenstoff; er schafft den eingebrachten Sauerstoff wieder aus dem Reaktionssystem heraus. Er drückt den Oxydgehalt der Stahlschmelze unter denjenigen, den ihr die Schlacke gemeinsam mit der Gasphase aufzwingen möchte. Von seiner Reduktionswirkung im Vergleich zu der Oxydationswirkung der Gasphase hängt es auch ab, ob in der Schlacke die Menge der Eisenoxye ($FeO + Fe_2O_3$) zunimmt oder absinkt. Das Kochen der Stahlschmelze ist das einzige Kennzeichen dafür, daß der Kohlenstoff der Oxydation des Eisens durch Schlacke und Gasphase entgegenwirkt.

³⁰⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 16 (1934) S. 93/96.

³¹⁾ Siehe z. B. C. H. Herty jun.: Min. Metallurg. Investig. Bull. 69 (1934).

Sicher gibt es Bedingungen, unter denen der Kohlenstoff auch bei hohen Oxydgehalten der Stahlschmelze nur sehr langsam unter Abgabe von Kohlenoxyd reagiert, das haben ja gerade die Schmelzversuche in den kleinen Tiegeln deutlich gezeigt. Wenn aber die physikalischen Bedingungen für die Abgabe des Kohlenoxyds günstig sind, reagiert er sehr schnell. Diese Aussage ist dadurch belegt, daß hohe Entkohlgeschwindigkeiten selbst bei sehr kleinen Oxydgehalten der Stahlschmelze erzielt werden können, und zwar nicht nur in den kleinen Laboratoriumstiegeln (etwa 0,6 % C je h), sondern auch bei Schmelzungen in Induktionsöfen von 300 kg Fassungsvermögen (etwa 0,4 % C je h in Abb. 38).

Daß auch im Siemens-Martin-Ofen die Reaktion des Kohlenstoffs durch äußere Umstände kräftig gefördert werden kann, darauf weisen die Erscheinungen hin, die nach der Loslösung eines Teiles der Herdsohle beobachtet werden. Eine durch mäßiges Erzen eingeleitete Belegung des Kochvorganges dauert meist auch dann noch an, wenn der Gehalt der Schlacke an Eisenoxyden wieder auf den Anfangswert abgesunken ist. In diesen Zusammenhang gehört auch die Frage: Warum zeigen gewisse Schmelzungen im sauren Siemens-Martin-Ofen eine ausgesprochene Siliziumreduktion, während andere bei gleichem Einsatz eine solche nicht zeigen? Diese Erscheinung steht offenbar in unmittelbarem Zusammenhang mit der Beschaffenheit der Herdsohle. Wichtig ist natürlich auch die Temperatur.

Die Beobachtungen an den kleinen Schmelzungen dürfen sicher nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in den Großöfen übertragen werden. Aber gaben nicht gerade diese Beobachtungen die Hinweise dafür, welche Unregelmäßigkeiten bei der Reaktion des Kohlenstoffs auftreten können? Nach Herrn Schenck ist der Ablauf der Entkohlungsreaktion kein Problem mehr. Wir können demgegenüber aus unseren Beobachtungen nur den Schluß ziehen: Die Reaktion des Kohlenstoffs ist auch heute noch das Problem der Stahlerzeugung. Sie kann von Fall zu Fall ganz verschieden ablaufen und besonders auch ganz verschiedene Wirkungen zeigen, selbst wenn die chemischen Bedingungen sehr gleichartig erscheinen.

Zu den Ausführungen von Herrn Hengstenberg ist zu bemerken, daß sicher eine Beziehung zwischen Ausfall und Frischgeschwindigkeit besteht. Das sind die Beobachtungen, die der Abb. 33 zugrunde liegen; denn die auf der Abszisse aufgetragenen Eisenoxydulgehalte wurden aus der Frischgeschwindigkeit berechnet. Die Abbildung besagt also nichts anderes, als daß bei einer bestimmten Frischgeschwindigkeit ein Mindestwert des Ausfalls bei dieser Stahlsorte eintritt. Es ist aber nicht erwiesen, daß die Oxydhalte des Stahles mit der Frischgeschwindigkeit ansteigen; es kann durchaus so sein, daß die Schmelzen mit höherer Frischgeschwindigkeit den niedrigsten Oxydgehalt aufweisen. Die Ausführungen von Herrn Hengstenberg bestätigen nur, daß es offenbar für die Güte der Stähle nicht gleichgültig ist, ob der Kohlenstoff zuletzt noch lebhaft reagiert hat oder nicht. Das Beispiel des sauren Radreifenstahles ist aber gerade dafür kennzeichnend, daß bei sehr geringer Frischgeschwindigkeit am Schluß der Schmelzung die Schwierigkeiten stärker wachsen als dann, wenn die Schmelze bis zum Schluß noch kocht.

F. Körber, Düsseldorf: Herr Schenck hat dem Institut den Vorwurf gemacht, es habe versäumt, die im Laboratoriumstiegel unter „kapillaren“ Bedingungen festgestellten Ergebnisse auch im Stahlwerk nachprüfen zu lassen. Dieser Vorwurf ist insofern nicht berechtigt, als eine solche Nachprüfung durchgeführt worden ist. Abgesehen von den schon von meinen Mitarbeitern angeführten Beispielen liegt noch eine weitere geschlossene Untersuchungsreihe an basischen Siemens-Martin-Schmelzungen vor. Leider konnten wir nicht so, wie es mein Wunsch war, das Ergebnis dieser Versuchsreihe heute als einen vierten Vortrag anhängen aus dem einfachen Grunde, weil es sich um die Unterlagen für eine Dissertation handelt, die noch nicht eingereicht ist. Es handelt sich um eine Untersuchung, die Herr Dipl.-Ing. Leiber auf der August-Thyssen-Hütte durchgeführt hat, von der ich jetzt doch einige der wichtigsten Ergebnisse bekanntgeben muß.

Daß die Sauerstoffwerte, wie sie bei der üblichen Probenahme im Stahlwerk gefunden worden sind, nicht einwandfrei sind, ist wiederholt heute von meinen Mitarbeitern betont worden. Wir haben bei dieser Probenahme im Schöpfloßel und beim Eingießen in die Probekokille die Möglichkeit von zusätzlichen Oxydationen. Wir haben darüber hinaus bei den basischen unruhigen Schmelzen noch die Möglichkeit der Herabminderung des Sauerstoffgehaltes durch das Auskochen bei der Erstarrung, so daß es nicht ganz klar zu übersehen ist, wie die an den so genommenen Proben gefundenen Sauerstoffwerte zu den wahren Sauerstoffgehalten im Stahlbad liegen. Die neuen Untersuchungen haben nun hier einen wesentlichen Fortschritt gebracht, indem die Probenahme unter

Bedingungen erfolgt ist, bei denen jede Beeinflussung des Sauerstoffgehaltes, sei es durch Oxydation durch die Schlacke, Oxydation durch die Luft, durch Herauskothen usw., verhindert worden ist.

Die Sauerstoffgehalte, die sich so ergaben, sind in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt eingetragen worden. Wenn Sie demnächst die Ergebnisse in der Abbildung sehen werden, so werden Sie bestätigt finden, daß diese Werte ebenso nahe bei der von Vacher und Hamilton im Laboratorium gefundenen Kurve für das Kohlenstoffgleichgewicht liegen, wie es bei den kleinen Laboratoriumsschmelzen der Fall gewesen ist, deren Ergebnisse uns Herr Oelsen in Abb. 4 für den Fall, daß die sauren Schmelzen im Tiegelchen gekocht hatten, vorgeführt hat — und diese technischen Schmelzungen hatten ebenfalls ordnungsmäßig gekocht. Es ist also nicht das Ergebnis reiner Laboratoriumsuntersuchungen, wenn wir sagen, der Sauerstoffgehalt einer gut kochenden Schmelze liegt sehr nahe bei der von Vacher und Hamilton gezeigten Gleichgewichtskurve der Entkohlung, sondern diese Aussage ist bestätigt durch einwandfrei durchgeführte Sauerstoffbestimmungen an Proben aus dem großen Stahlbade des technischen Ofens. Genau auf der von Vacher und Hamilton angegebenen Kurve dürfen die Werte nicht liegen, sondern stets etwas höher, weil das Bad sonst nicht kochen, sondern tot sein würde.

Bemerkenswert ist noch, daß nach dem Erzen in dem Stahlbade ein Konzentrationsgefälle des Sauerstoffs von der Schlackenschicht aus festgestellt wurde. Aber auch die in großer Nähe der Schlackenberührungsflächen mit allen Vorsichtsmaßnahmen genommenen Proben liegen noch unterhalb der Sauerstoffwerte, wie sie sich nach dem Vorschlage von Herrn Schenck berechnen würden. Ich möchte aus dieser Erkenntnis die Folgerung ziehen, daß in dem Falle eines gründlichen Kochens der Schmelze, so wie es der Stahlwerker haben will, es kaum noch notwendig sein wird, Sauerstoffproben zu nehmen und den Sauerstoff zu bestimmen, vielmehr haben wir dann den besten Wegweiser für die Lage des Sauerstoffgehaltes in dem von Vacher und Hamilton im Laboratorium festgestellten Versuchsergebnis.

Wenn man aber die Frischgeschwindigkeit über Gebühr steigert, wie es unmittelbar nach dem Erzen der Fall ist, dann ist es klar, daß man wesentlich höhere Werte bekommt, wie ich schon andeutete.

Noch eine bemerkenswerte Feststellung hat sich ergeben. Bei einer größeren Anzahl von Schmelzen wurde die Manganbewegung in Abhängigkeit von der Entkohlgeschwindigkeit verfolgt. Im großen Mittel war ein ausgesprochener Anstieg der Manganreduktion mit steigender Entkohlgeschwindigkeit festzustellen, selbstverständlich wieder normale Frischbedingungen für das Stahlbad vorausgesetzt. Bei den schwächsten beobachteten Frischbedingungen trat im überwiegenden Maße eine Oxydation des Mangans ein, und je stärker bei normal durchgeführten technischen Schmelzungen die Frischgeschwindigkeit anstieg, um so stärker war die Einwanderung des Mangans aus der Schlacke in das Bad, um so stärker war also die reduzierende Wirkung innerhalb der Stahlschmelze für die Aufnahme des Mangans. Wie das mit einem stark steigenden Sauerstoffgehalt in der Schmelze vereinbart werden soll, ist mir nicht erklärlich.

C. Schwarz: Hierzu ist noch zu bemerken, daß starkes Frischen unter allen Umständen starke Konzentrationsgefälle zur Folge haben muß und umgekehrt. Das verbrauchte Eisenoxydul muß von der Schlacke nachgeliefert werden. Dazu ist ein Konzentrationsgefälle nötig, das theoretisch unter Vernachlässigung der Konvektion verhältnismäßig den nachwandernden Mengen sein muß. Hier sei nur auf einen bekannten, wenn auch hinkenden Vergleich hingewiesen. Man setze an die Stelle von Schlacke und Stahl zwei übereinanderliegende Wassergefäße. Von dem oberen (Schlacke) führt ein mit einem Hahn zu regelndes Rohr in das untere. Das untere Gefäß (Stahl) besitzt einen regelbaren Abfluß. Das obere Gefäß wird aus irgendeiner Leitung (Verbrennungsgase) mit Wasser versorgt. Je nach der Einstellung der beiden Regulierhähne werden sich die Wasserspiegel in den beiden Gefäßen zueinander in ein gewisses Verhältnis setzen. Außerdem werden sie noch von der zufließenden Wassermenge abhängig sein. Setzt man für die zufließende Wassermenge die Oxydationsfähigkeit der Ofenatmosphäre, für die Einstellung des Regelhahnes zwischen den beiden Gefäßen die Reaktionsfähigkeit der Schlacke und endlich für die Einstellung des Ablaufhahnes aus dem unteren Gefäß Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffes im Stahl mit dem vorhandenen Eisenoxydul, so lassen sich aus diesem Bild eine große Reihe zutreffender Schlüsse ziehen.

Der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Kohlenstoff und Eisenoxydul würde die Anbringung des Ablaufhahnes etwas oberhalb des Gefäßbodens entsprechen; sinkt der Wasserspiegel

bis auf die Höhe dieses Ueberlaufes, so kann kein Wasser mehr abfließen (statisches Gleichgewicht); im übrigen wird die abfließende Menge von der Höhe des Wasserspiegels über dem Ueberlauf abhängig sein (Konzentrationsgefälle = Abstand vom Gleichgewicht).

Die Anwendung der Gleichgewichtsformulierung von Vacher und Hamilton, die auf rein statischer Grundlage aufgebaut ist, auf rein dynamische Vorgänge, die mit den statischen Verhältnissen nur in dem einen Punkt in Beziehung gebracht werden können, daß sie nämlich das statische Gleichgewicht erreichen wollen, scheint doch etwas gewagt. Wenn im übrigen das Gleichgewicht nur wenig überschritten wäre, so würde das mit der Tatsache nicht vereinbar sein, daß etwas Ähnliches wie ein Siedeverzug beim Auskochen unberuhigter Stähle unbedingt angenommen werden muß. Meines Wissens dürfte die Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoff-Eisenoxydul-Gleichgewichtes nicht ausreichen, um einen Kohlenstoffverlust von durchschnittlich 0,025 % C beim Auskochen unberuhigten Stahles zu erklären.

G. Thanheiser, Düsseldorf: Herr Bardenheuer hat schon früher darauf hingewiesen, daß bei den von uns untersuchten Schmelzungen mit verhältnismäßig langsamen Entkohlungsgeschwindigkeiten eine gute Uebereinstimmung zwischen den analytisch bestimmten Sauerstoffgehalten und den rechnerisch nach dem von Herrn Schenck angegebenen Verfahren ermittelten besteht³²⁾. Diese Uebereinstimmung sagt jedoch nichts darüber aus, ob die Voraussetzungen, die für diese Berechnung notwendig sind, zutreffen, denn Herr Schenck hat im Verlauf von basischen und sauren Siemens-Martin-Schmelzungen den Sauerstoffgehalt des Bades ermittelt und diesen ermittelten Sauerstoffgehalt rechnerisch mit der Entkohlungsgeschwindigkeit in Beziehung gebracht. Sind daher in einem Bad unter ähnlichen Bedingungen wieder gleiche Sauerstoffgehalte vorhanden, dann muß dies auch die Rechnung ergeben. Liegen aber abweichende Schmelzbedingungen vor, dann können ganz andere Ergebnisse erhalten werden, wie ja Herr Oelsen an Hand der Versuche von Bardenheuer und Bottenberg gezeigt hat.

Entscheidend für die Bewertung der beiden Anschauungen ist die Frage: Welche Reaktion beherrscht den Ablauf des metallurgischen Geschehens im Ofen? Nach der Anschauung des Herrn Schenck ist für die Entkohlungsgeschwindigkeit der im Bad vorhandene Sauerstoffgehalt maßgebend. Wie aus den von uns und Herrn Schenck gezeigten Abbildungen hervorgeht, sind diese Sauerstoff- bzw. Eisenoxydulgehalte des Bades sehr klein. Es sind in den angeführten Schmelzungen etwa 0,045 % FeO im Bade vorhanden. Diese Eisenoxydulmenge ist aber nur imstande, insgesamt 0,0075 % C zu oxydieren. Wäre also der Eisenoxydulgehalt des Bades maßgebend für die Entkohlungsgeschwindigkeit, dann müßte dieser Eisenoxydulgehalt durch die Einwanderung aus der Schlacke dauernd ergänzt werden. Diese Ergänzung des Eisenoxydulgehaltes muß nach der Annahme des Herrn Schenck der schnellste Vorgang sein, da ja hiernach die Höhe des Eisenoxydulgehaltes des Bades maßgebend für die Entkohlungsgeschwindigkeit ist. Dieser Annahme widersprechen aber die Ergebnisse unserer Untersuchungen, wie sich am besten an Hand der gezeigten Lichtbilder nachweisen läßt. In Abb. 15 sind die für die saure Schmelzung V analytisch ermittelten Sauerstoffgehalte eingetragen, die, wie Herr Bardenheuer und Herr Schenck ausgeführt haben, gut mit den errechneten Werten übereinstimmen. Wir haben zu dieser Abbildung gesagt, daß die ermittelten Sauerstoffgehalte des Bades höher sind als die für den Gleichgewichtsfall von Vacher und Hamilton angegebenen, und sie müssen das auch sein, wenn überhaupt noch eine Entkohlung eintreten soll, denn im Gleichgewichtsfall würde das Bad tot sein. Der Sauerstoffgehalt des Bades der Schmelzung V liegt gegen Ende bei etwa 0,007 % und ist, wie Herr Schenck bereits sagte, etwa doppelt so hoch wie der für den Gleichgewichtsfall von Vacher und Hamilton angegebene. Betrachtet man nun die Abb. 16, in der die gleichen Sauerstoffgehalte der Schmelzung V mit den aus dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke für den Gleichgewichtsfall berechneten Werte angegeben sind, so zeigt diese Abbildung deutlich, daß die bestimmten Sauerstoffwerte gegen Schluß der Schmelzung viel kleiner sind, als dem Gleichgewichtsfall entspricht. Jedenfalls liegen die Sauerstoffwerte viel näher dem Gleichgewicht der Kohlenstoffreaktion im Bad als denen, die sich für den Gleichgewichtsfall aus der Zusammensetzung der Schlacke errechnen. Daraus zogen wir den Schluß, daß nicht der Eisenoxydulgehalt der Schlacke, sondern der Kohlenstoffgehalt des Bades in erster Linie maßgebend für seinen Sauerstoffgehalt ist.

Diese Schlußfolgerung wird durch die Tatsache gestützt, daß unter Schlacken mit etwa 20 % FeO eine starke Siliziumreduktion eintritt. Die beobachtete Siliziumreduktion unter diesen Be-

dingungen ist nur möglich, weil der Sauerstoffgehalt des Bades durch die Reaktion des Kohlenstoffs niedrig gehalten wird. Die Folge des niedrigen Sauerstoffgehaltes des Bades ist die Ausbildung der Kieselsäureschicht, die ja auch nach den Ausführungen des Herrn Schenck als gesichert gelten kann. Eine andere annehmbare Erklärung für die beobachteten Erscheinungen als den beherrschenden Einfluß der Kohlenstoffreaktion auf den Ablauf der gesamten Schmelzung gibt es nicht.

Ich bin natürlich mit Herrn Schenck einer Meinung, daß in dem Fall, wo das Bad nur mit Kieselsäure bedeckt ist, das Gleichgewicht zwischen Bad und Kieselsäure angestrebt wird. Aber wie soll die Bildung dieser Kieselsäureschicht erklärt werden, wenn dauernd Konzentrationsausgleich zwischen Bad und Schlacke besteht? Die Bildung der Kieselsäureschicht setzt voraus, daß der Sauerstoffgehalt des Bades niedriger ist, als dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke entspricht. Denn treten in der Schlacke Unterschiede in der Konzentration der einzelnen Bestandteile auf, dann muß dafür ein Grund vorhanden sein. Dieser Grund kann nur, wie bereits mehrfach ausgeführt, der durch die Kohlenstoffreaktion niedrig gehaltene Sauerstoffgehalt des Bades sein.

H. Schenck: Es empfiehlt sich, die Frage der Kohlenstoffreaktion innerhalb des Metalls und die der Gleichgewichtseinstellung zwischen Metall und Schlacke zunächst getrennt zu betrachten.

a) Kohlenstoffreaktion innerhalb des Metalls.

Ich werde mich in dem Augenblick der von Herrn Oelsen geäußerten Auffassung, daß „ein Rückschluß aus der Entkohlungsgeschwindigkeit auf den Oxydgehalt der Stahlschmelzungen unmöglich“ sei, anschließen, wenn an einer flüssigen, auf ausreichender Temperatur befindlichen Stahlschmelzung technischen Ausmaßes durch einwandfreie Versuchsausführung der Beweis des Nichtzutreffens der von Herrn Oelsen besprochenen Beziehung innerhalb der von mir angegebenen Gültigkeitsgrenzen erbracht wird.

Erläuternd muß dazu bemerkt werden, daß ich als selbstverständlich für das Vorhandensein der Beziehung angenommen habe, daß die Temperatur nicht unterhalb der Grenze liegt, bei der man mit dem Auftreten der chemischen Wechselwirkungen im Stahlbade zu rechnen beginnt, d. h. bei etwa 1480° (berichtigt). Unterhalb dieser Temperatur sind die Sauerstoffbestimmungen für den Stahlwerker aus verschiedenen Gründen nicht von besonderem Belang. Leider habe ich dies bloß stillschweigend als Selbstverständlichkeit betrachtet; im Hinblick auf die von Herrn Oelsen als Gegenbeweis erbrachte Abb. 36 ist aber der Hinweis notwendig, daß eine Schmelzung, die mit 1400° (berichtigt, unberichtigt vielleicht 90° tiefer) noch teilweise fest sein dürfte, nicht gerade geeignet ist, die Zusammenhänge zu klären.

Wegen der Bedingungen für eine einwandfreie Versuchsausführung bemerke ich, daß wir von der unbedingten Eignung der Kupferkokillen, die im Kaiser-Wilhelm-Institut bisher ausschließlich zur Probenahme benutzt wurden, niemals überzeugt waren. Wie auch durch den Vortrag von Herrn Bardenheuer wieder bestätigt wurde, kann aus dem unberuhigt in die Kupferkokille vergossenen Stahl bei der Erstarrung eine nicht nachprüfbar Menge Kohlenstoff und Sauerstoff herauskochen. Besonders die schnell heruntergefrischten und die heißen Schmelzungen neigen zur Gasabgabe, während bei langsam kochenden und matten Schmelzungen die Reaktion eingeforen wird. Die betrieblichen Beobachtungen beim Vergießen unruhigen Stahles lassen hier viele Schlüsse zu. Diese Unsicherheiten des Versuchsvorganges spiegeln sich in den Abb. 37 und 38 von Herrn Oelsen deutlich wider; bei der heißen und schnell heruntergefrischten Schmelzung (Abb. 38) ist der Sauerstoffgehalt tatsächlich auf Werte unterhalb der Gleichgewichtskonzentration verschwunden. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei einigen der von Herrn Bardenheuer verfolgten basischen Siemens-Martin-Schmelzungen.

Herr Thanheiser versichert ausdrücklich, daß bei seinen, dem sauren Siemens-Martin-Ofen entnommenen Proben kein Sauerstoffverlust eingetreten sei; dem entspricht, daß gerade bei diesen Schmelzungen die Ermittlung des Eisenoxydulgehaltes aus dem Verlauf der Kohlenstoffreaktion zu guter Uebereinstimmung mit der Analyse geführt hat. Die Lage ist also zur Zeit folgende: Neben den von uns untersuchten zahlreichen Schmelzungen bestätigen auch die vom Eisenforschungs-Institut untersuchten Betriebsschmelzungen, sofern sie unter einwandfreien Versuchsbedingungen verfolgt wurden, die von uns behaupteten Beziehungen zwischen Frischgeschwindigkeit, Kohlenstoff- und Eisenoxydulgehalt. Die gegensätzliche Auffassung des Kaiser-Wilhelm-Instituts stützt sich auf Schmelzungen im Laboratoriumstiegel sowie auf Betriebsmessungen, die wegen ungeeigneter Versuchsausführung fehlerhaft sind.

³²⁾ Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 1051.

Auf diese Fehlerquelle habe ich übrigens schon vor mehr als $2\frac{1}{2}$ Jahren aufmerksam gemacht³³⁾; sie hat leider offenbar auch bei einer früheren Arbeit von Herrn Bardenheuer³⁴⁾ Anlaß zu der Folgerung gegeben, daß der Sauerstoff einer weichen Schmelzung infolge der Desoxydation mit Silizium und Mangan außerordentlich stark ansteige. Um so mehr ist die Mitteilung von Herrn Körber zu begrüßen, daß nunmehr von Hamborn aus durch Herrn Leiber eine Untersuchungsreihe in Gang gesetzt wurde, bei der alle Fehler vermieden sind. Aus einer früheren Äußerung des Herrn Leiber³⁵⁾ glaube ich schließen zu dürfen, daß er sich an unsere Versuchsverfahren angelehnt hat; wenn die Ergebnisse dieser Untersuchung vorliegen, wird man sich über die Ursache etwa noch bestehender Abweichungen unterhalten können.

Da wir, wie betont, in unseren Oefen verschiedenster Größe die Kohlenstoffreaktion in ihrer Eigenschaft als Indikator des Eisenoxydulgehaltes immer wieder bestätigt finden, ist die Achsenbezeichnung auf den von Herrn Hengstenberg gezeigten Abbildungen durchaus in Ordnung. Es müßte schon ein Zufall sein, wenn gerade hier die Beziehungen nicht zutreffen sollten. Jeder Betriebsmann wird es vorziehen, den Eisenoxydulgehalt aus der Kohlenstoffreaktion schnell zu ermitteln, als die Probe zwecks Sauerstoffbestimmung zum Laboratorium zu schicken, deren Ergebnis er nachträglich nur noch zur Kenntnis nehmen kann.

b) Gleichgewichtseinstellung zwischen Stahl und Schlacke.

Es sind die Fälle auseinanderzuhalten, daß bei der Reduktion der leicht reduzierbaren Oxyde Eisenoxydul und Manganoxydul durch den Kohlenstoff des Stahlbades entweder ein heterogenes Gemenge entsteht oder die Schlacke in vollem Umfange homogenflüssig erhalten bleibt.

Der erste Fall kann beim sauren Verfahren auftreten unter der Bedingung, daß die Sättigungsgrenze der Schlacke für Kieselsäure erreicht ist; die feste Kieselsäure bildet sich natürlich da, wo die Reaktion stattfindet, also an der Berührungsfläche mit dem Metall; die Haut wird verstärkt durch vom Herd abgelöste Kieselsäure. Da aber die ausgeschiedene Kieselsäure nicht mehr in Lösung geht, besteht kein Anreiz zum Konzentrationsausgleich; zu erwarten ist nur ein mechanisches „Hineinrühren“ der Haut, das aber um so unvollkommener bleiben muß, je geringer die Kochbewegung ist. Es ist klar, daß in diesem Falle von einer Gleichgewichtseinstellung des Metalls und der flüssigen Schlacke nicht gesprochen werden kann, denn beide treten infolge der trennenden Haut ja gar nicht in unmittelbare Wechselwirkung.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Schlacke trotz der Einwirkung des Kohlenstoffs homogenflüssig bleibt, was im basischen Ofen im allgemeinen der Fall ist und im sauren Ofen der Fall sein kann. Kochbewegung und Diffusion unterstützen sich hier, einen Konzentrationsausgleich zu bewerkstelligen; berücksichtigt man noch, daß die Dicke der Schlackendecke üblicherweise 10 cm nicht übersteigt, so erscheint mir die Annahme bemerkenswerter Konzentrationsunterschiede in einer bewegten Schlacke doch sehr theoretischer Natur zu sein, zumal da eine zuverlässige Probenahme in verschiedenen Höhen der Schlackendecke sehr schwierig sein dürfte. Wegen der Gleichgewichtseinstellung dürften sich die Ansichten nähern, wenn bei eingehender Beobachtung des Schmelzanges im Siemens-Martin-Ofen von der Auffassung abgegangen wird, daß der Sauerstoffaustausch beim Kochen sich einseitig nach der in Abb. 39 dargestellten Weise *a* vollziehe. Da das Metall beim Kochen in den Ofenraum gestoben wird, von wo es teilweise oxydiert durch die Schlacke

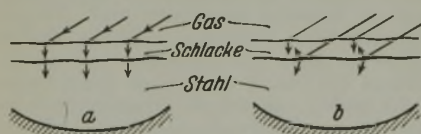


Abbildung 39 a und b. Verschiedenartige Vorstellungen von der Einwanderung des Sauerstoffes in das Metall im Siemens-Martin-Ofen.

in das Metall zurückfällt, kann man sich die Sauerstoffübertragung etwa nach Abb. 39 *b* vorstellen; dort ist angedeutet, daß der vom herabfallenden Metall mitgebrachte Sauerstoff sich zwischen Schlacke und Stahl verteilen kann, daß also der Fluß des Sauerstoffes sich nicht einseitig von der Schlacke zum Stahl bewegt, sondern auch umgekehrt, wenn die Gasoxydation stärker wird. Bei einer solchen Art der Wechselwirkung ist doch die nahe Gleichgewichtseinstellung keineswegs ausgeschlossen; die Wahrscheinlichkeit einer solchen erhöht sich noch, wenn man beachtet, daß die von verschiedenen Seiten entwickelten Formulierungen für die Mangan- und Phosphorgleichgewichte in technischen Oefen

doch weitgehend auf alle Oefen übertragbar sind. Der Einwand, es handle sich immer um „ähnliche“ Prozesse, bedarf einer weiteren Erläuterung; mir scheint schon viel damit gewonnen zu sein, daß die Ähnlichkeit immer genügend groß ist, um die Gesetzmäßigkeiten bestätigt zu finden, sofern keine fehlerhaften Versuchsbindungen angewendet werden.

Was nun die Vereinigung der beiden oben erörterten Punkte, also Gleichgewichtseinstellung zwischen Stahl und Schlacke, sowie Rolle der Kohlenstoffreaktion, betrifft, so ist mir nicht klar geworden, welche meiner Ausführungen die Veranlassung gewesen ist, daß die Auffassung vom vorherrschenden Einfluß der Kohlenstoffreaktion auf den Ablauf der gesamten Schmelzung so besonders betont wird. Es ist jedem Stahlwerker wohlbekannt, daß der Kohlenstoff den von der Schlacke und vom Gas an den Stahl abgegebenen Sauerstoff wegführt; insofern bieten die Mitteilungen der Herren Oelsen und Thanheiser nichts Neues, aber auch keinen Beitrag zu der Frage, ob der Sauerstoff schnell oder langsam in das Bad wandert. Auch die Auffassung von Herrn Thanheiser, daß die Kieselsäurehaut durch Reduktion des Eisen- und Manganoxyduls durch Kohlenstoff entstehe, bezweifelt wohl niemand. Man muß sich nur darüber klar werden, daß die ausgeschiedene Kieselsäure sprunghaft auftritt, sobald der Eisenoxydulgehalt der Schlacke bzw. des Stahles einen gewissen (temperaturabhängigen) Wert unterschreitet, nicht etwa, daß das völlige Verschwinden von Eisenoxydul aus dem Stahl Vorbedingung ist. Mit der Tatsache, daß dieser Eisenoxydulgehalt klein ist, steht aber im Einklang, daß die saure Schmelze üblicherweise langsamer kocht. Die Eigenschaft des Kohlenstoffs, als Indikator des Eisenoxydulgehaltes aufzutreten, wird hierdurch aber keineswegs beeinträchtigt, wie ich an den sauren Schmelzen des Herrn Thanheiser (Abb. 28 bis 30), bei denen eine Haut aufgetreten war, zeigen konnte.

G. Thanheiser: Herr Schenck hat ausgeführt, daß er bei der Ableitung seiner wissenschaftlichen Arbeiten immer darauf aufgebaut habe, daß Stahl und Schlacke wirklich in lebhafter Kochbewegung sind. Bei dem sauren Verfahren besteht nach seiner Aussage jedoch nur eine geringe Kochbewegung, so daß in diesem Falle das Vorhandensein zweier Schichten in der Schlacke möglich ist. Zu diesen Ausführungen ist zu sagen, daß für das saure Siemens-Martin-Verfahren eine Entkohlungsgeschwindigkeit bis zu 0,20 % C/h nicht als klein bezeichnet werden kann. Aber des weiteren hat ja Herr Schenck gerade an diesen Schmelzungen, bei denen seine Voraussetzungen demnach nicht eintreten, gezeigt, daß die berechneten Sauerstoffwerte mit den gefundenen gut übereinstimmen. Daß das Hochsteigen der Kieselsäure vom Herd bei langsamer Kochbewegung besonders groß sein soll, kann ich nicht verstehen. Ueberhaupt muß ich die Annahme, daß das Hochsteigen der Kieselsäure aus dem Herd ein ausschlaggebender Faktor für den metallurgischen Ablauf der Schmelzungen ist, ablehnen. Denn durch die an verschiedenen Stellen durchgeführten Untersuchungen wurde gezeigt, daß immer wieder derselbe gesetzmäßige Ablauf der Schmelzungen eintritt. Dies wäre nicht verständlich, wenn ein Vorgang wie das Hochsteigen der Kieselsäure aus dem Herd, der sich fast jeder Beeinflussung entzieht, von ausschlaggebender Bedeutung für den Ablauf der Schmelzungen wäre.

F. Körber: Abschließend möchte ich zu den letzten Ausführungen von Herrn Schenck nur kurz folgendes bemerken:

1. Die Schmelze der Abb. 36 war völlig flüssig, obwohl die auf der örtlich von Schlacke befreiten Badoberfläche optisch gemessene und entsprechend berichtigte Temperatur auch uns nach dem Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff um etwa 20° zu tief erschien; an den Zahlenwerten wurde aber absichtlich keine weitere unsichere Berichtigung angebracht.

2. Für die Schmelzungen der Abb. 37 und 38 wurde eine Aussage darüber, daß die Proben völlig ruhig in der Kupferkokille erstarrt sind und dementsprechend ein Oxydverlust durch Auskochen nicht eingetreten sein kann, für überflüssig gehalten, da die hohen, durch den Kohlenstoff in fast quantitativer Umsetzung mit der Kieselsäure reduzierten Siliziumgehalte für ein ruhiges Erstarren hinreichend beweiskräftig sind. Die angeführten Schmelzungen bleiben also als Gegenbeispiel bestehen, auch wenn nur bei den Schmelzungen der Abb. 37 und 38 die stillschweigende Voraussetzung von Herrn Schenck, die Temperaturen müßten oberhalb 1480° liegen, erfüllt ist. Wenn bei der Schmelzung in Abb. 38 der Sauerstoffgehalt sogar unterhalb der von Vacher und Hamilton bestimmten Kurve liegt, so muß beachtet werden, daß es sich nur um 0,001 bis 0,002 % O handelt.

Auch im übrigen bringen diese Ausführungen des Herrn Schenck sachlich nichts Neues und sind somit nicht geeignet, die in unseren Berichten und Erörterungsbeiträgen wiedergegebenen Auffassungen zu erschüttern.

³³⁾ Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 1051.

³⁴⁾ Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 491, Abb. 7.

Umschau.

Erfahrungen beim Hochofenbau.

Beim Bau eines Hochofens treten an den Ofenbauer vielerlei Fragen heran. Diese behandelt Henry D. Tyson¹⁾ eingehend vom Standpunkt des Handwerkers aus. Dementsprechend äußert er sich nicht über die chemische Zusammensetzung, Seggerkegelzahlen u. dgl., sondern erwähnt nur Namen bestimmter Steinarten.

Wenn der Aufsatz auch sehr stark auf amerikanische Verhältnisse eingestellt ist, gibt er doch dem deutschen Ofenbauer nutzbringende Anregungen.

Einleitend stellt Tyson dar, daß für feuerfeste Steine bestimmte Einheitsmaße festgelegt seien, und nennt für den Hochofenbau die Maße $228 \times 114 \times 76$ oder $\times 63$ mm³, daneben für den Bodenstein die Abmessungen $456 \times 228 \times 114$ mm³ und für den Schacht noch $342 \times 228 \times 63$ mm³.

Formsteine von größeren Ausmaßen, die man in Deutschland viel verwendet, werden nicht erwähnt, nur kleinere Keilsteine und bogenförmige Stücke für einzelne Stellen des Ofens. Auch die Verwendung von Kohlenstoffsteinen für Bodenstein, Gestell und Rast scheint in den Vereinigten Staaten nicht üblich zu sein. Deshalb werden für den beschriebenen Bau eines 750-t-Ofens 18 000 Steine für den Bodenstein gebraucht. Für ihren Einbau werden praktische Winke gegeben und die Verwendung einer beweglichen Rutsche empfohlen, um die Steine von der Abstichbühne herabzuführen, da ein Hinunterlassen mit Kran die unten arbeitenden Leute gefährdet. Bemerkenswert ist der Einbau eines dünnen Rostes aus Eisen zwischen der obersten und der zweiten Lage, der als Heizwiderstand für die elektrische Trocknung des Bodens dient. Ein Spurstein in der Mitte dient als Unterlage für eine Schablone, mit der das Aufmauern des Gestells nachgeprüft werden kann. Als einfacher und platzsparender wird vorgeschlagen, durch einige im Abstand der vorgesehenen Mauerwerksstärke mit dem Außenpanzer gleichlaufend hochgezogene Schnüre das Aufmauern des Gestells zu überwachen.

Die Formen werden beim Bau des Gestells gleich mit eingemauert und den vielfach angewandten Holzmodellen vorgezogen, um die richtige Größe der Öffnungen für sie zu erhalten. Eine Klebsandschicht von 13 mm Stärke um die Formen gelegt, erleichtert später das Ziehen.

Die Rast ist nach dem Bericht bei den amerikanischen Ofen ungepanzert, während Bodenstein, Gestell und Schacht einen geschlossenen Außenpanzer besitzen. Die Rast ist durch Kühlkästen geschützt und mit Eisenbändern bewehrt. Zu ihrem Aufbau verwendet man Steine in Keilform von $343/228$ mm und gerade Steine von 343×152 und 228×152 mm², also recht kleine Formen. Auch Sonderbogensteine für die Rast gibt es, deren Maße leider nicht erwähnt werden. Ihre Anwendung wird aber empfohlen, da sie die Arbeit erleichtern.

Nach Fertigstellung der Rast ist der Schachtpanzer erreicht; der Aufbau des Schachtmauerwerks geschieht nun von innen. Durch die Formöffnungen, aus denen die Formen gezogen sind, werden die Steine in den Ofen gebracht und auf ein festes Gerüst dicht unter der Formebene abgesetzt. Für diese Arbeit haben sich Transportbänder bewährt. Ueber dem Grundgerüst werden mit dem Fortschreiten der Arbeit weitere feste Gerüste in Abständen von je etwa 1,40 m errichtet. Die Verwendung eines hängenden Gerüsts, das hochgezogen werden kann, wird abgelehnt, da die Güte der Arbeit unter dem unsicheren Stehen leidet. Durch die Gerüste führt an einer Seite der Aufzugschacht für die Steine von der Grundbühne aus; er darf nicht in der Mitte sein, da er sonst die Anwendung einer Schablone für das Festlegen der Dicke des Schachtmauerwerks hindert. Statt einer Schablone wird auch hier das Hochziehen einer oder mehrerer starker Seile im Abstand der gewünschten Mauerwerksstärke vom Kohlensack bis zur Gicht befürwortet. Die ersten Steine jeder Lage werden bis an eines der Seile herangemauert; mit einer Meßplatte wird ihre Stärke vom Panzer aus festgestellt. Diese Meßplatte dient dann zum weiteren Ausmessen rings um den Ofenumfang.

Das Futtermauerwerk des Schachtes wird in gleichbleibender Stärke oder nach oben sich verjüngend ausgeführt. Angewandt werden die Normalsteine und Keilsteine. Als Mauerwerksstärke für den 750-t-Ofen werden genannt: 1,48 m gleichbleibend oder von 1,48 m auf 1,14 m sich nach oben verringern. Das gibt bei den verwendeten Steingrößen bis zu fünf Steinen hintereinander. Der Mörtel wird durch Preßluftleitungen in ein Gefäß auf der jeweiligen Arbeitsbühne und von dort durch Schlauchleitungen den einzelnen Maurern zugeführt.

¹⁾ Blast Furn. & Steel Plant 23 (1935) S. 408/10 472/74 u. 538/40.

Die Arbeit wird am besten in zwei Schichten durchgeführt, wovon die eine das Ofenfutter aufmauert und die zweite anschließend das Gerüst höher zieht und den freigelassenen Raum von etwa 5 cm zwischen Futtermauerwerk und Außenpanzer mit einer gut trockenen Mischung von zwei Teilen Schlackensand und einem Teil gemahlener Schamottesteine ausfüllt.

Während des Hochziehens des Schachtes wird die Gicht durch eine starke Bohlenlage abgedeckt mit einer seitlich abgeschirmten und durch Drahtgeflecht geschlossenen Mittelöffnung von 1×1 m², die zur Abführung der in dem Ofen entstehenden Wärme und schlechten Luft dient. Die Abdeckung soll die im Ofen arbeitenden Leute schützen, wenn gleichzeitig auf der Gicht gearbeitet wird. Aus Sicherheitsgründen soll der Befahrungsschacht für die Maurer auf jeder zweiten oder dritten Bühne versetzt werden.

An der Gicht endet der Ofen in einem Gewölbeansatz mit Abschlußring. Dort ist genügend Spielraum für eine Höhendehnung zwischen Panzer und Mauerwerk zu lassen, der mit einer mörtelartig angemachten Masse von Asbestabfällen und Isoliersteinbrocken verpackt wird. Anstatt einer Ausmauerung der Gasabzugsrohre wird zu einem Futter aus Gußplatten in etwa 5 cm Abstand vom Außenrohr geraten, dessen Zwischenraum mit einem Sondermörtel und Zement ausgefüllt wird.

Die Heißwindringleitung wird stückweise ausgemauert und erst dann zusammengesetzt; ein Durchmauern der ganzen Leitung im Verband zwischen den Einzelstücken wird für weniger gut erachtet. Die gerade für Ring- und sonstige Heißwindleitungen besonders hohen Beanspruchungen verlangen dementsprechend erstklassige Baustoffe und beste Arbeit.

Beim Winderhitzerbau wird das Einbringen der Schacht- und Gitterwerkssteine mit einem Transportband durch die Flugstaubreinigungsöffnung in den Brennschacht beschrieben. Von Gerüstbauten im Innern rät der Verfasser ab; er empfiehlt die Benutzung des jeweils genügend hoch nachgezogenen Gittermauerwerks als Arbeitsbühne für den Brennschacht. Die Kuppelsteine werden dann zweckmäßig außen hochgezogen, durch die Einsteigeöffnungen gebracht und mit Hilfe einer Schablone hochgemauert.

Paul Niemeyer.

Durchlauf-Sturzen- und Paketwärmofen.

Infolge der Leistungssteigerung der Blechwalzwerke haben Durchlauföfen immer mehr Eingang gefunden. In dem Sturzen- und Paketwärmofen nach *Abb. 1* wird das zu wärmende Gut mit Hubbalken durch den Ofenraum hindurchgeführt und dabei allmählich und gleichmäßig erwärmt. An jeder Längswand des Ofenraumes sind zwei Brennerreihen angeordnet, von denen eine oberhalb und die andere unterhalb der Förderebene angebracht ist. Die Sturzen werden auf diese Weise gleichzeitig von oben und unten mit den Flammgasen umspült. Besonders ausgebaute Brennereisen sorgen für die gleichmäßige Verteilung der Wärme im Ofenraum, unter Vermeidung örtlicher Ueberhitzung. Die Brenner sind zudem mit einer Einrichtung zur Veränderung der Flammenlänge ausgerüstet. Da sich bei sonst gleichbleibender Einstellung der Gas- und Luftmengen mit der Länge auch die Heizkraft der Flamme verändert, kann die Brennereinrichtung allen vorkommenden Blechsorten und Wärmertemperaturen angepaßt werden. Eine selbsttätig arbeitende Temperatur-Regelanlage vereinfacht hierbei die Bedienung der Beheizung.

Der Abzug der Abgase befindet sich in der Mitte, so daß die erste Hälfte des Ofens nach dem Gleichstromgrundsatz beheizt wird. Durch diese Anordnung kann man eine größere Leistung ohne Gefahr der Verzunderung erreichen. Nach der Vorwärmung in der ersten Hälfte des Ofens übernimmt die im Gegenstrom beheizte zweite Hälfte des Ofens die endgültige Durchwärmung der Sturzen sowie den Ausgleich der Temperaturen. Die Wärme der abziehenden Rauchgase wird zur Vorwärmung der Verbrennungsluft benutzt.

Die gut durchgewärmten Sturzen werden unmittelbar vor dem Ausgang des Ofens zur schnellen Hinausbeförderung von dem Balkenherd auf einer Auswurfvorrichtung abgelegt. Diese Vorrichtung kann von der Walze aus mit Druckknopfsteuerung in Gang gesetzt werden und bleibt nach dem Auswurf von selbst wieder stehen. Eine lichtelektrische Steuerung beeinflusst den Hubbalkenförderherd derart, daß immer nur ein Sturz auf der Auswurfvorrichtung bereitgestellt wird. Am Ofenausgang bildet ein dauernd umlaufender Rollgang den Uebergang zu der Walze.

Der Förderherd aus hochhitzebeständigem Chromnickel ist zweckmäßig und betriebssicher durchgebildet, wobei die Bewegungskräfte durch ein unter dem Ofen liegendes Rahmenwerk

aufgenommen werden. Die staubdichte und in Öl laufende Bauart des Hauptantriebes verhindert schnellen Verschleiß; für die Kraftübertragung genügt ein Motor von 6 bis 8 PS.

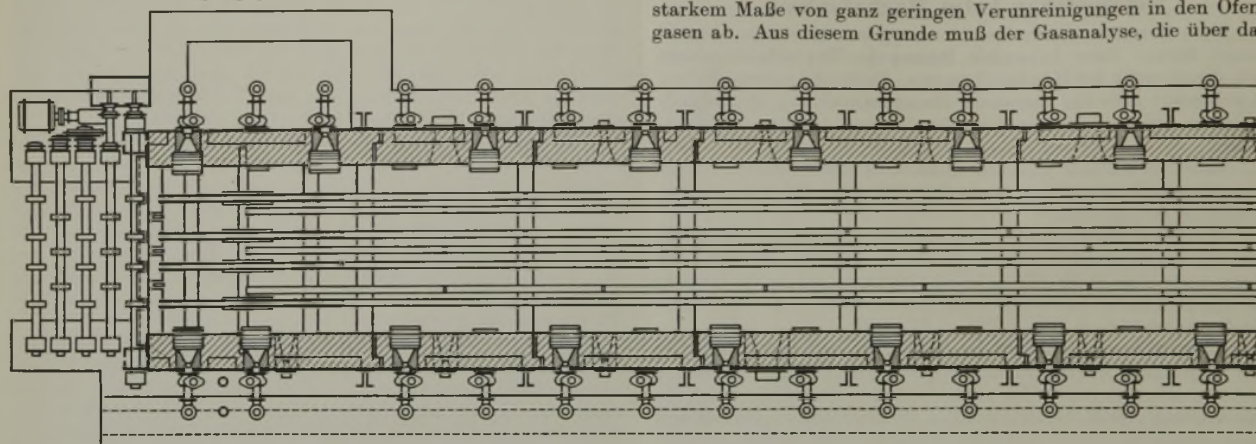


Abbildung 1. Durchlauf-Sturzen- und Paketwärmofen.

Der Ofen hat eine Länge von 16 m. Der Aufgebetisch am Ofeneingang für die vom Doppler kommenden Sturzen ist so bemessen, daß alle vorkommenden Blechgrößen bequem aufgegeben werden können.

Der Ofen kann 11 t/h Sturzen auf 850° bei einer Einsatztemperatur von 300° wärmen, wobei der Wärmeverbrauch 300 000 kcal/t nicht übersteigt.

Die Anlage stellt eine selbsttätig arbeitende Wärmemaschine dar, die sich vollkommen in ihrer Leistung den Anforderungen des Walzwerks anpaßt. Verschiedene derartige Oefen sind auf namhaften deutschen Blechwalzwerken schon längere Zeit vollkommen zufriedenstellend in Betrieb. Sie wurden von der Firma Ofag, Ofenbau-A.-G., Düsseldorf, gebaut.

Oxydation und Zundern von Metallen beim Erhitzen.

Die zwischen festen Metallen und einer Gasphase ablaufenden Vorgänge, die zur Bildung der technisch bedeutungsvollen Oxidhäute, Anlauffarben und Zunderschichten führen, sind in wissenschaftlichen und technischen Arbeiten besonders in letzter Zeit vielfach untersucht worden. Es muß als ein glücklicher Gedanke des Department of Scientific and Industrial Research bezeichnet werden, die bis heute auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen in einem Buch¹⁾ zusammenzufassen. Besondere Bedeutung gewinnt die Schrift dadurch, daß die einzelnen Abschnitte von anerkannten Fachleuten bearbeitet wurden und daß an Hand einer umfangreichen Sammlung des kritisch gesichteten Schrifttums auf die Lücken hingewiesen wird, die noch ausgefüllt werden müssen.

Im ersten Abschnitt behandelt U. R. Evans die theoretischen Anschauungen über die Oxydation von festen Metallen durch gasförmigen Sauerstoff. Die Oxydation der Oberfläche vollzieht sich bei fast allen Metallen mit großer Geschwindigkeit. So bedeckt sich ein im Hochvakuum hergestellter Eisenspiegel fast augenblicklich mit einer Oxidhaut, sobald trockene Luft hinzutritt. Dickere Schichten zeigen Interferenzfarben, die zur bequemen Ermittlung des Oxydationsgrades dienen können. Nach diesem Verfahren sind viele Metalle in verschiedenen Gasen untersucht worden. Die Versuche, eine mathematische Beziehung zwischen Temperatur, Zeit und Reaktionsmenge aufzustellen, führten jedoch zu der Erkenntnis, daß als wichtiger Einfluß die Gasdurchlässigkeit der zuerst gebildeten Schicht beachtet werden muß. Ist das spezifische Volumen des Oxyds kleiner als das des Metalls (wie bei Kalzium), so entstehen porige Oxydschichten, und die Oxydation schreitet verhältnismäßig mit der Zeit fort; bleibt dagegen das Volumen bei der Oxydation gleich oder wird es vergrößert, so sind die entstehenden Filme dicht, und es tritt an Stelle des linearen Zeitgesetzes eine parabolische Beziehung. Wesentlich verwickelter werden diese Vorgänge, wenn sich die Korngrenzstoffe an der Reaktion beteiligen, Rekristallisation stattfindet oder, wie beim Eisen, mehrere Oxyde nebeneinander entstehen können. Das Abblättern oder Aufreißen der Oxydschicht tritt dann ein, wenn die aus dem Unterschied der spezifischen Volumina zwischen Metall und Oxyd entstehenden Spannungen so groß werden, daß sie von dem Oxyd nicht mehr aufgenommen werden können. Unterstützt wird

diese Beschädigung der Oxydschicht durch Temperaturschwankungen, wenn die Ausdehnungsbeiwerte der beiden Stoffe verschieden sind. Die Haltbarkeit der Oxydfilme hängt in sehr starkem Maße von ganz geringen Verunreinigungen in den Ofengasen ab. Aus diesem Grunde muß der Gasanalyse, die über das

übliche Maß der Genauigkeit hinausgeht und auch die Spuren erfäßt, gerade im Eisenhüttenwesen besondere Beachtung geschenkt werden.

In dem zweiten von L. B. Pfeil und A. B. Winterbottom verfaßten Teil werden Zustand und Entstehungsbedingungen des Zunders auf eisenhaltigen Werkstoffen behandelt. Grundlage dieser Untersuchungen bildet naturgemäß das Eisen-Sauerstoff-Zustandsbild. Die vielen Arbeiten über die Verzunderungsvorgänge stimmen fast alle in folgenden vier Punkten überein:

1. der Zunder besteht aus mehreren Schichten;
2. die chemische Zusammensetzung des Zunders weicht von dem nach der Zusammensetzung des Metalls zu erwartenden Wert ab;
3. der Zunder bildet oft an der Außenseite gut ausgebildete Kristalle;
4. es können kleine Fremdkörper in die Zunderschicht eingebettet werden, auch wenn der Erweichungspunkt nicht erreicht ist.

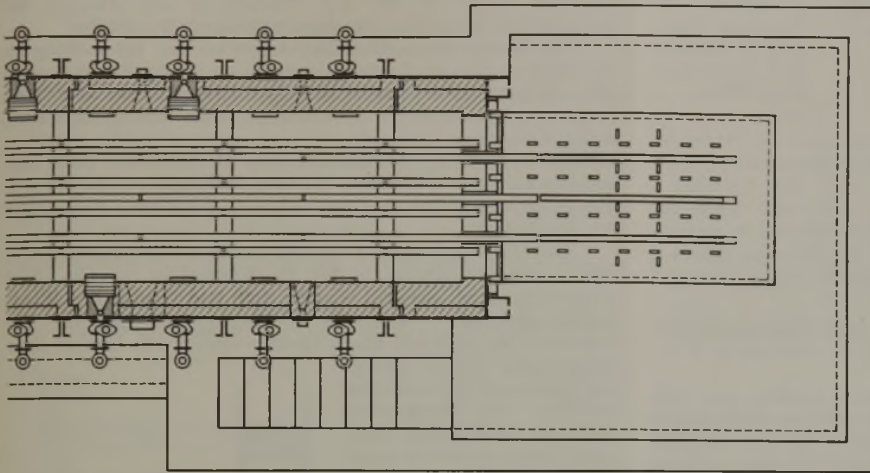
Besonders eingehend wird der physikalische und chemische Aufbau des Zunders bei den technisch wichtigen Legierungen des Eisens mit Nickel, Chrom, Aluminium, Silizium, Molybdän, Vanadin, Kobalt, Wolfram, Kupfer und Titan untersucht. Das Verhältnis der Metalle zueinander in der Zunderschicht selbst ist oft sehr verschieden; so besteht z. B. die äußerste Schicht im Zunder hochsilizierter Stähle aus reinen Eisenoxiden, während die dem Werkstoff zugekehrte Seite viel Kieselsäure enthält. Für die chemische Zusammensetzung der Zunderschicht ist nicht etwa allein die Verwandtschaft der Legierungsbestandteile zum Sauerstoff maßgebend, es muß vielmehr die Diffusionsfähigkeit mit berücksichtigt werden. Für die gefährliche örtliche Verzunderung, die oft erst nach langer Beanspruchung bei höheren Temperaturen beginnt, müssen ebenfalls Diffusionsvorgänge verantwortlich gemacht werden, die wahrscheinlich an den Stellen des Werkstoffes einsetzen, an denen kleine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung vorhanden sind.

Zusammenfassend muß betont werden, daß trotz vieler aufschlußreicher Untersuchungen unsere Kenntnisse über die Entstehungsursachen und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zunderschichten noch zu gering sind, um diese Vorgänge in hinreichendem Maße beeinflussen zu können. Weitere Forschungsarbeit wird zu lohnenden Ergebnissen führen, denn die meisten Werkstoffe können den Anforderungen an die Beständigkeit bei hohen Temperaturen nicht genügen.

Der größte Abschnitt des vorliegenden Buches, der von J. C. Hudson und T. E. Rooney geschrieben wurde, enthält Einzelheiten über das Verhalten von Eisen und Stahl bei höheren Temperaturen unter Berücksichtigung des Einflusses der Zusammensetzung von Metall und Gas. Er enthält eine Fülle von Erkenntnissen aus einer Reihe meist in England und Amerika erschienener Arbeiten der letzten zehn Jahre. Von den vielen behandelten Erscheinungen können nur wenige in Stichworten wiedergegeben werden: Vergleich der Verzunderungsgeschwindigkeit von Stählen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt bei Anwesenheit von Kohlensäure, Luft, Sauerstoff und Wasserdampf, Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen, Haftfestigkeit des Zunders und Einfluß von Wechselglühungen. Für die Durchführung von Verzunderungsversuchen

¹⁾ Review of Oxidation and Sealing of heated solid Metals (London: H. M. Stationery Office 1935) 104 S.

sind die Angaben von C. Upthegrove¹⁾ hervorzuheben, dem es gelang, eine Versuchstechnik auszuarbeiten, die überraschend gut übereinstimmende Ergebnisse liefert. Eine große Anzahl von weiteren umfangreichen Untersuchungen wird mit allen Einzelheiten angeführt und die Ergebnisse untereinander verglichen.



Es fällt auf, daß die an verschiedenen Stellen und von verschiedenen Beobachtern ermittelten Zahlen über den Angriff von bestimmten Stählen in besonderer Atmosphäre oft so nahe beieinander liegen, daß sie als kennzeichnend gelten können. Am Schluß dieses Aufsatzes findet sich eine Zusammenstellung derjenigen Eigenschaften, deren wissenschaftliche Erforschung heute am dringendsten ist. Die Wichtigkeit der Verzunderungsfragen geht aus der Angabe hervor, daß allein in England der Verlust an Eisen und Stahl durch die Verzunderung einen Betrag von 10 Millionen *R.M.* im Jahr ausmacht.

Im vierten von J. S. Dunn und F. J. Wilkins verfaßten Abschnitt werden die Oxydationserscheinungen der Nicht-eisenmetalle behandelt. Zur Sammlung wissenschaftlicher Erkenntnisse über die Vorgänge zwischen Metallen und Gasphase sind solche Metalle besonders geeignet, die, wie Silber, nur ein Oxyd bilden und keine Umwandlungen erleiden. Die Bemühungen zur Klärung der Verzunderungserscheinungen haben daher bei diesen Metallen einzusetzen. Eine Reihe von Ergebnissen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Diffusionsfähigkeit der Korngrenzsubstanzen auf die Verzunderungsgeschwindigkeit und die durch Zulegieren eines zweiten Metalls eintretenden Veränderungen dürften auch auf Stähle übertragbar sein.

Die bisher vorliegenden Erfahrungen über die Bedeutung der Oxydations- und Verzunderungsvorgänge im

¹⁾ Engng. Res. Bull. Nr. 25 (1933).

Eisenhüttenwesen sind von S. A. Main im fünften Abschnitt zusammengefaßt worden. Die Eigenart der eisenhaltigen Werkstoffe bringt es mit sich, daß die Bearbeitung der Rohstoffe und Halbfertigerzeugnisse fast ausschließlich bei hohen Temperaturen vorgenommen werden muß. Der Verlust an Werkstoff stellt nur einen Teil der Unkosten dar, der durch die Verzunderung entsteht. Viel bedeutender sind die Ausgaben, die durch die Zerstörung von seitens der Eisenoxyde an Ofenteilen (feuerfesten Steinen) und durch die Arbeitsvorgänge verursacht werden, die bei vielen Werkstoffen zur Entfernung des Zunders eingeschaltet werden müssen. Die Zunderschicht übt dann einen schädlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe aus, wenn örtliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche entstehen. An diesen Stellen sowie an den oft eingewalzten Zunderpartikeln beginnt meist die gefürchtete örtliche Korrosion, die zur schnellen Zerstörung des Werkstückes führt.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Anwendung von Eisenwerkstoffen bei hohen Temperaturen aus der starken Neigung zur Verzunderung ergaben, führten zur Entwicklung der bekannten zunderfesten Stähle. Es ist zu erhoffen, daß die vielen neuerdings einsetzenden Bemühungen zur Erforschung der Vorgänge beim Verzundern der Metalle zu einer noch weiteren Verbesserung dieser Legierungen führen werden.

Die hitzebeständigen Nichteisenmetalle und Legierungen, über die L. B. Pfeil schließlich berichtet, haben ausgedehnte Anwendung in Form von Heizelementen und Bauteilen in Oefen gefunden. Das Verhalten dieser Legierungen gegenüber Verunreinigungen in Ofengasen sind für die Haltbarkeit von elektrischen Oefen von besonderer Bedeutung. Die Eigenschaften und die Anwendungsgebiete der einzelnen Legierungsgruppen und ihr Verhalten im Dauerbetrieb werden eingehend besprochen. Der Abschnitt schließt mit einer Uebersicht über die heute angewandten Blankglühverfahren.

Es ist zweifellos, daß das vorliegende Buch eine wesentliche Lücke im Schrifttum ausfüllt und daß jeder, der auf eine Gütesteigerung hinarbeitet, an diesem wertvollen Buch nicht vorübergehen kann. Zu wünschen wäre nur, daß bei einem Neudruck noch ein Abschnitt hinzugefügt wird, der einen Ueberblick über technische Einrichtungen zur Verhinderung der Einwirkung der Gasatmosphäre auf die Metalle gibt¹⁾.
Gerhard Naeser.

¹⁾ Ueber dieses Gebiet ist ein zusammenfassender Bericht von H. W. Gillet in *Met. & Alloys* 6 (1935) S. 195/207, 235/46, 293/98 u. 323/27 erschienen.

Patentbericht.

Deutsche Patentanmeldungen.

(Patentblatt Nr. 6 vom 6. Februar 1936.)

Kl. 7 a, Gr. 5/01, D 69 611. Zwischen den einzelnen Walzgerüsten kontinuierlicher Walzwerke angeordnete Walzgutführung. Demag, A.-G., Duisburg.

Kl. 7 a, Gr. 9/02, Sch 104 348. Zwischenaufnehmer für mehrere aufeinanderfolgende Walzgerüste. Schloemann, A.-G., Düsseldorf.

Kl. 7 a, Gr. 17/03, D 69 630. Schrägwalzwerk mit einer axial verschiebbaren und in einem festen Widerlager feststellbaren, auf Druck beanspruchten Dornstange. Demag, A.-G., Duisburg.

Kl. 7 c, Gr. 5, M 128 644. Dreiwalzenblechbiegemaschine. Maschinenbau-A.-G. vorm. Ehrhardt & Seher, Saarbrücken.

Kl. 7 f, Gr. 1, B 164 594. Verfahren zum Auswalzen von Radscheiben. Benjamin Brecht, Solingen-Ohligs.

Kl. 18 b, Gr. 24/01, D 64 577. Wiedergewinnung der bei der Erschmelzung von Stahl und Stahlegierungen im Lichtbogen-Elektrostahlöfen sich verflüchtigen, hochwertigen Legierungsbestandteile. Deutsche Edelmetallwerke, A.-G., Krefeld.

¹⁾ Die Anmeldungen liegen von dem angegebenen Tage an während zweier Monate für jedermann zur Einsicht und Einsprucherhebung im Patentamt zu Berlin aus.

Kl. 18 c, Gr. 9/50, B 165 333; Zus. z. Anm. A 68 083. Elektrisch beheizter Durchgangsofen. A.-G. Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz).

Kl. 18 d, Gr. 2/50, K 136 389. Gegenstände, die bei hohen Temperaturen neben großer Zug- und Verschleißfestigkeit auch hohe Maß- und Politurbeständigkeit besitzen müssen. „Akomin“ A.-G. für kommerzielle und finanzielle Angelegenheiten, Zürich (Schweiz).

Kl. 40 a, Gr. 3/60, T 44 278. Vorrichtung zum Sintern oder Rösten von pulverförmigen Erzen. Helge Gustaf Torulf mit Firma Allmänna Ingenieursbyrå H. G. Torulf, Stockholm.

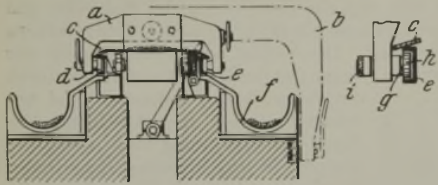
Kl. 40 a, Gr. 46/40, H 142 339. Verfahren zur Gewinnung von Vanadin aus Erzen oder Schlacken. Hoesch-Köln-Neuessen A.-G. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Dortmund.

Kl. 80 b, Gr. 3/14, K 136 729. Verfahren zur Vorbereitung von Feinmehl zum Sintern. Fried. Krupp A.-G., Essen.

Deutsche Reichspatente.

Kl. 7 a, Gr. 27₀₁, Nr. 619 125, vom 24. Oktober 1933; aus-gegeben am 21. September 1935. Fried. Krupp Grusonwerk A.-G. in Magdeburg-Buckau. *Auf Schienen über dem Rollgang von Walzwerken fahrbarer wagenartiger Vorstoß.*

Der Vorstoß hat seitliche Schenkel (a oder b), die um den Plattenbelag c des Rollganges herumgreifen; sie tragen Laufrollen d, deren Laufbahnen aus gegossenen oder gewalzten U-förmigen Schienen e bestehen und unter dem Plattenbelag c



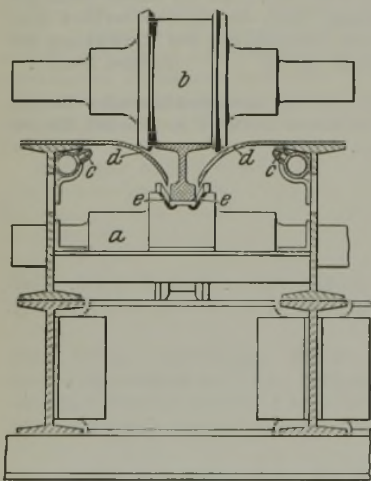
oder, wenn die Schenkel b über die Auffangrinnen f hinweggreifen, am Träger der Rinnen angeordnet werden. Um den Vorstoß festzustellen, ist eine Klemmvorrichtung vorgesehen. Durch einen der Schenkel a wird eine Welle g drehbar hindurchgeführt, auf deren der Schiene e zugekehrtem Ende eine unrunde Scheibe h unidrehbar befestigt wird. Dreht man die Welle mit Hilfe des Hebels i, so wird die Scheibe h fest in das Profil der Schiene e geklemmt und somit der Vorstoß festgehalten.

Kl. 7 a, Gr. 12, Nr. 619 192, vom 15. April 1934; ausgegeben am 23. September 1935. Demag, A.-G., in Duisburg. *Walzwerksanlage, besonders für Feineisen.*

Die Walzen des ersten Gerüsts a der zweiten, aus zwei Gerüsten a, b bestehenden kontinuierlichen Straße, deren letztes Gerüst das erste des sich anschließenden offenen Stranges bildet, werden über je eine Freilaufkupplung mit den Walzen des letzten Gerüsts c der ersten aus den Gerüsten d und c bestehenden kontinuierlichen Straße verbunden. Da die Walzen der Gerüste a und c mit

gleichbleibender Drehzahl und die Walzen des Gerüsts b mit größerer Drehzahl als die Walzen des Gerüsts a laufen, so werden nach Erfassen des Stabes durch die Walzen des Gerüsts b die Walzen des Gerüsts a voreilend gegenüber dem Antrieb e mitgenommen, so daß es möglich ist, durch die Gerüste a und c gleichzeitig Walzstäbe hindurchzuführen. Das erste Gerüst d der ersten kontinuierlichen Straße c, d wird von dem gemeinsamen Antrieb (Motor f) des offenen Stranges b, g, h, i über ein entsprechendes Vorgelege angetrieben.

Kl. 18 c, Gr. 2₂₃, Nr. 619 249, vom 21. März 1933; ausgegeben am 26. September 1935. Französische Priorität vom 28. Februar 1933. Les Petits Fils de François de Wendelin Paris. *Verfahren zum Härten von Eisenbahnschienen.*



Die Schienen werden durch angetriebene untere Walzen a und lose laufende obere Walzen b vorwärts geschoben. Die Härteflüssigkeit (Wasser) wird durch Düsen c auf feste Leitschaukeln d geschleudert und zu flachen Strahlen oder Häuten gleichmäßiger Dicke ausgebreitet, sodann mit schwachem Einfallwinkel derart auf die Schienenkopfsseitenflächen geleitet, daß sie auf den stark zu härtenden Seitenflächen in Richtung auf die schwächer zu härtende Lauffläche entlangfließt, wo sie mit Hilfschaukeln e gegen die Lauffläche geleitet wird.

Kl. 18 b, Gr. 16₀₁, Nr. 619 334, vom 5. Februar 1933; ausgegeben am 28. September 1935. Dr.-Ing. Walter Eilender in Aachen und Dr.-Ing. Nicolaus Wark in Soureth-Heerlen, Holland. *Basisches Windfrischverfahren.*

Um Thomasroheisen üblicher Zusammensetzung zu frischen, werden bei Beginn des Blasens mit Kalk und gegebenenfalls auch später, im Verlauf des Blasens, Manganerze oder Manganschlacken in solcher Menge zugesetzt, daß während des ganzen Frischverfahrens eine stark basische Schlacke mit hohem Manganerhalt vorhanden ist und die Endschlacke einen Manganoxydulgehalt von über 6 % hat. Außerdem werden Flußmittel, wie Alkalisalze,

Bauxit oder flüssige Schlacken einer vorhergehenden Charge aufgegeben.

Kl. 18 c, Gr. 1₅₀, Nr. 619 398, vom 3. September 1930; ausgegeben am 30. September 1935. Amerikanische Priorität vom 3. September 1929. Hevi Duty Electric Company in Milwaukee, Wisc. (V. St. A.). *Vorrichtung zum Anzeigen des magnetischen Zustandes von magnetisierbaren Werkstoffen.*

Die Werkstoffe, z. B. Stahl, liegen bei der Behandlung im elektrischen Ofen im Felde einer mit einem Meßgerät versehenen Magnetspule, deren Magnetisierungswindungen von den Heizungswindungen sowohl elektrisch als auch elektromagnetisch völlig unabhängig sind.

Kl. 18 a, Gr. 6₀₁, Nr. 619 457, vom 24. November 1933; ausgegeben am 1. Oktober 1935. Mathias Fränkl in Augsburg. *Verfahren zum Beschicken von reduzierend beheizten Schachtofen mit Schlachtschrott.*

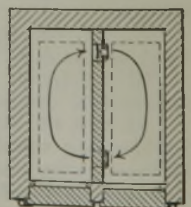
Der Ofen nach *Abb. 1* besteht aus dem Füllschacht a von viereckigem Querschnitt, in dem das Schmelzgut bis etwa 1500° vorgewärmt wird, aus dem Schmelzraum und Herd b, den Zuführungsdüsen c und den Kohlenstaubleitungen d. Der Schacht a ist oben mit einem Gichtverschluß e in Gestalt eines zweiteiligen, durch Druckluft betätigten Flachschiebers versehen. Die Beschickung wird mit einem Kübel eingesetzt, wobei dieser in einem oberhalb des Schiebers angeordneten Halsrahmen dicht geführt wird, bevor der Schieber geöffnet wird und dadurch den ganzen Querschnitt des Schachtes freigibt. Der Kübel wird ebenfalls viereckig ausgeführt und dem Schachtquerschnitt genau angepaßt. Er hat keinen Boden, sondern nur zwei seitliche schmale Klappleisten, auf die die stets aus Langschrott oder, wenn zeitweilig zu wenig Langschrott vorhanden wäre, aus Holzlatten bestehende unterste Lage der Kübelfüllung als Tragrost aufgelegt und dann der Kübel weiter mit Langschrott, Kleinschrott und Eisenspänen vollends aufgefüllt wird. Der Gichtkübel wird nun so weit in den Schacht eingeführt, bis daß er auf dem Schachthalt aufsitzt, worauf er durch Hochziehen entleert und der Flachschieber nach Entfernen des Kübels geschlossen wird. Der Flachschieber kann auch durch einen nach innen sich öffnenden Gichtverschluß mit Gegengewichten ersetzt werden, den der Kübel aufdrückt, wobei dieser während seiner Einführung in den Schacht den Gichtverschluß bildet (*Abb. 2*). Der Kübel hat in beiden Fällen einen Verschluß an seinem oberen Ende bei f, der beim Einführen in den Ofenschacht geschlossen ist.

Kl. 18 c, Gr. 1₇₀, Nr. 619 458, vom 8. Februar 1934; ausgegeben am 1. Oktober 1935. Firma Adolf Thöl in Hamburg. *Verfahren zur Herabsetzung der Entzündbarkeit und zur Veränderung der Härtewirkung von Oelbädern.*

Den Oelbädern zum Härten von Stahl werden die phosphatidhaltigen Abfallerzeugnisse der Sojabohne in mehr oder weniger konzentrierter Gestalt hinzugefügt.

Kl. 18 c, Gr. 11₀, Nr. 619 459, vom 30. Juli 1934; ausgegeben am 1. Oktober 1935. Siemens-Schuckertwerke, A.-G., in Berlin-Siemensstadt. (Erfinder: Johann Schnepf und Dipl.-Ing. Otto Günther in Berlin-Siemensstadt.) *Elektrischer Ofen mit Mitteln zur Umwälzung der Ofengase.*

Der Ofenraum, besonders bei Muffelöfen, wird durch eine dünne Trennwand der Länge nach in zwei das Glühgut aufnehmende, mit Heizkörpern versehene Kammern unterteilt, beide Kammern werden an ihren Enden durch Öffnungen in der Trennwand miteinander verbunden, und mindestens in der einen Wandöffnung oder in einer der beiden Kammern selbst wird ein Lüfter angeordnet.



Statistisches.

Der deutsche Außenhandel im Jahre 1935.

Wie wir bereits berichtet haben¹⁾, schloß die deutsche Handelsbilanz im Jahre 1935 mit einem Ausfuhrüberschuß von 111 Mill. *RM* ab. Gegenüber dem Jahre 1934, das einen Einfuhrüberschuß von fast 300 Mill. *RM* aufwies, bedeutet dies eine Aktivierung um rd. 400 Mill. *RM*. Eines der Hauptziele des „Neuen Planes“, einen Ausgleich der Handelsbilanz herbeizuführen, ist damit im vergangenen Jahr erreicht worden. Bedingt wurde dies zum weitaus größten Teil durch den Rückgang der Einfuhr (s. *Zahlentafel 1*), die wert- und mengenmäßig um etwa 7 % geringer war als 1934. Die Ausfuhr war im vergangenen Jahr

Zahlentafel 1. Die deutsche Handelsbilanz in den Jahren 1933 bis 1935.

Reiner Warenverkehr	1933	1934	1935
	in Mill. <i>RM</i>		
Einfuhr	4203,6	4451,0	4158,7
Ausfuhr	4871,4	4166,9	4269,7
Einfuhrüberschuß (—)	—	— 284,1	—
Ausfuhrüberschuß (+)	+ 667,8	—	+ 111,0

um rd. 100 Mill. *RM*, das sind 2,5 %, höher als 1934. Mengenmäßig betrug die Steigerung demgegenüber rd. 11 %, da die Ausfuhrdurchschnittswerte in der gleichen Zeit um annähernd 8 % gesunken sind. An der Steigerung des Ausfuhrwerts waren ausschließlich Fertigwaren beteiligt. Die Ausfuhr von Rohstoffen nahm dem Wert nach leicht ab, mengenmäßig war sie jedoch ebenfalls höher als im Vorjahr.

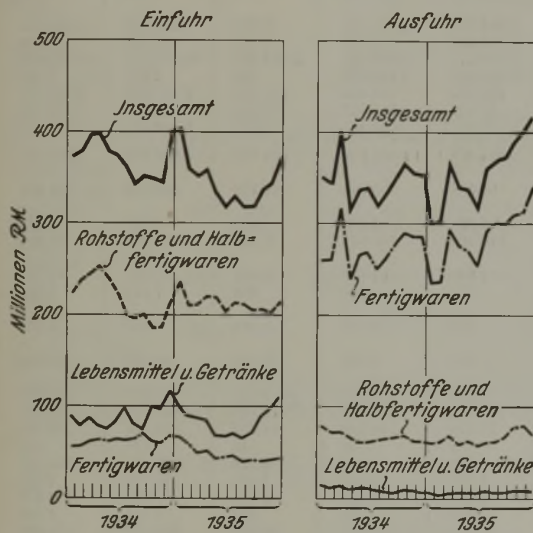
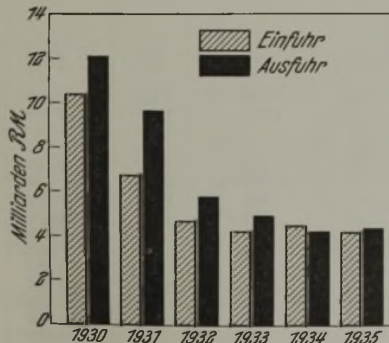


Abbildung 1. Der deutsche Außenhandel in den Jahren 1934 und 1935. Reiner Warenverkehr nach Hauptwarengruppen.

Wie stark der deutsche Außenhandel in den letzten Jahren zusammengeschrumpft ist, geht aus der folgenden Aufstellung über die Werte des deutschen Spezialhandels (reiner Warenverkehr) hervor. Es betrug

Jahr	Deutschlands	
	Einfuhr	Ausfuhr
in Mill. <i>RM</i>		
1928	14 051,2	12 029,6
1929	13 446,8	13 482,7
1930	10 393,2	12 035,6
1931	6 727,0	9 598,6
1932	4 666,0	5 739,1
1933	4 203,6	4 871,4
1934	4 451,0	4 166,9
1935	4 158,7	4 269,7

Abbildung 2. Der deutsche Außenhandel 1930 bis 1935.



Ueber die Entwicklung des Außenhandels in den für die Eisenindustrie wichtigsten Rohstoffen ist folgendes zu berichten:

¹⁾ Stahl u. Eisen 56 (1936) S. 174.

Die Einfuhr an fossilen Brennstoffen belief sich im Jahre 1935 auf 6 919 449 t gegen 7 630 252 t im Vorjahre, ist mithin um 9,3 % gesunken. Von der Einfuhr entfielen auf:

	Steinkohlen	Koks	Braunkohlen		Preßkohlen aus	
			Steinkohlen	Braunkohlen	Steinkohlen	Braunkohlen
in 1000 t						
1931	5772	659	1796	144	84	84
1932	4204	727	1453	79	69	69
1933	4156	718	1582	79	78	78
1934	4862	776	1777	110	87	87
1935	4270	751	1660	94	74	74

Weniger eingeführt wurden in der Hauptsache also Stein- und Braunkohlen, während der Rückgang bei den übrigen Brennstoffen nur gering war. Von der Steinkohlen- und Koksimport der letzten drei Jahre kamen aus:

	Steinkohlen			Koks		
	1933	1934	1935	1933	1934	1935
in 1000 t						
dem Saarland	952	1076	144	16	54	10
Belgien	—	—	—	70	84	67
Polen	40	57	2	—	—	—
Frankreich	316	339	304	—	1	1
Großbritannien	2102	2541	2961	86	127	190
den Niederlanden	641	697	705	501	458	441
der Tschechoslowakei	103	145	149	6	8	7
Dänemark	—	—	—	26	26	34

Die gesamte Ausfuhr von fossilen Brennstoffen betrug 35 452 784 t gegen 30 108 659 t im Jahre 1934, nahm also weiter um 17,7 % zu. Von der Ausfuhr entfielen auf:

	Steinkohlen	Koks	Preßkohlen aus	
			Steinkohlen	Braunkohlen
in 1000 t				
1931	23 123	6341	899	1953
1932	18 312	5189	907	1521
1933	18 444	5382	816	1300
1934	21 937	6166	724	1234
1935	26 774	6611	819	1207

Namentlich die Steinkohlen- und Koksausfuhr konnte somit gegenüber dem Vorjahr wiederum beträchtlich gesteigert werden, während bei den Preßkohlen aus Braunkohlen eine kleine Einbuße zu verzeichnen war.

Ueber die Ausfuhr an Steinkohlen und Koks nach den einzelnen Ländern unterrichtet *Zahlentafel 2*. Beachtlich ist die erhöhte Ausfuhr nach Italien und Frankreich. Weniger als im Vorjahr nahmen vor allem Irland sowie die Niederlande und Belgien ab. Bei Koks waren es besonders Dänemark, Italien, die Schweiz, Südslawien und Schweden, die ihre Bezüge nicht unbedeutend verstärkten.

Zahlentafel 2. Steinkohlen- und Koksausfuhr Deutschlands nach den hauptsächlichsten Ländern.

	Steinkohlenausfuhr			Koksausfuhr		
	1934	1935	+ oder — gegenüber dem Vorjahr	1934	1935	+ oder — gegenüber dem Vorjahr
	1000 t	1000 t	1000 t	1000 t	1000 t	1000 t
Insgesamt	21 937	26 774	+ 4837	6166	6611	+ 445
davon nach:						
Niederlande	5 677	5 385	— 292	262	252	— 10
Frankreich (ohne Saargebiet)	3 557	4 963	+ 1406	1433	1355	— 78
Belgien	3 415	3 354	— 61	49	41	— 8
Italien	4 843	7 408	+ 2565	432	531	+ 99
Tschechoslowakei	890	1 018	+ 128	159	163	+ 4
Oesterreich	192	386	+ 194	134	136	+ 2
Schweiz	457	840	+ 383	488	557	+ 69
Schweden	295	427	+ 132	723	765	+ 42
Irischer Freistaat	512	63	— 449	2	5	+ 3
Algerien	179	163	— 16	—	—	—
Dänemark	196	247	+ 51	302	430	+ 128
Südslawien	45	58	+ 13	39	86	+ 47
Luxemburg	37	41	+ 4	1738	1738	—
Norwegen	22	96	+ 74	55	48	— 7

Insgesamt betrachtet zeigt die deutsche Kohlenaußenhandelsbilanz mengenmäßig einen Ausfuhrüberschuß von 28,5 Mill. t gegen 22,4 Mill. t im Vorjahre, nahm also um 6,1 Mill. t oder rd. 27 % zu. Der Wert der gesamten Ausfuhr an fossilen Brennstoffen stieg von 328 040 000 *RM* im Jahre 1934 auf 369 170 000 Reichsmark im abgelaufenen Jahre, während die Einfuhr von 99 630 000 *RM* auf 88 745 000 *RM* zurückging. Wertmäßig stieg also der Ausfuhrüberschuß von 228,4 auf 281,4 Mill. *RM* oder um rd. 23 %.

Die Eisenerzeinfuhr Deutschlands hat im Vergleich zum Vorjahr entsprechend dem Ansteigen der Roheisenerzeugung um 5 796 500 t = 70 % zugenommen, nachdem sie bereits im Vorjahre um rd. 80 % gestiegen war (s. *Zahlentafel 3*). Den größten Anteil an der Steigerung hatte Frankreich einschl. Elsaß-Lothringen, von wo 3½mal mehr als im Vorjahre kamen. Auch Spanien konnte seinen Anteil an der Einfuhr mehr als verdoppeln. Die Bezüge aus Schweden nahmen um rd. 20 % zu.

Auch bei Mangenerzen mit mehr als 30 % Mangengehalt ist eine Zunahme der Einfuhr von 224 745 t im Jahr 1934 auf 394 256 t oder rd. 75 % im Berichtsjahre festzustellen. Davon kamen aus:

	1934 t	1935 t
Rußland	171 937	228 349
Britisch-Südafrika	19 232	31 015
Britisch-Indien	12 728	73 354
Britisch-Westafrika	10 200	35 679
Japan	3 179	2 128
verschiedenen Ländern	7 469	23 731

Beim deutschen Eisenaußenhandel (s. *Zahlentafel 4*) betrug mengenmäßig die Einfuhr an Eisen und Eisenwaren 924 602 t gegen 1 899 873 t im Jahre 1934, die Ausfuhr 3 216 603 t gegen 2 565 565 t im Vorjahre; die Einfuhr sank um 978 271 t oder über 50 %, während gleichzeitig die Ausfuhr um 651 038 t oder um rd. 25 % gesteigert werden konnte. Wertmäßig ging

die Einfuhr von 213 Mill. *RM* auf 107 Mill. *RM* zurück, während sich die Ausfuhr von 604,3 Mill. *RM* auf 698,8 Mill. *RM* hob.

Gestiegen ist wiederum die Roheiseneinfuhr von 90 840 t im Jahre 1934 auf 96 588 t oder um rd. 6 %, andererseits nahm die Ausfuhr von 158 985 t auf 224 572 t oder etwa 42 % zu. An

Zahlentafel 3. Eisenerzeinfuhr Deutschlands in den Jahren 1933 bis 1935.

	Jahr		
	1933	1934	1935
	in 1000 t		
Eisenerzeinfuhr insgesamt	4571,6	8264,6	14 061,1
davon aus:			
Schweden	2256,6	4694,7	5 509,3
Frankreich (einschl. Els.-Lothr.)	1030,7	1613,1	5 613,8
Spanien	390,9	634,3	1 320,6
Algerien	173,1	188,1	213,4
Britisch-Amerika	223,7	341,8	188,5
Norwegen	252,1	529,1	514,6
Griechenland	79,8	84,4	198,8
Tunis	45,5	14,5	6,1
Rußland	46,2	0,2	4,6
Italien	20,1	—	—
Luxemburg	45,8	85,2	362,6
Polen	1,7	5,3	1,9
Schweiz	—	0,1	0,2
Belgien	2,8	—	3,7

Zahlentafel 4. Der Außenhandel Deutschlands in Erzeugnissen der Bergwerks- und Eisenhüttenindustrie.

Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Positions-Nummern der „Monatlichen Nachweise über den auswärtigen Handel Deutschlands“ an.	Einfuhr			Ausfuhr		
	Dezember 1935	Jan. bis Dez. 1935	Jan. bis Dez. 1934	Dezember 1935	Jan. bis Dez. 1935	Jan. bis Dez. 1934
	t	t	t	t	t	t
Eisenerze (237 e)	1 217 778	14 061 077	8 264 605	768	18 319	80 804
Mangenerze (237 h)	17 152	394 256	224 745	61	1 616	2 082
Eisen- oder manganhaltige Gasreinigungsmasse; Schlacken, Kiesabbrände (237 r)	138 023	1 464 853	1 150 126	3 920	283 196	402 743
Schwefelkies und Schwefelerze (237 l)	74 426	1 018 565	987 261	2 112	21 884	18 788
Steinkohlen, Anthrazit, unbearbeitete Kennelkohle (238 a)	370 449	4 270 372	4 861 824	2 663 653	26 773 575	21 937 084
Braunkohlen (238 b)	121 814	1 660 423	1 776 880	165	2 087	1 386
Koks (238 d)	61 713	751 104	776 336	559 901	6 611 426	6 166 415
Steinkohlenbriketts (238 e)	9 853	83 527	109 571	57 740	819 259	723 631
Braunkohlenbriketts, auch Naßpreßsteine (238 f)	6 094	73 637	87 462	84 570	1 207 483	1 234 089
Eisen und Eisenwaren aller Art (777 a bis 843 d)	76 869	921 602	1 899 873	305 104	3 216 603	2 565 565
Darunter:						
Roheisen (777 a)	27 844	96 588	90 840	21 112	224 572	158 985
Ferrosilizium, -mangan, -aluminium, -chrom, -nickel, -wolfram und andere nicht schmelzbare Eisenlegierungen (777 b)	112	1 524	1 343	308	4 448	6 546
Bruchisen, Alteisen, Eisenspäne usw. (782; 843 a, b, c, d)	23 305	276 865	500 872	6 325	77 408	97 373
Röhren und Röhrenformstücke aus nicht schmelzbarem Guß, roh und bearbeitet (778 a, b; 779 a, b)	24	3 846	51 536	6 492	83 827	64 703
Walzen aus nicht schmelzbarem Guß, desgleichen [780 A, A ¹ , A ²]	7	172	160	659	7 970	8 794
Maschinenteile, roh und bearbeitet, aus nicht schmelzbarem Guß 782 a; 783 a ¹ , b ¹ , c ¹ , d ¹)	63	768	1 127	104	810	1 008
Sonstige Eisenwaren, roh und bearbeitet, aus nicht schmelzbarem Guß (780 B; 781; 782 b; 783 e, f, g, h)	53	1 712	5 626	5 650	59 469	64 959
Rohruppen; Rohschienen; Rohblöcke; Brammen; vorgewalzte Blöcke; Platinen; Knüppel; Tiegelstahl in Blöcken (784)	3 689	57 687	111 397	9 363	155 961	185 225
Stabstahl; Formstahl; Bandstahl [785 A ¹ , A ² , B]	15 815	341 933	653 862	71 325	847 714	735 076
Blech: roh, unendert, gerichtet usw. (786 a, b, c)	2 107	41 376	140 302	34 687	333 549	269 790
Blech: abgeschliffen, lackiert, poliert, gebräunt usw. (787)	2	48	22	46	478	413
Verzinnete Bleche (Weißbleche) (788 a)	293	9 229	22 387	9 172	127 175	134 527
Verzinkte Bleche (788 b)	251	1 576	1 964	1 486	15 773	2 553
Well-, Dehn-, Riffel-, Waffel-, Warzenblech (789 a, b)	33	1 069	4 558	1 624	9 600	2 571
Andere Bleche (788 c; 790)	34	273	492	292	3 418	3 048
Draht, gewalzt oder gezogen, verzinkt usw. (791; 792 a, b)	1 156	25 699	121 412	20 906	186 357	170 651
Schlangenhöhren, gewalzt oder gezogen; Röhrenformstücke (793 a, b)	2	89	273	326	3 800	3 707
Andere Röhren, gewalzt oder gezogen (794 a, b; 795 a, b)	267	4 940	7 880	29 259	239 691	94 211
Eisenbahnschienen usw.; Straßenbahnschienen; Eisenbahnschwellen; Eisenbahnlaschen; -unterlagsplatten (796)	634	36 247	128 687	25 087	262 520	135 865
Eisenbahnachsen, -radeisen, -räder, -radsätze (797)	3	204	618	6 871	52 533	33 727
Schmelzbares Guß; Schmiedestücke usw.; Maschinenteile, roh und bearbeitet, aus schmiedbarem Eisen [798 a, b, c, d, e; 799 a ¹ , b ¹ , c ¹ , d ¹ , e, f]	554	8 015	11 330	10 849	114 631	90 638
Brücken- und Eisenbauteile aus schmiedbarem Eisen (800 a, b)	196	4 117	15 395	1 507	20 378	28 988
Dampfkessel und Dampfzylinder aus schmiedbarem Eisen sowie zusammengesetzte Teile von solchen, Ankertonnen, Gas- und andere Behälter, Röhrenverbindungsstücke, Hähne, Ventile usw. (801 a, b, c, d; 802; 803; 804; 805)	102	341	450	3 767	38 424	31 469
Anker, Schraubstöcke, Ambosse, Sperrhörner, Brechisen; Hämmer; Kloben und Rollen zu Flaschenzügen; Winden usw. (806 a, b; 807)	24	199	196	248	2 836	2 154
Landwirtschaftliche Geräte (808 a, b; 809; 810; 816 a, b)	87	1 029	1 418	2 079	23 196	15 763
Werkzeuge, Messer, Scheren, Waagen (Wiegegeräte) usw. (811 a, b; 812; 813 a, b, c, d, e; 814 a, b; 815 a, b, c; 816 c, d; 817; 818; 819)	102	988	1 147	2 730	26 840	20 830
Eisenbahnoberbauzeug (820 a)	—	829	8 255	840	7 480	3 005
Sonstiges Eisenbahnzeug (821 a, b)	—	163	1 089	163	2 607	2 474
Schrauben, Nieten, Schraubenmutter, Hufeisen usw. (820 b, c; 825 e)	11	834	3 761	3 906	36 111	17 223
Achsen (ohne Eisenbahnachsen), Achsteile usw. (822; 823)	—	17	10	128	1 113	1 101
Eisenbahnwagenfedern, andere Wagenfedern (824 a, b)	—	982	6 529	697	6 834	4 722
Drahtseile, Drahtlitzen (825 a)	8	134	412	1 340	13 195	9 928
Andere Drahtwaren (825 b, c, d; 826 b)	5	372	2 142	7 866	78 875	44 661
Drahtstifte (Huf- und sonstige Nägel) (825 f, g; 826 a; 827)	8	135	584	5 539	38 268	26 280
Haus- und Küchengeräte (828 d, e, f)	19	124	151	1 567	17 106	12 552
Ketten usw. (829 a, b)	9	189	378	522	6 263	5 749
Alle übrigen Eisenwaren (828 a, b, c; 830; 831; 832; 833; 834; 835; 836; 837; 838; 839; 840; 841)	48	1 279	1 278	10 362	95 373	74 296
Maschinen (892 bis 906)	669	8 971	16 347	25 048	255 435	253 073

1) Die Ausfuhr ist unter Maschinen nachgewiesen.

Zahlentafel 5. Deutschlands Absatzgebiete für Eisen und Eisenwaren im Jahre 1935 in t zu 1000 kg.

Ausfuhr nach	Roheisen 777 a	Alteisen 842 843 a, b, c, d	Halbzeug 784	Schienen, Schwellen, Laschen, Unterlags- platten, Kleinsenzug 796 a, b 796 c 820 a	Träger 785 A ¹	Stabeisen 785 A ²	Bandeseisen 785 B	Bleche				Draht: gewalzt, gezogen und sonstiger 791 792 a, b	Drahtstifte 826 a	Röhren: gewalzt und gezogen 793 794 795 a, b	Eisenbahnmachsen, Rad- eisen, Räder, Radsätze 797	Schmiedbarer Guß, Schmiedestücke, roh 798	Konstruktionen 800 a, b
								Grob-	Mittel-	Fein-	Weiß- und verzinkte						
								786 a	786 b	786 c	788 a, b						
Europa	28 589	27	2 056	15	180	7 671	1 266	221	160	865	8 447	6 417		852	994	398	119
Belgien	6 290	38		85		183	35	130	5		4	14		98	28	195	
Luxemburg	20	82	707	827		3 184	2 654	194	200	1 307	620	756		1 427	20	1 195	3 007
Frankreich	4 751	249		29		287	44		5			9		7	42	21	
Saargebiet	18 225		146	9 621	20 237	75 787	9 929	25 324	16 423	6 534	4 757	2 422	280	9 828	1 620	1 344	156
Dänemark	20	1	179	74	1 755	6 671	167	12 687	195	8	724	183		110	122	166	
Danzig	14 680		8 575	860	1 865	4 191	2 462	816	1 017	1 521	1 443	4 081		5 141	1 525	896	
Jugoslawien	456	74		222		471	41			627	2 584	296	9	51	57	130	
Griechenland	6 550		10 674	3 009	40 845	8 394	3 228	5 118	1 540	2 741	8 540	8 160	71	1 397	280	993	
Großbritannien		361	15 812	6 084	4 658	12 552	6 003	1 183	894				895	1 739	249	3 031	
Irischer Freistaat				249		1 314	103			163			325	38	190	138	591
Italien	11 393	358	14 112	5 590		8 566	2 328	506	1 160	882	5 724	3 468		596	147	883	41
Niederlande	1 610	1 058	672	23 784	21 053	86 581	14 158	34 905	8 066	8 721	17 379	22 591	1 986	16 042	3 013	6 345	220
Norwegen	3 390			4 866	1 647	7 918	2 874	9 692	631	972	4 445	7 120		1 654	524	875	
Oesterreich	7 428	307	27	27		1 251	314		144	617	1 411	431	9	485	314		
Tschechoslowakei	1 813	3 295				617	846		299	40		1 117		230	142		
Ungarn	46 829		39	1		304	88		44	114		21			213		
Polen	608	70 222	15			68	117		1	22		222		8	39		
Portugal	807			1 695	182	2 010	2 212	261			9 765	2 253		790	796		
Rumänien	2 690	85	34 017	9		2 542	1 286			67	1 210	248		3 787	227		
Rußland						2 991	5 401	69	8 397	48		7 961		277	10 411	1 052	
Schweden	42 516			10 002	11 101	17 441	3 053	20 070	1 516	4 396	6 840	2 700		9 700	767	1 657	137
Schweiz	12 046	100	12 155	4 429	10 248	12 735	5 461	3 132	5 010	7 821	9 613	3 301	17	10 599	2 437	2 651	66
Spanien	195			2 207		797	348	61	30	714	5 947	292		461	127	320	
Türkei				35 399	2 958	31 806	3 030	2 395	4 524	6 493	1 444	10 402	80	3 816	679	1 553	2 542
Afrika																	
Aegypten				13 007	1 026	5 279	5 040	2 660	1 992	144	1 923	228	218	1 175	624	889	187
Algerien												33					
Brit.-Südafrika				37 211	268	5 850	633	4 893	1 219			4 725	215	5 811	4 214	1 251	1 045
Asien																	
Brit.-Indien		70	1 059	2 028	11 821	10 241	6 158	145	2 751	183	887	3 536	1 889	32 206	5 044	1 934	152
China			2 427	35 983	4 502	34 035	4 210	6 581	6 020	3 780	1 701	18 218	126	7 793	3 427	3 125	2 220
Japan	407		58 103		1 331	14 550	5 406	1 474	8 254	7 812	869	1 386		6 176	359	453	162
Niederl.-Indien			156	4 122	926	9 509	1 267	1 067	6 209	696	673	394	1 476	3 218	289	994	
Amerika																	
Argentinien	743	225	86	1 636	3 158	12 176	3 299	3 511	2 555	1 415	14 014	8 192		11 750	683	267	464
Brasilien		46		15 629	2 109	23 031	11 339	5 967	7 462	4 591	18 201	20 078	283	10 260	4 128	2 091	4 695
Canada					443		2 379				84	611		129	43		
Columbien				512		6 093	656	205	444	170	1 272	2 067	156	2 851		232	241
Chile	1 176	21	335	7 825	1 021	25 403	2 061	2 315	2 011	1 815	1 418	9 006	105	3 674	2 994	271	
Mexiko				1 291		731	358		1 235	4 710	783	322		7 072	1 256	709	
Uruguay				212		856	875	85	179	135	1 515	3 425		1 127		555	
Ver. Staaten	3 530	70		1 789	1 367	8 380	13 657	655	3 955	18		6 628	18 618	17 156	178	97	
Austral. Bund						141	1 093					478		155			
Vorstehend nicht ausgewiesen	7 810	719	34 547	33 780	30 194	83 202	11 101	7 395	7 573	7 082	14 510	14 025	6 517	53 805	2 645	2 278	3 778
Gesamtausfuhr	224 572	77 408	185 225	265 525	137 308	568 260	142 146	151 827	105 698	76 023	142 948	186 357	33 275	233 491	52 533	39 369	20 378

Zahlentafel 6. Deutschlands Einfuhr an Eisen und Eisenwaren im Jahre 1935 in t zu 1000 kg.

Einfuhr aus	Roheisen 777 a	Alteisen 842 843 a, b, c, d	Halbzeug 784	Schienen, Schwellen, Laschen, Unterlags- platten, Kleinsenzug 796 a, b 796 c 820 a	Träger 785 A ¹	Stabeisen 785 A ²	Bandeseisen 785 B	Bleche				Draht: gewalzt, gezogen und sonstiger 791 792 a, b	Drahtstifte 826 a	Röhren: gewalzt und gezogen 793 794 795 a, b	Eisenbahnmachsen, Rad- eisen, Räder, Radsätze 797	Schmiedbarer Guß, Schmiedestücke, roh 798	Konstruktionen 800 a, b
								Grob-	Mittel-	Fein-	Weiß- und verzinkte						
								786 a	786 b	786 c	788 a, b						
Europa insgesamt	96 274	259 014	57 686	37 075	125 289	188 051	28 520	8290	7348	25 643	10 804	25 390	69	5011	185	3525	4117
Davon aus:																	
Belgien	4 304	66 486	1	2 318	3 661	10 759	1 094	223	1987	12 875	1 278	2 499	1	38		10	259
Luxemburg	3 577	5 693	28 651	2 965	85 373	103 605	13 328				28	9			6		
Frankreich	65 729	27 581	16 271	544	19 460	28 690	566	634	1134	1 547	380	3 130		17	19	65	
Saargebiet	1 695	135	7 737	16 846	10 425	25 720	8 546	7311	3220	2 886	2 990	11 998	64	1026	76	228	2023
Großbritannien	3 147	33 704	21	3	1	82	27	50	73	393	5 538	133		71	7		
Niederlande	21	100 718	37	694	91	126	57	25	15	20		84	1	73	84	33	14
Norwegen	1 730	1 178	69			19	1					6		4			
Oesterreich	143	92	1 097			1 730	201	28	343	252		936		249		1213	
Tschechoslowakei		54	62			1 005	9		85	1 768	565	32		4		86	
Polen		72	388	12 605	5 938	11 879	1 012	6	414	5 824	23	661		1		621	
Schweden	14 936	1 156	3 352		207	4 192	3 506	3	45	48	1	5 845		3353		207	
Schweiz		4 443		2	5	46	150	30	40	9		35		53	5	844	
sonstigen Ländern	992	17 702		1 099	128	198	23	10	2	21		22	3	122	1	205	1821
Afrika		15				16											
Asien	314	253				14	7	2				2	4		12		
Amerika		16 638	1			8	27	91		3		293	5	18	7	8	
Austral. Bund		945										14					
Gesamteinfuhr	96 588	276 865	57 687	37 076	125 289	188 089	28 554	8383	7348	25 646	10 805	25 699	75	5029	204	3535	4117

Zahlentafel 7. Menge und Wert des deutschen Außenhandels im Jahre 1935 im Vergleich zum Jahre 1934.

	Menge in 1000 t				Wert in Mill. RM			
	1934	1935	Zu- (+) oder Abnahme (-)		1934	1935	Zu- (+) oder Abnahme (-)	
			in 1000 t	in %			in Mill. RM	in %
Einfuhr:								
Fossile Brennstoffe	7 630,3	6 919,4	- 710,9	- 9,3	99,6	88,7	- 10,9	- 10,9
Erze, Schlacken, Aschen	11 335,7	17 725,6	+ 6389,9	+ 56,4	182,8	226,6	+ 43,8	+ 24,0
Eisen und Eisenlegierungen	1 899,9	921,6	- 978,3	- 51,5	213,0	106,7	- 106,3	- 49,9
Maschinen	16,3	9,0	- 7,3	- 44,8	40,5	23,3	- 17,2	- 42,5
Ausfuhr:								
Fossile Brennstoffe	30 108,7	35 452,8	+ 5344,1	+ 17,7	328,0	369,2	+ 41,2	+ 12,6
Erze, Schlacken, Aschen	610,5	391,7	- 218,8	- 35,8	9,9	7,6	- 2,3	- 23,2
Eisen und Eisenlegierungen	2 865,6	3 216,6	+ 651,0	+ 25,3	604,3	698,8	+ 94,5	+ 15,6
Maschinen	253,1	255,4	+ 2,3	+ 0,9	418,3	418,0	- 0,3	- 0,1

Schrott wurden erheblich geringere Mengen als im Vorjahre sowohl ein- als auch ausgeführt.

Die Einfuhr an Walzwerkserzeugnissen verringerte sich durch die Rückgliederung des Saarlandes von 1 192 594 t im Jahre 1934 auf 519 918 t im Jahre 1935, also um 56,4 %. Gleichzeitig stieg die Ausfuhr (ab 18. Februar 1935 einschl. Saarland) von 1 668 593 t auf 2 131 584 t, was einer Zunahme um 27,7 % entspricht. Auch die wertmäßige Entwicklung zeigt ungefähr das gleiche Bild. Der Ausfuhrüberschuß erhöhte sich entsprechend mengenmäßig von 475 999 t um 238,6 % auf 1 611 666 t und dem Werte nach sogar um 247,4 % von 55 978 000 Reichsmark auf 194 310 000 RM.

Abgenommen gegen 1934 hat im Jahre 1935 die Ausfuhr an Halbzeug, Grobblech und an Dehn- (Streck-), Riffel-, Waffel- und Warzenblech. Auch die mengenmäßige Ausfuhr von Weißblech hat eine gewisse Abnahme erfahren, während dem Werte nach eine geringe Zunahme zu verzeichnen ist. Demgegenüber hat vor allem die Ausfuhr zugenommen bei Röhren (um 138 %), bei Mittel- und Feinblech (um 94,5 %), bei Schienen, Schwellen, Laschen (um 92, 99 und 81 %), bei Bandstahl (um 59 %) und bei Achsen (um 56 %). Die übrigen Walzwerkserzeugnisse weisen

nicht so große Steigerungen auf. Bei einzelnen Erzeugnissen war die wertmäßige Zunahme größer als die mengenmäßige. So zum Beispiel bei Stabstahl und Formstahl, wo wertmäßig 11,5 bzw. 46 % mehr ausgeführt wurden gegen mengenmäßig 5 bzw. 28 %. Umgekehrt betrug die wertmäßige Zunahme der Ausfuhr bei Röhren nur 68 %, bei Mittel- und Feinblechen 56 % und bei Bandstahl 33 %.

Der überwiegend größte Teil der deutschen Eisenausfuhr blieb natürlich in europäischen Ländern (s. Zahlentafel 5), unter denen wieder die nordischen Staaten — vor allem Dänemark — und die Niederlande als Hauptbezugsgebiete auftraten. Von den außereuropäischen Ländern waren es besonders Japan, China, Britisch-Südafrika, Brasilien und Chile, nach denen beträchtliche Mengen deutschen Eisens abgesetzt werden konnten.

An der Eiseneinfuhr nach Deutschland (s. Zahlentafel 6) waren in der Hauptsache Belgien, Luxemburg, Frankreich, Schweden und Polen beteiligt.

In Zahlentafel 7 ist abschließend nochmals ein Vergleich der Mengen und Werte des deutschen Außenhandels in den Jahren 1934 und 1935 dargestellt.

Die Roheisenerzeugung des Deutschen Reiches im Januar 1936¹⁾. — In Tonnen zu 1000 kg.

Bezirke	Hämatit-eisen	Gießerei-Roheisen	Bessemer-Roheisen (saurer Verfahren)	Thomas-Roheisen (basisches Verfahren)	Stahleisen, Spiegel-eisen, Ferro-mangan und Ferro-silizium	Puddel-Roheisen (ohne Spiegel-eisen) und sonstiges Eisen	Insgesamt											
							Januar 1936	Dezember 1935										
Januar 1936: 31 Arbeitstage, Dezember 1935: 31 Arbeitstage																		
Rheinland-Westfalen	54 253	41 861	—	601 326	212 585	18 296	907 062	852 830										
Sieg-, Lahm-, Dillgebiet und Oberhessen	17 477								39 440	65 303	42 073	121 714	112 610					
Schlesien														—	170 693	15 970	24 305	36 908 ²⁾
Nord-, Ost- und Mitteldeutschland																		
Süddeutschland																		
Saarland	—	—	—	—	—	—	189 991	169 342										
Insgesamt: Januar 1936	71 730	81 301	—	837 322	270 628	18 296	1 279 277	—										
Insgesamt: Dezember 1935	66 952	87 213	—	791 769	226 510	21 637 ²⁾	—	1 194 081 ²⁾										
Durchschnittliche arbeitstägliche Gewinnung							41 267	38 519 ²⁾										

¹⁾ Nach den Ermittlungen der Wirtschaftsgruppe Eisen schaffende Industrie. — ²⁾ Berichtigte Zahl.

Stand der Hochöfen im Deutschen Reich¹⁾. — Im Januar 1936 waren 176 (Dezember 1935: 176) Hochöfen vorhanden, in Betrieb befanden sich 110 (108), gedämpft waren 6 (7), zum Anblasen standen fertig 13 (14), in Ausbesserung oder Neuzustellung befanden sich 23 (22) und still lagen 24 (25).

¹⁾ Nach den Ermittlungen der Wirtschaftsgruppe Eisen schaffende Industrie.

Frankreichs Roheisen- und Flußstahlerzeugung im Jahre 1935¹⁾.

1935	Bessemer- und Puddel-	Gießerei	Thomas-	Verschiedenes	Insgesamt	Hochöfen am 1. des Monats			Bessemer-	Thomas-	Siemens-Martin-	Tiegelguß-	Elektro-	Insgesamt	Davon Stahlguß
						im Feuer	außer Betrieb, im Bau oder in Ausbesserung	insgesamt							
Januar	25	71	392	24	512	85	126	211	4	323	148	1	19	495	10
Februar	15	64	351	20	450	82	129	211	4	295	141	1	17	458	10
März	15	63	390	21	489	80	131	211	4	328	151	1	21	505	12
April	8	65	387	18	478	82	129	211	4	331	162	1	19	517	12
Mai	14	65	396	27	502	81	130	211	4	346	181	1	23	555	13
Juni	13	55	380	17	465	82	129	211	4	328	151	1	20	504	13
Juli	9	54	404	19	486	80	131	211	4	345	174	1	21	545	13
August	11	56	400	12	479	80	131	211	4	344	168	1	21	538	12
September	9	48	397	18	472	81	130	211	4	324	172	1	21	522	13
Oktober	8	42	424	18	492	82	129	211	4	356	174	1	22	557	14
November	10	40	398	20 ²⁾	468 ²⁾	81	130	211	4 ²⁾	329	154 ²⁾	1	20 ²⁾	508 ²⁾	13
Dezember	9	50	426	21	506	81	130	211	4	354	179	1	22	560	13
Ganzes Jahr 1935	146	673	4745	235	5799	.	.	.	48	4003	1955	12	246	6264	148

¹⁾ Nach den Ermittlungen des Comité des Forges de France. — ²⁾ Berichtigte Zahl.

Die Leistung der französischen Walzwerke im Dezember und im ganzen Jahre 1935¹⁾.

	No- vember 1935 ²⁾	De- zember 1935	Ganzes Jahr 1935		No- vember 1935 ²⁾	De- zember 1935	Ganzes Jahr 1935
	in 1000 t				in 1000 t		
Halbzeug zum Verkauf	74	90	980	Gezogener Draht	13	12	141
Fertigerzeugnisse aus Fluß- und Schweißstahl	362	374	4374	Warmgewalzter Bandstahl und Röhrenstreifen	17	16	216
davon:				Halbzeug zur Röhrenherstellung	7	9	72
Radreifen	3	2	39	Röhren	15	9	173
Schmiedestücke	4	4	59	Sonderstahl	12	11	124
Schienen	24	22	325	Handelsstahl	106	123	1300
Schwellen	3	3	87	Weißbleche	8	10	108
Laschen und Unterlagsplatten	5	2	34	Bleche von 5 mm und mehr	17	19	240
Träger- und U-Stahl von 80 mm und mehr,				Andere Bleche unter 5 mm	56	62	656
Zores- und Spundwandstahl	38	37	452	Universalstahl	3	3	44
Walzdraht	31	30	304				

¹⁾ Nach den Ermittlungen des Comité des Forges de France. — ²⁾ Teilweise berichtigte Zahlen.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der französische Eisenmarkt im Januar 1936.

Im Inlande war der Geschäftsgang zu Monatsanfang nach wie vor schleppend, wogegen sich die Verhältnisse auf dem Ausfuhrmarkt erfreulicher zeigten. Die fehlende Ordnung im Eisen-geschäft beeinflusste den Inlandsmarkt weiterhin ungünstig. Man stand nach allgemeiner Ansicht am Vorabend wichtiger Ent-scheidungen und rechnete mit einer Wiederkehr der Aufteilung in Zonen mit festgesetzten Verkaufsmengen für die Werkslager und die Händler, wobei eine Verständigung über die Verkaufsmengen jedoch schwierig sein dürfte. Auch die Frage einer Preiserhöhung für Eisenerzeugnisse blieb auf der Tagesordnung. Im Verlauf des Monats arbeiteten die Werke regelmäßiger, ohne daß sich der Umfang der Aufträge fühlbar vermehrt hätte. Die Verbandspreise blieben unverändert. Die französischen Werke rechnen mit einer Preiserhöhung in Belgien, wovon sie sich insofern eine günstige Wirkung versprechen, als den weiterverarbeitenden Betrieben der Wettbewerb auf den Auslandsmärkten erleichtert und dadurch mittelbar eine Steigerung des Inlandsverbrauchs herbeigeführt wird. Die verwickelte politische Lage drückte gleichfalls auf die Geschäftstätigkeit. Ende Januar verharrete der Markt in seiner abwartenden Haltung. Im allgemeinen belebte sich jedoch die Kauf-tätigkeit. Im Inlande allerdings vollzog sich diese Entwicklung nur sehr zögernd, und die den politischen Zwischenfällen entspringende Beunruhigung wirkte sich nach wie vor ungünstig aus.

Zu Monatsanfang blieb die Nachfrage nach Gießerei-roheisen lebhaft; namentlich die von den Gießereien für Heizkörper erteilten Aufträge waren umfangreich. Der Grundpreis von 260 Fr behauptete sich im Januar; die Preise für Hämatit besserten sich langsam. Die Kundschaft erörterte die Preiserhöhungen lebhaft, doch zeigten sich die Werke entgegenkommend, um einen Rückgang der Erzeugung zu vermeiden. Im Verlauf des Monats befestigte sich die Marktlage. Die Gießereien suchten sich ihre Geschäfte auf längere Dauer zu sichern als vorm. Bei den Landmaschinenfabriken machte sich eine deutliche Erholung bemerkbar. In Hämatit waren die Großverbraucher eingedeckt, so daß eine Abschwächung der Nachfrage festzustellen war. Ende Januar behauptete sich der Roheisenmarkt zufriedenstellend. Sonderroheisen war gesucht und kaum unter 380 Fr ab Werk Osten zu erhalten. Die Stahlwerke sicherten sich ihren Bedarf in Roheisen für die Stahlbereitung. Der Ausfuhrmarkt lag gleicherweise gut.

Die Nachfrage nach Halbzeug war lebhaft. Die Verbände meldeten zufriedenstellende Zuteilungen. Die umfangreichen Käufe aus England verliehen dem Markte große Festigkeit. Jedenfalls war der Halbzeugmarkt nach Zahl und Größe der Aufträge den übrigen Eisenmärkten überlegen. Im Inlande nahmen die Geschäftsabschlüsse nicht fühlbar zu. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :	Ausfuhr ¹⁾ :	Goldpfund
Vorgewalzte Blöcke 400	Vorgewalzte Blöcke, 140 mm	
Brammen 405	und mehr	2.5.-
Vierkantknippel 430	2½- bis 4zöllige Knippel	2.7.-
Flachknippel 460	Platinen, 20 lbs und mehr	2.8.-
Platinen 450	Platinen, Durchschnittsgewicht	
	von 15 lbs	2.9.6

Wenn auch der Markt für Fertigerzeugnisse Anfang Januar sehr ruhig war, so machte sich doch für einige Zweige eine leichte Wiederbelebung bemerkbar. Das gilt z. B. für rollendes Eisenbahnzeug, während für Baustahl die Flaue anhält. In kleinem Walzzeug liefern nur wenige Bestellungen ein. Die Werke

arbeiteten tatsächlich nur für öffentliche Aufträge; an privaten Bestellungen fehlte es völlig. Im Verlauf des Monats zeigte sich eine allerdings nicht sehr beträchtliche Besserung. Auf den meisten Werken waren die kleinen und mittleren Walzenstraßen gut, die großen dagegen unzureichend beschäftigt. Die Preise blieben unverändert, doch war es offensichtlich, daß sich bei der ersten günstigen Gelegenheit sämtliche Werke für eine sofortige Erhöhung einsetzen würden. Die Preisnachfragen nahmen in der zweiten Monatshälfte sichtlich zu. Die Wiederbelebung im Betonbau brachte einige Aufträge in Betonstahl. Ende Januar, als die Werke im allgemeinen besser beschäftigt waren, konnte festgestellt werden, daß die Lage in den einzelnen Bezirken unterschiedlich war. Während die Werke des Nordens an regelmäßigen Aufträgen für ihre kleinen Walzenstraßen Mangel hatten, fehlte es denen des Ostens an Aufträgen für große Profile. Die Inlandspreise änderten sich nicht. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :		
Betonstahl	560	Träger, Normalprofile 550
Röhrenstreifen	620	Handelsstahl 560
Große Winkel	560	Bandstahl 650
Ausfuhr ¹⁾ :		
Goldpfund		Goldpfund
Winkel, Grundpreis	3.2.6	Träger, Normalprofile 3.1.6

Auf dem Blechmarkt machte sich in den ersten Januar-tagen eine leichte Besserung bemerkbar. An Feiblechen wurden beträchtliche Mengen verkauft bei anziehenden Preisen, die etwas über 700 Fr frei Werk Norden lagen. Die Preise für Mittelbleche besserten sich gleichfalls, und in Grobblechen verfügten die Werke über gute Aufträge. Der Markt für verzinkte Bleche war fester, es wurde ein Preis von 1100 Fr erzielt, und die Lieferfristen erstreckten sich über einen Monat. Im Verlauf des Januars blieb der Blechmarkt lebhaft. Ohne daß eine Verständigung, selbst im Grundsatz, zwischen den Werken zustande kam, wird die Aussicht auf einen demnächstigen Zusammenschluß sehr günstig beurteilt. Die Lieferfristen für Feibleche beliefen sich im Durchschnitt auf 2 bis 3 Monate, die Preise lagen bei ungefähr 750 Fr. Bei Mittelblechen schwankten die Lieferfristen zwischen 1 und 1½ Monaten. In Grobblechen rechnete man mit baldigen Lieferungen für die Kriegsmarine. Der Markt für verzinkte Bleche besserte sich leicht. In Sonderblechen hielt die Nachfrage an. Ende Januar blieb die Lage auf dem Blechmarkt gut. Besonders erfreuten sich Mittelbleche lebhafter Nachfrage bei steigenden Preisen. Bei verzinkten Blechen war der Wettbewerb für umfangreiche Aufträge lebhaft. Es kosteten Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :	Ausfuhr ¹⁾ :	Goldpfund
Grobbleche, 5 mm und mehr:	Bleche:	
Weiche Thomasbleche 700	4,76 mm	4.5.-
Weiche Siemens-Martin-Bleche 800	3,18 mm	4.10.-
Weiche Kesselbleche, Siemens-	2,4 mm	4.10.-
Martin-Güte 875	1,6 mm	4.15.-
Mittelbleche, 2 bis 4,99 mm:	1,0 mm (gegüht)	4.18.-
Thomasbleche:	0,5 mm (gegüht)	5.15.-
4 bis unter 5 mm 700	Riffelbleche	4.15.-
3 bis unter 4 mm 750	Universalstahl, Thomasgüte	4.1.-
Feinbleche, 1,75 bis 1,99 mm 700-750		
Universalstahl, Thomasgüte,		
Grundpreis 600		
Universalstahl, Siemens-Martin-		
Güte, Grundpreis 700		

In Draht- und Drahterzeugnissen war im Verlauf des Monats zwar keine große Belegung festzustellen, doch machte sich immerhin eine geringe Besserung fühlbar. Diese hing ausschließ-lich von einer stärkeren Nachfrage des Inlands ab. Umfangreiche Aufträge wurden in Drahtstiften, verzinktem Draht und Stachel-draht erteilt. Es kosteten in Fr je t:

Blanker Draht 1050	Verzinkter Draht 1300
Anglassener Draht 1120	Drahtstifte 1200

¹⁾ Die Inlandspreise verstehen sich ab Werk Osten, die Ausfuhrpreise fob Antwerpen für die Tonne zu 1016 kg.

Auf dem Schrottmarkt herrschte lebhaftige Tätigkeit namentlich im Ausfuhrgeschäft. Die Händler des Lyoner Bezirkes machten Angebote bis nach Nordfrankreich. Wenn auch der Grundpreis frei Kahn Paris beibehalten wurde, so zahlten die Käufer doch einen beträchtlichen Ueberpreis für die gewünschten Sorten. Im Verlauf schwächte sich das Inlandsgeschäft etwas ab, dagegen war das Ausfuhrgeschäft nach Belgien und England umfangreich. Ende Januar zeigte die Entwicklung jedoch wieder nach oben, und der Markt war sehr fest, insbesondere infolge des großen Bedarfes in England.

Der belgische Eisenmarkt im Januar 1936.

Das Ausfuhrgeschäft, das um die Jahreswende recht still gewesen war, besserte sich zu Monatsanfang leicht. Am 31. Dezember 1935 blieben noch 32 000 t abzurufen. Während die Beschäftigung in Handelsstabstahl und Formstahl nicht über den üblichen Rahmen hinausging, war sie in Halbzeug und Grobblechen gut. Zu Beginn des Monats wurden nach einer Besprechung der Vertreter der IREG mit den Bevollmächtigten der englischen Werke beim Wirtschaftsminister Schritte unternommen, um ihn über die infolge der unerlaubten Ausfuhr eingetretenen Schwierigkeiten zu unterrichten, und es wurde die Bitte geäußert, die Warenausfuhr von besonderen Ausfuhrbewilligungen abhängig zu machen. Der Minister wird die Angelegenheit prüfen. Auf einer Sitzung des paritätischen Ausschusses vom 8. Januar stimmten die Arbeitgeber einer 2½prozentigen Lohnerhöhung zu, die sie vorher abgelehnt hatten, wobei eine Meßzahl von 684 zugrunde gelegt wurde. Im Verlauf des Monats war das Anhalten der Wiederbelebung nur bedingt. Das Ausfuhrgeschäft besserte sich allerdings noch, aber nicht in dem Umfange, wie es der Jahreszeit entsprochen hätte. Einige Erzeugnisse blieben äußerst stark begünstigt, insbesondere Halbzeug und Schiffsbleche. Die meisten Ausfuhrmärkte traten als Käufer auf. Mit Rußland kam ein Geschäft über 7000 t Universalstahl zustande. Namentlich nach Halbzeug war die Nachfrage aus England groß. Die Ende Oktober bewilligte zusätzliche Menge von 60 000 t für die Monate November 1935 bis April 1936 war bereits Ende Januar verbraucht, so daß eine weitere zusätzliche Menge von 100 000 t zur Lieferung im Februar, März und April zugestanden und ein Bezugsrecht auf 66 000 t für Mai und Juni festgelegt wurde. Japan erschien wieder am Markt mit Nachfrage nach Halbzeug und Blechen. Britisch-Indien nahm gleichermaßen Halbzeug ab. Argentinien bestellte Stab- und Formstahl. Die Länder des Nahen Ostens erteilten keine großen Aufträge. Skandinavien wandte seine Hauptaufmerksamkeit Schiffsblechen zu. Bis zum Monatsschluß trat keine wesentliche Änderung ein, und die Beschäftigung der Werke blieb ungleichmäßig. Nach Stabstahl, Drahtstäben, Formstahl und Thomasroheisen bestand keine größere Nachfrage. Am 27. Januar beliefen sich die Aufträge bei der „Cosibel“ auf mehr als 140 000 t, davon 56 000 t für das Inland und 84 000 t für die Ausfuhr. Auf Halbzeug entfielen davon mehr als 65 000 t, auf Stabstahl 35 000 t, auf Bleche 28 500 t und auf Formstahl 11 500 t. Den Werken wurden 125 000 t zugeteilt, so daß ein Rest von 45 000 t blieb.

Die Nachfrage nach Roheisen blieb zu Monatsanfang begrenzt. Gießereiroheisen kostete 385 Fr je t ab Wagen Athus. Die Preise für Hämatit stellten sich je nach der Zusammensetzung auf 450 bis 475 Fr je t ab Wagen Werk. Phosphorarmes Roheisen kostete 400 Fr ab Werk; Thomasroheisen, das nur in begrenzten Mengen abgesetzt wurde, 350 Fr frei Verbraucherwerk. Im Verlauf des Monats verstärkte sich die Nachfrage nicht; der ausländische Wettbewerb machte sich fortgesetzt bemerkbar.

Der Halbzeugmarkt war in den ersten Januartagen sehr lebhaft. England erteilte außerhalb des Kontingents umfangreiche Aufträge. Rumänien, Südslawien und Britisch-Indien nahmen große Mengen ab. Die Nachfrage hielt sich während des ganzen Monats auf beträchtlicher Höhe. Auch Japan schenkte dem Geschäft große Aufmerksamkeit. Der Inlandsmarkt war ruhig. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :		Ausfuhr ¹⁾ :	
Rohblöcke	450	Knüppel	540
Vorgewalzte Blöcke	505	Platinen	580
	Goldpfund		Goldpfund
Rohblöcke	2.-	Platinen	2.8.-
Vorgewalzte Blöcke	2.5.-	Röhrenstreifen	3.15.-
Knüppel	2.7.-		

Das Inlandsgeschäft in Walzzeug war still, wogegen sich in den ersten Januartagen eine gewisse Wiederbelebung der Aus-

¹⁾ Die Inlandspreise verstehen sich ab Werk, die Ausfuhrpreise fob Antwerpen für die Tonne zu 1016 kg.

fuhr, abgesehen von Formstahl, bemerkbar machte. Die Nachfrage nach warmgewalztem Bandstahl und Walzdraht war zufriedenstellend. Im Verlauf des Monats hielt die leichte Besserung des Ausfuhrgeschäftes an. Im Inland zeigte sich keine Besserung; die Nachfrage lag unter der im Dezember. In kaltgezogenem Draht kamen nur schwer Abschlüsse zustande. Ende Januar war es auf dem Walzzeugmarkt ruhig. In Stabstahl z. B. genügten die Bestellungen keineswegs. Auf dem Inlandsmarkt trat eine kleine Besserung ein, doch war ein Rückgang der Nachfrage bei den Konstruktionswerkstätten festzustellen. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :		Ausfuhr ¹⁾ :	
Handelsstabstahl	600	Warmgewalzter Bandstahl	840
Träger, Normalprofile	600	Gezogener Rundstahl	1050
Breitflanschträger	615	Gezogener Vierkantstahl	1250
Mittlere Winkel	600	Gezogener Sechskantstahl	1400
	Goldpfund		Goldpfund
Handelsstabstahl	3.2.6 bis 3.5.-	Kaltgew. Bandstahl	
Träger, Normalprofile	3.1.6	22 B. G., 15,5 bis	
Breitflanschträger	3.3.-	25,4 mm breit.	5.17.6 bis 6.-
Mittlere Winkel	3.2.6	Gezogener Rundstahl	4.15.-
Warmgewalzter Bandstahl	4.-	Gezogener Vierkantstahl	5.15.-
		Gezogener Sechskantstahl	6.10.-

Der Schweißstahlmarkt lag während des ganzen Monats ruhig. Die Preise richteten sich nach der Art und Wichtigkeit der Bestellungen. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :		Ausfuhr ¹⁾ :	
Schweißstahl Nr. 3, gewöhnliche Güte	575		
Schweißstahl Nr. 4	1200		
Schweißstahl Nr. 5	1429		
	Goldpfund		Goldpfund
Schweißstahl Nr. 3, gewöhnliche Güte	3.-		

Nach Grobblechen in Siemens-Martin-Güte (Schiffsblechen) bestand zu Monatsbeginn sehr gute Nachfrage. In Mittelblechen waren die Verhältnisse befriedigend. Die Verkaufstätigkeit in Feinblechen war gering, und Zugeständnisse auf die Grundpreise schwankten zwischen 10/- und 12/6 sh je nach der Art der Aufträge und dem Beschäftigungsgrad der in Frage kommenden Werke. Die Nachfrage nach verzinkten Blechen blieb regelmäßig. Im Verlauf des Monats traten keine Änderungen ein, nur zeigte das Inland Nachfrage nach Thomasgüte. Ende Januar gingen die Preiszugeständnisse bei Feinblechen bis auf 17/6 sh. In verzinkten und polierten Blechen war die Geschäftstätigkeit mäßig. Es kosteten in Fr oder in £ je t:

Inland ¹⁾ :		Ausfuhr ¹⁾ :	
Gewöhnliche Thomasbleche, Grundpreis frei Bestimmungsort:		Bleche (geglüht und gerichtet):	
4,76 mm und mehr	750	2 bis 2,99 mm	985
4 mm	800	1,50 bis 1,99 mm	1010
3 mm	825	1,40 bis 1,49 mm	1032,50
Riffelbleche:		1,25 bis 1,39 mm	1045
5 mm	800	1 bis 1,24 mm	1070
4 mm	850		
3 mm	900		
	Goldpfund		Goldpfund
Universalstahl	4.1.-	Bleche:	
Bleche:		2 bis 2,99 mm	3.17.6
6,35 mm und mehr	4.2.6	1,50 bis 1,99 mm	4.-
4,76 mm und mehr	4.5.-	1,40 bis 1,49 mm	4.5.-
4 mm	4.7.6	1,25 bis 1,39 mm	4.10.-
3,18 mm und weniger	4.10.-	1 bis 1,24 mm	4.15.-
Riffelbleche:		1,0 mm (geglüht)	4.17.6
6,35 mm und mehr	4.7.6	0,5 mm (geglüht)	5.16.-
4,76 mm und mehr	4.10.-		
4 mm	4.15.-		
3,18 mm und weniger	6.12.6		

Die Nachfrage nach Draht und Drahterzeugnissen war im Inlande zu Monatsanfang gering. Auch das Ausfuhrgeschäft konnte infolge des unverändert sehr lebhaften ausländischen Wettbewerbs nicht befriedigen. Im Verlauf des Monats machte sich eine Besserung bemerkbar. Die nächsten Wochen dürften ausweisen, ob die sich abzeichnende Wiederbelebung von Dauer ist. Es kosteten in Fr je t:

Blanker Draht	1150	Stacheldraht	1750
Angelassener Draht	1250	Verzinnter Draht	2400
Verzinkter Draht	1700	Drahtstifte	1550

Die Ausfuhr von Schrott war während des ganzen Monats lebhaft. Hauptabnehmer blieben Großbritannien, Spanien, die Tschechoslowakei und Polen. Nur nach Hochofenschrott war die Nachfrage beschränkt. Allerdings machten sich bei der Lieferung nach Polen gewisse geldliche Schwierigkeiten bemerkbar. Das Inlandsgeschäft war ziemlich still. Es kosteten in Fr je t:

	2. 1.	30. 1.
Sonderschrott	235—240	245—250
Hochofenschrott	250—270	270
Siemens-Martin-Schrott	320—330	320—330
Drehspäne	235—240	240—250
Maschinengußbruch, erste Wahl	370—380	375—380
Brandguß	245—250	260—270

Der Eisensteinbergbau an Lahn, Dill und in Oberhessen im Januar 1936. — Förderung und Absatz stiegen auf 82 006 t und 89 478 t gegen 75 667 und 84 495 t im Dezember 1935. Arbeitstägig ist die Förderung gleichgeblieben. Die Belegschaft stieg um 50 Mann auf rd. 3250 Mann. Die Vorräte verminderten sich weiter um rd. 9000 t auf 31 000 t, gegen 53 000 t Mindestbestand im Jahre 1927. Den Fortschritt des Jahres zeigt ein Vergleich mit dem Januar 1935, in dem 58 000 t gefördert und 61 000 t

versandt wurden. Von der aus Gründen der Rohstoffversorgung von dem Gebiet verlangten Mehrförderung über den Durchschnitt der ersten sieben Monate des Jahres 1935 hinaus kann bereits heute eine Jahresförderung von 132 000 t gebucht werden. Mit der Januarförderung ist im Jahresdurchschnitt die Höchstförderung nach der Inflationszeit (1927 mit 1 019 000 t) wieder erreicht worden. Im Jahre 1932 war die Förderung auf rd. 175 000 t gesunken.

Bulgariens Eisen- und Stahleinfuhr.

Bulgariens Einfuhr an Grobeisenerzeugnissen wurde im Jahre 1934 mit rd. 58 % von Deutschland bestritten, das damit wie in den vorhergehenden Jahren weitaus an der Spitze der Einfuhrländer stand. Wenn der 1933 erzielte Anteil der deutschen

Zahlentafel 1. Die wertmäßige Einfuhr Bulgariens von Eisen- und Stahlerzeugnissen nach Ländern.

	1934		1933	
	1000 Lewa	in %	1000 Lewa	in %
Gesamteinfuhr	210 327	—	189 123	—
Deutschland	121 680	57,9	128 996	68,2
Belgien	28 144	13,4	19 185	10,1
Polen	26 664	12,7	4 440	2,3
Tschechoslowakei	14 432	6,9	1 343	0,6
Frankreich	6 660	3,2	19 155	10,1
Oesterreich	6 217	2,9	6 351	3,3
Ungarn	3 475	1,6	226	0,1
England	1 794	0,9	7 922	4,2
Sonstige	1 261	0,5	1 505	0,7

Zahlentafel 2. Bulgariens Eisen- und Stahleinfuhr nach Warengruppen und Ländern (in t).

	Gesamteinfuhr		Davon aus									
			Deutschland		Belgien		Polen		Tschechoslowakei		Oesterreich	
	1934	1933	1934	1933	1934	1933	1934	1933	1934	1933	1934	1933
Roheisen und Halbzeug	38 464	36 712	18 900	19 048	5179	5303	4041	755	3131	87	84	276
Bleche, roh, abgeschliffen	6 249	4 670	3 759	2 938	1800	920	50	73	28	3	13	60
Bleche, verzinkt	1 379	1 491	612	811	622	166	8	—	—	—	28	2
Weißblech ¹⁾	2 100	1 842	1 889	1 179	—	—	—	—	—	—	—	33
Bandstahl	5 493	5 606	3 449	4 280	191	320	110	—	649	19	4	4
Eisenbauteile	778	670	484	398	131	68	—	—	29	13	—	—
Röhren	300	1 307	220	1 249	—	—	2	—	6	31	13	5
Schienen	1 690	270	305	83	—	—	1384	176	—	1	—	—
Draht	116	215	71	61	8	8	—	—	7	—	18	127

¹⁾ Davon aus England: 1934 127 t; 1933 492 t; davon aus Italien: 1934 80 t; 1933 106 t.

Lieferungen an der Gesamteinfuhr (s. Zahlentafel 1) nicht behauptet werden konnte, so lag das daran, daß der bulgarische Mehrbedarf im Jahre 1934 auf Grund der mit Polen und der Tschechoslowakei abgeschlossenen Handelsverträge zunächst aus diesen Ländern kam. Das gleiche gilt für die Einfuhr aus Ungarn. Dagegen hatten Frankreich und England schwere Einbußen zu verzeichnen. Die mengenmäßige Gesamteinfuhr an Grobeisenerzeugnissen nach Bulgarien stieg im Jahre 1934 auf 57 407 t gegen 53 329 und 66 308 t in den beiden vorhergehenden Jahren; gegenüber der für 1929 mit 108 239 t ausgewiesenen Einfuhr blieben die letzten Jahre allerdings noch weit zurück.

In den einzelnen Warengruppen (vgl. Zahlentafel 2) nimmt die Einfuhr von Roheisen und Halbzeug bei weitem den ersten Platz ein; sie hat sich seit 1930 verdoppelt, lag aber 1934 noch um 19 % unter der Einfuhrmenge von 1929 (rd. 48 000 t). 1934 stellte Deutschland 49 %, Belgien 13 %, Polen 11 % und die Tschechoslowakei 8 % der Einfuhr. Die Einfuhrsteigerung in

Blechen ist vor allem Belgien zugute gekommen. In der Einfuhr von Weißblech konnte Deutschland seinen Absatz um 60 % und damit seinen Anteil an der Gesamteinfuhr von 64 % auf 90 % erhöhen, während England 74 % einbüßte. In der Einfuhr von Bandstahl machte die Tschechoslowakei Fortschritte. Die gegenüber 1933 beträchtlich höhere Einfuhr von Schienen blieb immer noch weit unter dem Stande früherer Jahre; so hatte sie 1929 20 340 t und 1932 15 672 t betragen. Die Mehreinfuhr im Jahre 1934 kam zum größten Teil aus Polen.

Buchbesprechungen.

Stahlbau-Kalender 1936. Hrg. vom Deutschen Stahlbau-Verband, Berlin. Bearb. von Professor Dr.-Ing. G. Unold, Chemnitz. Jg. 2. Mit 1350 Textabb. Berlin: Wilhelm Ernst & Sohn 1936. (VIII, 493 S. u. Kalendarium.) 8°, Geb. 4,50 RM.

Der fristgemäß zum Jahreswechsel erschienene Kalender schließt sich ebenbürtig seinem Vorgänger¹⁾ an. In neuer Gliederung — 8 Abschnitte und 1 Anhang — erstreckt sich die 170 Druckseiten umfassende Vermehrung vorwiegend auf Abhandlungen für die Bemessung und die bauliche Gestaltung von Eisenbahn- und Straßenbrücken, die im siebenten Abschnitt geschlossen zusammengefaßt sind. Aufgenommen sind die durch die Verfügung der Hauptverwaltung und der Direktion der Reichsautobahnen vom 18. November 1935 eingeführten „Vorläufigen Vorschriften für geschweißte vollwandige Eisenbahnbrücken“. Ein Auszug aus den Berechnungsgrundlagen für stählerne Eisenbahnbrücken (B. E.), die Wiedergabe der Normblätter DIN 1071 (Abmessungen), DIN 1072 (Belastungsannahmen)

und DIN 1073 (Berechnungsgrundlagen für stählerne Straßenbrücken) mit beachtenswerten Ergänzungen vermitteln alle wesentlichen Richtlinien für den Stahlbrückenbau.

Sehr vorteilhaft ist im achten Abschnitt die geschlossene Wiedergabe der Auslandsvorschriften. Auch die aus der ersten Ausgabe des Kalenders entnommenen Abschnitte sind zeitgemäß ergänzt und geändert worden. Erwähnt seien der kürzlich herausgekommene Nachtrag zum DIN-Blatt 1050 (Berechnungsgrundlagen für Stahl im Hochbau, betr. § 11, 3 c: Mehrteilige Druckstäbe), der unter Einschaltung von Berechnungsbeispielen ausführlich behandelt wird, sowie die Angaben über Ausbildung geschweißter Fachwerksknoten, Stöße, Stützen, Blechträger, Rahmenecken u. dgl.

Dem werdenden Fachgenossen wird auch der neue Stahlbau-Kalender ein Berater, dem Stahlbauer sicher ein sehr willkommenes Nachschlagewerk sein, zumal da Ausstattung, Uebersichtlichkeit und Handlichkeit gewahrt geblieben sind.

Alois W. Schweppe.

Vereins-Nachrichten.

Aus dem Leben des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

(Januar 1936.)

In einer Sitzung des Walzwerksausschusses am 8. Januar, verbunden mit einer Besichtigung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, wurden Berichte über das Breiten beim Walzen bei verschiedenen Walzgeschwindigkeiten und Stahlzusammensetzungen, über einen neuen Drehkraftmesser zur Untersuchung des Walzvorganges, über die Vermeidung von Oberflächenfehlern beim Walzen von Sechskantstäben und über Untersuchungen der Vorgänge beim Schmieden erstattet. Ein theoretischer Bericht zu dem an erster Stelle genannten Vortrag wurde in einer kurzen Vorbesprechung besonders behandelt.

Mit der Bewirtschaftung unedler Metalle befaßte sich eine Besprechung am 9. Januar.

Der Unterausschuß für Bearbeitbarkeitsfragen des Werkstoffausschusses nahm am 10. Januar einen Bericht über den

Einfluß verschiedener Beruhigungsmittel auf die Eigenschaften, insbesondere auf die Bearbeitbarkeit von Automatenstahl entgegen. Es schloß sich eine Aussprache über gemeinsame Versuche zur Klärung der Zerspanbarkeit von Automatenstahl an.

Mit Normungsfragen befaßte sich eine Besprechung im kleinen Kreise am 14. Januar, mit Patentfragen eine Besprechung am 16. Januar.

Im Unterausschuß für den Siemens-Martin-Betrieb wurden am 16. Januar auf Grund der Ergebnisse einer Umfrage die Erfahrungen über den Betrieb von Siemens-Martin-Oefen mit nicht vorgewärmtem Koksofengas ausgetauscht. Außerdem fand eine eingehende Aussprache über die meßtechnische Ueberwachung von Siemens-Martin-Oefen statt.

Am 15. Januar kam der Schriftleitungsausschuß des Schmiermittelausschusses zusammen, um die letzte Lesung der 7. Auflage der „Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmiermitteln“ vorzunehmen. Sie wird in aller kürzester Zeit im Verlag Stahleisen m. b. H. erscheinen.

Am 21. Januar hielt die Wärmestelle ihre 16. Jahresversammlung in Duisburg ab. Sie war von rd. 700 Personen besucht und befaßte sich in zwei Abteilungen mit Fragen der Betriebs- und der Wärmewirtschaft. In der ersten Abteilung wurden Berichte erstattet über betriebswirtschaftliche Arbeit auf Eisenhüttenwerken (Rückblick und Vorschau), über die Ausschaltung von Störungseinflüssen in der Auswertung der buchmäßigen Selbstkosten, über betriebswirtschaftlich-organisatorische Maßnahmen zur Beschleunigung der Auftragsabwicklung, über praktische Beispiele für die Betriebsplanung in einem gemischten Hüttenwerk und über die Beurteilung von Beanstandungen auf Grund neuer betriebswirtschaftlicher Forschungsverfahren. In der zweiten Abteilung wurden Vorträge gehalten über Ergebnisse neuerer Abbrandversuche, Modellversuche über den Verlauf der Verbrennung in Oefen, über Siemens-Martin-Oefen mit Koksofengasbeheizung, über Wandverluste an Oefen und über Beheizung von Gleichtemperaturöfen mit Umwälzgas.

Am 23. Januar fand im Auftrage des Arbeitsausschusses für Auftrags- und Zuweisungsvordrucke im Unterausschuß für Verwaltungstechnik eine Aussprache mit den Sachbearbeitern der Unterverbände des Stahlwerks-Verbandes statt, die sich mit Entwürfen einheitlicher Auftrags- und Zuweisungsvordrucke befaßte.

Der Arbeitsausschuß des Stahlwerksausschusses tagte am 25. Januar in Brandenburg, um Berichte über das Schmelzen im basischen Siemens-Martin-Ofen ohne hochwertige Manganträger im Einsatz und beim Fertigmachen entgegenzunehmen und anschließend sich im Siemens-Martin-Betrieb der Mitteldeutschen Stahlwerke über die praktische Durchführung dieses Verfahrens zu unterrichten.

Am 28. Januar hielt der Unterausschuß für Statistik zusammen mit Vertretern der Hüttenkokereien eine Sitzung ab. Es wurden die hauptsächlichsten technischen Kennzahlen festgelegt, die für die Ausgestaltung von Betriebsvordrucken formulartechnisch weiterverarbeitet werden sollen.

Am 29. Januar fand eine Sitzung des Kleinen Ausschusses der Technischen Kommission der Grobblechwalzwerke statt.

Aus der Tätigkeit unserer Zweigvereine ist zu berichten, daß in der Eisenhütte Südwest am 30. Januar eine Sitzung der Fachgruppe Stahlwerk stattfand, in der über Bau- und Betriebsangaben von mischgasbeheizten Siemens-Martin-Oefen und über die letzten Arbeiten des Unterausschusses für Siemens-Martin-Betrieb des Hauptvereins berichtet wurde.

Reiseunterstützungen für deutsche Eisenhüttenleute.

Der Stahlwerks-Verband, A.-G., und die Deutsche Rohstahlgemeinschaft haben dem Verein deutscher Eisenhüttenleute aus Anlaß seines 75jährigen Bestehens die Möglichkeit gegeben, seinen Mitgliedern zur technischen und wirtschaftlichen Weiterbildung, besonders im Ausland, Reisestipendien zu gewähren.

Die Gewährung der Stipendien, für die in der Regel eine vorübergehende, mindestens zweijährige praktische Tätigkeit in deutschen Betrieben Voraussetzung ist, erfolgt auf Grund von Bewerbungen oder Vorschlägen. Sie sind bis zum 15. Februar¹⁾ des Jahres, in dem die Reise auszuführen beabsichtigt wird, an den Verein deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, Ludwig-Knickmann-Str. 27, zu richten.

Bewerbungen müssen folgende Angaben und Unterlagen enthalten:

- kurzen Lebenslauf;
- Abschriften des Schlußzeugnisses der Schule, des Schlußzeugnisses der technischen Ausbildung und der Zeugnisse über die bisherige Tätigkeit;
- Angaben über Sprachenkenntnisse;

¹⁾ Für das Jahr 1936 ist die Einreichungsfrist, weil die Zeit schon zu weit vorgeschritten ist, auf den 1. April festgesetzt worden.

Zweck und Ziel der Reise, gegebenenfalls besondere Aufgabenstellung, in Aussicht genommene Dauer und Zeit der Reise, Namen von zwei bis drei Paten, möglichst aus dem Kreise des Vorstandes oder der Arbeitsausschüsse der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

Vorschläge können gemacht werden:

1. durch die Eisenhüttenwerke, die dem Verein deutscher Eisenhüttenleute in seinen Fachausschüssen angeschlossen sind,
2. durch die Fachausschüsse des Vereins.

Es bleibt vorbehalten, notwendige Sachunterlagen von den Bewerbern einzufordern.

Die Entscheidung über die Bewerbungen und Vorschläge erfolgt durch einen von dem Vorsitzenden des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu berufenden und zu leitenden „Kleinen Ausschuß“, der auch die Höhe des Stipendiums und etwaige besondere Bedingungen festlegt.

Die Stipendiaten haben dem Verein deutscher Eisenhüttenleute einen Reiseplan einzureichen, den Tag ihrer Abreise bekanntzugeben sowie vor der Ausreise persönlich auf der Geschäftsstelle vorzusprechen und dort auch ihre Reiseanschrift zu hinterlassen.

Sofort nach Rückkehr ist diese dem Verein anzuzeigen, spätestens sechs Monate danach ein Reisebericht an den Verein zu erstatten, für den dieser das Verfügungsrecht, auch zur Veröffentlichung oder anderweitigen Verwendung, erhält.

Falls nicht eine andere Vereinbarung getroffen wird, ist die Reise spätestens mit Ablauf des Jahres, für das das Stipendium gewährt worden ist, anzutreten; andernfalls wird angenommen, daß der Stipendiat von der Reise Abstand nimmt und auf das Stipendium verzichtet.

Neue Mitglieder.

A. Ordentliche Mitglieder.

- Berlet, Hans*, Teilh. der Fa. Johann Krumm, Remscheid, Freiheitstraße 162.
- Fechter, Fritz*, Ing., Felten & Guillaume, A.-G., Diemlach (Post Bruck a. d. Mur), Oesterreich.
- Hanel, Fritz*, Dipl.-Ing., Klöckner-Werke, A.-G., Abt. Eisen- u. Drahtindustrie, Düsseldorf, Fichtenstr. 36—38.
- Lux, Elisabeth*, Laboratoriumsvorsteherin, Heinrich Koppers, G. m. b. H., Düsseldorf-Heerdt, Wiesenstr. 61.
- Makomaski, Aleksander*, Dipl.-Ing., Stahlwerk Zakłady Ostrowieckie, Ostrowiec Kielecki (Polen).
- Schönfeld, Walter*, Dipl.-Ing., Deutsche Edelstahlwerke, A.-G., Krefeld, Südwall 6.
- Stollenberg-Lerche, Jean Gustav*, Ingenieur, Düsseldorf, Wilhelmplatz 3—8.
- Wegmann, Ludwig*, Ingenieur, Demag, A.-G., Duisburg, Johannerstr. 168.
- Zimmermann, Richard*, Ing., Fabrikbesitzer, Mülheim (Ruhr), Kreuzstr. 5.
- Zschucke, Wilhelm*, Berg- u. Hütteningenieur, Veitscher Magnesitwerke, A.-G., Groß-Veitsch (Steiermark), Oesterreich.

B. Außerordentliche Mitglieder.

- Diergarten, Heinz*, cand. rer. met., Aachen, Krefelder Str. 24.
- Koch, Herbert*, cand. ing., Leoben (Steiermark), Oesterreich, Dr.-Dollfuß-Platz 12.

Eisenhütte Oberschlesien,

Zweigverein des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

Donnerstag, den 20. Februar 1936, 16 Uhr, findet im Bismarckzimmer des Kasinos der Donnersmarckhütte, Hindenburg (O.-S.), die

28. Sitzung der Fachgruppe Stahlwerk und Walzwerk

statt mit folgender Tagesordnung:

1. Geschäftliches.
2. Aussprache über die meßtechnische Ueberwachung von Siemens-Martin-Oefen. (Beiträge verschiedener Mitglieder mit Lichtbildern.)
3. Einfluß wassergekühlter Gleitschienen im Stoßofen auf die Maßhaltigkeit von Grobblechen. Berichterstatter: Betriebschef M. Alker, Wielkie Hajduki (Poln. O.-S.).
4. Verschiedenes.

Eisenhütte Südwest.

Hauptversammlung am 15. März 1936 in Saarbrücken.

Einzelheiten werden noch bekanntgegeben werden.