

STAHL UND EISEN

ZEITSCHRIFT FÜR DAS DEUTSCHE EISENHÜTTENWESEN

Herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute

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

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

HEFT 7

15. FEBRUAR 1940

60. JAHRGANG

Abhängigkeit des Abbrandes von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre, der Wärmdauer, der Wärmtemperatur und der Gasgeschwindigkeit.

Von Robert Bourgraff in Saarbrücken.

[Mitteilung Nr. 278 der Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*].

(Schrifttum. Arbeitsplan. Versuchseinrichtung und Versuchsdurchführung. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einfachen oxydierenden, kombinierten oxydierenden, kombinierten oxydierend-reduzierenden und technischen Gasatmosphären. Abhängigkeit des Abbrandes von der Gasgeschwindigkeit. Rechnerische Ermittlung des Abbrandes. Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des Abbrandes.)

A. Schrifttum.

Der Einfluß des Abbrandes auf die Wirtschaftlichkeit der Walzwerksbetriebe

im Sinne eines reinen Stoffverlustes, weil bekanntlich nur ein gewisser Teil des an den Walzenstraßen und in den Oefen entfallenden Sinters zurückgewonnen wird,

durch die beim Walzen entstehenden Oberflächenfehler und den hierdurch bedingten Ausschub ist zur Genüge bekannt und wird wohl kaum in seiner schädlichen Bedeutung vom Walzwerker unterschätzt.

Trotz der zahlreichen dieses Gebiet behandelnden Arbeiten¹⁾ bleibt die Frage der mengenmäßigen Beeinflussung der zahlreichen auf den Abbrand einwirkenden Umstände zum Teil ungelöst. Die Begrenzung der Anwendungsmöglichkeiten der veröffentlichten Versuchsergebnisse ist wohl darin zu suchen, daß stets die Zahl der den Abbrand beeinflussenden Größen deren Einzelwirkung verschleiert, so daß in derselben Richtung durchgeführte Versuche scheinbar widersprechende Ergebnisse liefern. Erwähnt seien nur die Arbeiten von W. Schroeder²⁾, W. Heiligenstaedt³⁾, D. W. Murphy und W. E. Jominy⁴⁾. Schroeder stellt bei theoretischer Verbrennung von Starkgas einen 230%, Heiligenstaedt einen 260% stärkeren Abbrand (bezogen auf die Flächeneinheit) fest als Murphy und Jominy. Ferner liegt die Kurventangente des auf die Angriffsfläche bezogenen Abbrandes in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre bei den erstgenannten Versuchen nahezu senkrecht, bei den zuletzt angeführten waagrecht im Gebiete der theoretischen Verbrennung.

Angesichts der Unklarheiten der den Abbrand beeinflussenden Größen erschien es wünschenswert, die einzelnen Einflüsse herauszuschälen und mengenmäßig zu erfassen.

Aus den veröffentlichten Forschungsarbeiten über den Abbrandvorgang geht hervor, daß der Abbrand einer gegebenen Stahlsorte beeinflusst wird von

*) Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertation von R. Bourgraff, Techn. Hochschule Aachen (1939). — Sonderabdrucke sind vom Verlag Stahl Eisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664, zu beziehen.

¹⁾ Siehe Schrifttum am Schluß der Arbeit.

²⁾ Schrifttum Nr. 64.

³⁾ Ebenda, Nr. 100.

⁴⁾ Ebenda, Nr. 51.

der Gasatmosphäre,
der Wärmtemperatur,
der Wärmdauer,
der Gasgeschwindigkeit.

B. Arbeitsplan.

Die Versuche wurden mit Stahl von der Zusammensetzung:

0,05 % C 0,41 % Mn 0,042 % P 0,040 % S

nach folgendem Arbeitsplan durchgeführt.

I. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und der Wärmdauer in folgenden einfachen oxydierenden Atmosphären:

Kohlensäure + Stickstoff,
Sauerstoff + Stickstoff,
Wasserdampf + Stickstoff,
Schwefeldioxyd + Stickstoff.

II. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in folgenden zusammengesetzten oxydierenden Atmosphären:

Kohlensäure + Sauerstoff,
Kohlensäure + Wasserdampf,
Sauerstoff + Wasserdampf.

III. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in folgenden zusammengesetzten oxydierend-reduzierenden Atmosphären:

Kohlensäure + Kohlenoxyd,
Wasserdampf + Wasserstoff.

IV. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in folgenden technischen Atmosphären:

Abgas aus Hochofengas mit verschiedenen Luftfaktoren,
Abgas aus Koksofengas mit verschiedenen Luftfaktoren,
Abgas aus Generatorgas mit verschiedenen Luftfaktoren.

V. Abhängigkeit des Abbrandes von der Gasgeschwindigkeit.

C. Versuchseinrichtung und Versuchsdurchführung.

Die Versuchseinrichtung bestand aus einem waagerechten Silitstabofen, in welchem die zu untersuchenden Stahlproben bei einer bestimmten Temperatur und während einer gewissen Zeit der Gasatmosphäre ausgesetzt wurden.

Zur Herstellung der gewünschten Atmosphäre wurden die einzelnen Gase Stahlflaschen entnommen. Die in jeder Gasleitung eingebauten Druckregler gestatteten, einen geringen Ueberdruck in der gesamten Einrichtung aufrechtzuerhalten. Die in den Gasen vorhandenen Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf wurden beim Durchleiten durch Pyrogallol, Schwefelsäure und Kalziumchlorid entfernt. Die Gasmengen wurden getrennt in Gasuhren oder in Rotareglern bestimmt. Bei geringen Teil-(Partial-)Drücken war die entsprechende Gasmenge nicht mit der gewünschten Genauigkeit in den Gasuhren oder in den Rotareglern meßbar. In diesen Fällen wurde das Gas einer 5- oder 10-Liter-Flasche entnommen, aus welcher es durch einen gleichmäßigen Wasserzufluß, der sich durch einen an einem Schwimmer befestigten Heber bewirken ließ, verdrängt wurde. Um eine Wasseraufnahme des sich in der Flasche befindenden Gases zu verhindern, wurden Gas und Wasser durch eine Oelschicht getrennt. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde ein Verdampfungsgefäß vor den Ofen geschaltet, das aus einer Meßbürette gespeist wurde. Auf diese Weise konnte die in die Atmosphären eingeführte Wassermenge genau gemessen werden. Zur Durchführung der Versuche mit Kohlenoxyd wurde ein zweiter Silitstabofen, der mit Graphit gefüllt war, in die Einrichtung eingeschaltet. Das beim Durchleiten von Kohlensäure durch diesen Ofen entstandene Kohlenoxyd wurde in den gewünschten Mengen mit Kohlensäure gemischt. Bei den Versuchen mit technischen Atmosphären wurden die Abgase in einem dem Abbrandofen vorgeschalteten Silitstabofen durch Verbrennung der entsprechenden Gase erzeugt. Vor und hinter dem Abbrandofen wurden Gasprobenahmestellen vorgesehen, die eine ständige Ueberwachung der Atmosphäre gestatteten.

Die Versuchsblöckchen hatten die Abmessungen $80 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$. Die Probentemperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das durch eine Bohrung an der Fläche $20 \times 20 \text{ mm}^2$ in das Innere der Probe eingeführt wurde. Um ein vollständiges Umspülen der Probe durch die Gasatmosphäre zu bewirken, wurden die Blöckchen auf zunderbeständige Drahtgestelle gelegt.

Jede Probe wurde vor dem Einsetzen in den Ofen blank gefeilt und, um etwa anhaftendes Oel zu entfernen, mit Alkohol abgerieben. Vor Beginn des Versuches wurde die ganze Einrichtung auf Dichtigkeit geprüft und mit Stickstoff durchgespült. Die Probe wurde in einer Stickstoffatmosphäre aufgeheizt, um eine Vorverzunderung, deren mengenmäßige Ermittlung wegen der verschiedenen Versuchstemperaturen und Atmosphären Anlaß zu einer Fehlermöglichkeit gegeben hätte, zu vermeiden. Die zu untersuchende Gasatmosphäre wurde nicht eher in den Ofen eingeleitet, als bis sich der Temperaturengleich in der Probe eingestellt hatte. Zur genauen Ueberwachung der Temperatur wurde die Thermoelementanzeige während des ganzen Versuches, einschließlich Aufheiz- und Abkühlzeit, aufgezeichnet. Wegen der geringen Gasgeschwindigkeit von $v_0 = 0,8 \text{ m/min}$ und der nutzbaren Ofenlänge von 50 cm war die Uebereinstimmung von Gas- und Probentemperatur sichergestellt. Die Gasatmosphäre, die vor Beginn des Versuches eingestellt wurde, wurde in regelmäßigen Zeitabständen nachgeprüft. Nach Beendigung des Versuches, der sich mit Ausnahme der zeitabhängigen Versuche auf 2 h erstreckte (ausschließlich Anheiz- und Abkühlzeit), wurde die Probe in einer Stickstoffatmosphäre erkalten lassen. Erst nach völligem Erkalten wurde die Stahlprobe dem Ofen entnommen.

Die von sämtlichem Abbrand gesäuberte Probe wurde zur Feststellung der Gewichtsabnahme durch den Verzunde-

rungsvorgang zurückgewogen. Unter Abbrand ist in der vorliegenden Arbeit die oxydierte Eisenmenge zu verstehen.

Da die verzunderte Abbrandprobe in den einzelnen Atmosphären ein verschiedenes Aussehen hatte, wurde von jeder Versuchsreihe eine Anzahl Proben in dem Zustand, wie sie den Versuchssofen verlassen hatten, im Bilde festgehalten.

Der beim Säubern der Proben entfernte Abbrand wurde zum Teil chemisch untersucht.

D. Versuchsergebnisse.

Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes.

Der bei den einzelnen Versuchen festgestellte Abbrand wurde umgerechnet in $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$ oder in kg/m^2 und schaubildlich aufgetragen.

Versuchsgruppe I:

1. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre.

Die Versuchsergebnisse sind in den *Bildern 1 bis 3* zusammengestellt. Die Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Kohlensäure-Teildruck in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre ist aus *Bild 1* ersichtlich; der Abbrand verläuft bei verschiedenen Kohlensäure-Teildrücken prozentual zum Teildruck $1,0$ für die einzelnen Temperaturen gleich. Ferner ist bemerkenswert, daß bereits bei geringen Kohlensäure-Teildrücken eine starke Zersetzung der Kohlensäure im Sinne

$\text{CO}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$ und $3 \text{CO}_2 + 2 \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}$ einsetzt und daß die Kohlensäure-Zersetzung bei $0,8$ at ($80\% \text{ CO}_2, 20\% \text{ N}_2$) am größten ist.

Dies deutet darauf hin, daß — in Anlehnung an die Pfeilsche Abbrandtheorie, deren Richtigkeit nach im folgenden zu erläuternden Gründen anzunehmen ist — von einem bestimmten Kohlensäureteildruck an und bei der den Versuchen gemeinsamen Gasgeschwindigkeit von $0,8 \text{ m/min}$ die Zahl der freien Valenzen der durch die Zunderschicht wandernden Eisenatome von den bei der Zersetzung der Kohlensäure in $\text{CO} + \text{O}$ freiwerdenden Sauerstoffatomen abgesättigt werden, daß also die Gleichgewichtseinstellung $\text{CO-CO}_2\text{-Fe-FeO}$ bei der gegebenen Gasgeschwindigkeit von einem bestimmten Kohlensäureteildruck an durch einen Mangel an verfügbaren Eisenvalenzen gehemmt wird. Bei der Abbrandbildung in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre spielen sich also zwei parallel verlaufende Vorgänge ab, deren gegenseitiger Einfluß die Größe des Abbrandes bestimmt.

Einerseits besteht die Gleichgewichtseinstellung $\text{CO-CO}_2\text{-Fe-FeO}$, deren zeitunabhängige Größe aus *Bild 15* ersichtlich ist, die jedoch eine gewisse Reaktionszeit beansprucht. Das Verhältnis von $\text{CO}:\text{CO}_2$ des Gleichgewichtszustandes beträgt $0,5$ bei 500° , so daß bereits bei dieser Temperatur ein ganz beträchtlicher Abbrand bei einer entsprechend langen Reaktionsdauer möglich ist. Die Neigung der Gasatmosphäre, sich in dieses Gleichgewicht zu stellen, ist mithin von der Berührungsdauer und von der Gastemperatur abhängig. Die verfügbare Sauerstoffmenge, die durch diese Gleichgewichtseinstellung entsteht, ist zusätzlich eine Funktion der Kohlensäurekonzentration. Mithin kann ein Kohlensäure-Stickstoff-Gemisch, das bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Zeit mit Eisen in Berührung ist, eine seiner Zusammensetzung entsprechende Sauerstoffmenge zur Oxydation von Eisen zur Verfügung stellen.

Der zweite maßgebende Einfluß bei der (von der Temperatur und der Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre abhängigen) Abbrandbildung ist die mit steigender Temperatur sich verstärkende Neigung der Eisenmoleküle, die gegenseitig abgesättigten Valenzen freizumachen, um Fremdverbindungen mit Sauerstoff zu Eisenoxydul oder Eisenoxyd

einzugehen. Bild 1 zeigt, daß der Abbrand von einem bestimmten Kohlensäure-Teildruck an gleichbleibt. Dies deutet darauf hin, daß von einem Kohlensäuregehalt der Gasatmosphäre an keine weitere Verfügbarkeit von reaktionsfähigen Eisenatomen mehr vorhanden ist, so daß trotz lebhafter Kohlensäureberührung das Eisen keinen Sauerstoff mehr aufnimmt, d. h. daß bei einer bestimmten Temperatur und einer vollständigen Absättigung der frei werdenden

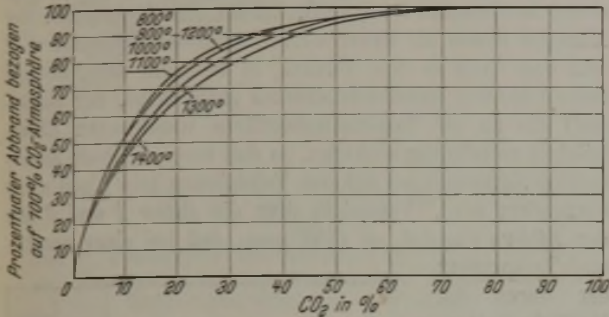


Bild 1. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Kohlensäure-Teildruck. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

Eisenatome die höchste zur Verfügung stehende Valenzzahl in der Zeiteinheit begrenzt ist. Die Abbrandbildung von Eisen in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre wird mithin bei einer bestimmten Reaktionszeit wie folgt vor sich gehen. Die Kohlensäure hat die Neigung, sich mit Eisen in das Gleichgewicht $CO_2 + Fe \rightleftharpoons CO + FeO$ zu stellen. Da diese Gleichgewichtseinstellung jedoch eine gewisse Berührungsdauer beansprucht und gleichzeitig temperaturabhängig ist, wird bei einem gegebenen Kohlensäuregehalt der Atmosphäre dem Eisen eine entsprechende Sauerstoffmenge zur Oxydation zur Verfügung stehen. Andererseits hat das Eisen die Fähigkeit, Eisenvalenzen für Fremdverbindungen freizumachen, und zwar auch eine bestimmte, zeit- und temperaturabhängige Menge. Der Abbrand wird also mengenmäßig durch die geringste verfügbare Komponente der Verbindung FeO bedingt sein. Bei geringen Kohlensäuregehalten der Atmosphäre ist der Abbrand durch die verfügbare Sauerstoffmenge begrenzt, und bei hohen Kohlensäuregehalten ist das zur Oxydation vorliegende Eisen ausschlaggebend.

Die Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und der Wärmdauer in einer Kohlensäureatmosphäre ist in Bild 2 und 3 ersichtlich. Bild 2 zeigt, daß der Abbrand in $kg/m^2 \cdot h$ bei kurzen Wärzeiten sehr groß ist. Er beträgt z. B. bei 1400° und 10 min $9,25 kg/m^2 \cdot h$. Mit steigender Wärmdauer fällt der Abbrand jedoch sehr rasch, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. In Bild 3 ist der Abbrand in kg/m^2 eingetragen, um ein Bild über die Größenordnung des entstehenden Abbrandes in Abhängigkeit von der Zeit zu geben. Aus den Versuchen aus Bild 1 ist gefolgert worden, daß der Abbrand bei einer gegebenen Temperatur, einer bestimmten Gasgeschwindigkeit und einer einheitlichen Versuchsdauer durch zwei Vorgänge bestimmt wird, und zwar:

1. durch die Neigung der Gasatmosphäre, sich in das Gleichgewicht $CO_2 + Fe \rightleftharpoons CO + FeO$ zu stellen und
2. durch die Menge des zur Oxydation zur Verfügung stehenden Eisens.

Die Ergebnisse aus Bild 2 und 3 zeigen, daß die Wärmdauer eine hervorragende Rolle in der Bestimmung des Abbrandes spielt. Der hohe Abbrand bei geringen Versuchszeiten zeigt, daß bei ungehinderter Berührung von Atmosphäre und Metall die freien Valenzen des Eisens sich bedeutend reger betätigen können als bei längerer Versuchsdauer, wo das Eisen und die Atmosphäre durch die Abbrandschicht voneinander getrennt sind. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die zur Oxydation verfügbare Sauerstoffmenge vorhanden ist. Wäre die Sauerstoffmenge geringer als die erforderliche Menge zur weiteren Abbrandbildung, so müßte zwangsläufig der Abbrand in $kg/m^2 \cdot h$ eine konstante Größe annehmen. Würde z. B. die Gasatmosphäre bei 1400° nur einen Abbrand von weniger als $2,3 kg/m^2 \cdot h$ ermöglichen, so würde auch der Abbrand bei 10 min diesen Wert nicht übersteigen. Die Einwirkung der Abbrandschicht auf die Größe des Abbrandes kann ihre Erklärung nur in einem der Oxydation entgegengesetzten Widerstande finden. Man kann annehmen, daß nach einer genügend langen Wärmdauer der weitere Oxydationsvorgang praktisch vollständig durch die entstandene Zunderschicht unterbunden wird.

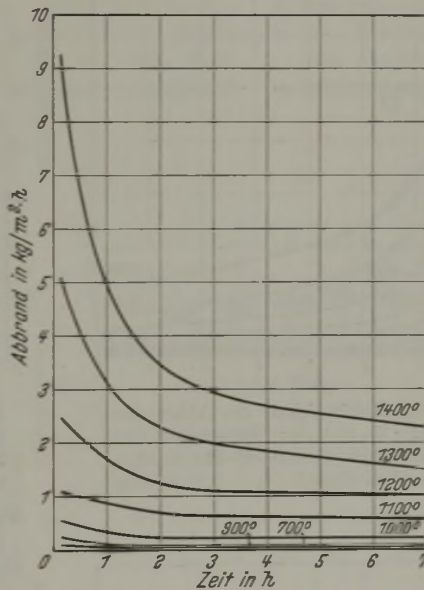


Bild 2. Abhängigkeit des Abbrandes (ausgedrückt in $kg/m^2 \cdot h$) von der Temperatur und der Zeit in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

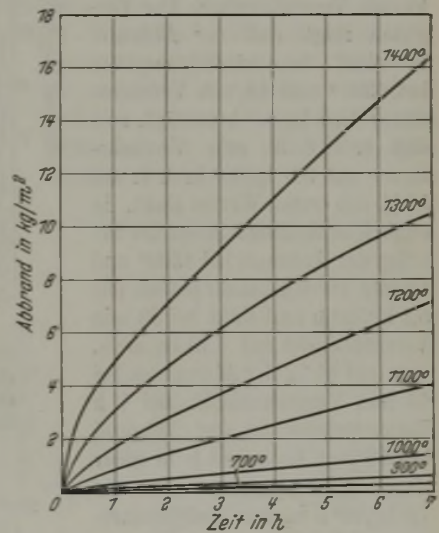


Bild 3. Abhängigkeit des Abbrandes (ausgedrückt in kg/m^2) von der Temperatur und der Zeit in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

2. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre.

Die Versuchsergebnisse sind in den Bildern 4 bis 8 zusammengestellt. Die Abbrandversuche zeigen, daß in einer Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre ähnliche Einflüsse wie in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre für den Abbrandvorgang maßgebend sind.

Als erster Haupteinfluß ist das Streben nach dem Gleichgewicht $2 Fe + O_2 \rightleftharpoons 2 FeO$ und $4 Fe + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 Fe_2O_3$, verbunden mit der Molekülsplattung des Sauerstoffs, zu nennen.

Der zweite Haupteinfluß ist die bereits erwähnte Neigung der Eisenmoleküle, ihre gegenseitig abgesättigten Valenzen freizumachen, um Fremdverbindungen einzugehen. Die einzelnen Eisenatome müssen den ihnen durch die Abbrandschicht entgegengesetzten Widerstand überwinden, um die Reaktionsoberfläche zu erreichen. Die zur Ueberwin-

dung dieses Widerstandes nötige Energie kann ihre Ursache nur in der Neigung von Eisen zu Sauerstoff haben, die ihrerseits von der Temperatur und der Stärke der vorliegenden Oxydationsmöglichkeit bedingt wird.

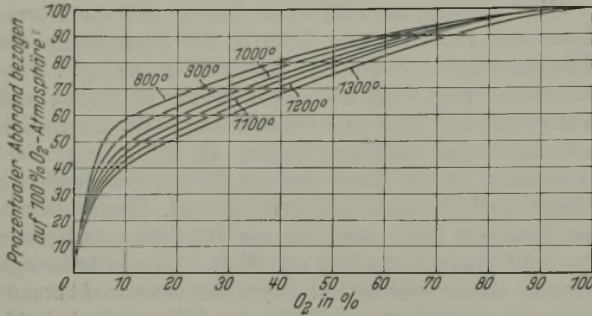


Bild 4. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Sauerstoff-Teildruck. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse in einer O_2-N_2 -Atmosphäre mit denjenigen in einer CO_2-N_2 -Atmosphäre, so sieht man, daß zwischen beiden Versuchsreihen eine gewisse Aehnlichkeit besteht und daß ein Unterschied nur in der Größenordnung des Abbrandes zu finden ist. Dieser Unterschied ist besonders deutlich bei kurzen Versuchszeiten. Der Vergleich zeigt, daß der Abbrand in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1300° und 10 min Versuchsdauer $15,7 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ beträgt, und daß er bei 30 min Versuchsdauer auf $9,0 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$, d. h. auf 57% des ersten Wertes sinkt. In einer Kohlensäureatmosphäre beträgt der Abbrand bei 1300° und 10 min Versuchsdauer jedoch nur $5,1 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ und sinkt bei 30 min Versuchsdauer auf $4,15 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$, d. h. auf 81% des Abbrandes bei 10 min Versuchsdauer. Bei 7 h Versuchsdauer ist der Abbrand bei 1300° $2,65 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ in einer Sauerstoffatmosphäre und nur $1,5 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ in einer Kohlensäureatmosphäre.

Man sieht hieraus, daß bei ungehinderter Berührung von Atmosphäre und Metall die Reaktion zwischen Sauerstoff und Eisen bedeutend stärker ist als diejenige zwischen Kohlensäure und Eisen, d. h., daß die Spaltung der einzelnen Sauerstoffmoleküle in Gegenwart von Eisen leichter und schneller vor sich geht als diejenige von Kohlensäure in $CO + O$. Die innige Reaktion zwischen Eisen und Sauerstoff wird jedoch durch die sich bildende Abbrandschicht stark gedämpft. Immerhin ist der Abbrand bei 7 h Versuchsdauer im Sauerstoffstrom $1,75$ mal so groß wie im Kohlensäurestrom. Der temperatur- und zeitabhängige Abbrand in Luft (Bild 7 und 8) unterscheidet sich vom Abbrand in einer Sauerstoffatmosphäre nur in der Größenordnung. Dies rührt daher, daß bei Verminderung des

Sauerstoffteildruckes in der Atmosphäre die Reaktionsstärke zwischen Eisen und Sauerstoff geringer und mithin die Verzunderung schwächer wird.

Die Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Sauerstoffteildruck (Bild 4) zeigt, daß bei geringen Sauerstoffteildrücken der Abbrand sehr schnell ansteigt, dann aber von einem bestimmten Teildruck an gleichbleibt. Dies kann nur darin seine Erklärung finden, daß bis zu einem bestimmten Sauerstoffteildruck der Atmosphäre der Abbrand durch die Sauerstoffverfügbarkeit bestimmt wird und daß dann in dem Punkte, in welchem der Abbrand trotz erhöhtem Sauerstoffteildruck gleichbleibt, der Sauerstoff die an die Reaktionsoberfläche wandernden Eisenatome vollständig absättigt, so daß trotz erhöhter Sauerstoffverfügbarkeit bei höheren Teildrücken kein Eisen mehr verzundet wird. Vergleicht man die Bilder 1 und 3 mit den Bildern 4 und 6, so sieht man, daß bei einer gegebenen Temperatur der durch die Verfügbarkeit an Eisen bedingte

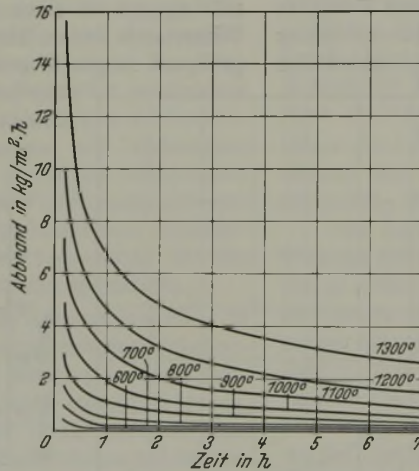


Bild 5. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und der Zeit in einer Sauerstoff-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

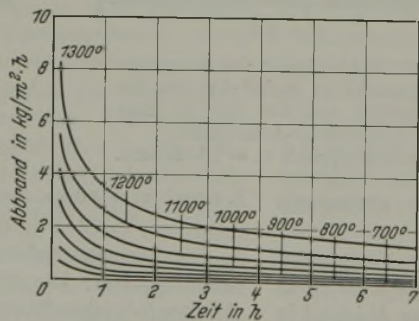


Bild 7. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und der Zeit in Luft. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

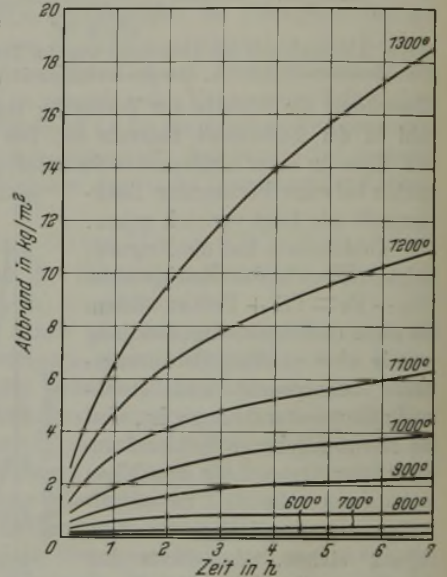


Bild 6. Abhängigkeit des Abbrandes (kg/m^2) von der Temperatur und der Zeit in einer Sauerstoff-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

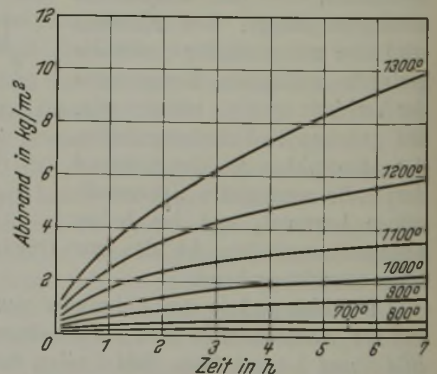


Bild 8. Abhängigkeit des Abbrandes (kg/m^2) von der Temperatur und der Zeit in Luft. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8$ m/min.

Abbrand in einer Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre größer ist als in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre. Der Grund dieser Tatsache ist darin zu suchen, daß die Energie der einzelnen Eisenatome durch die Atmosphäre bestimmt wird, daß also die Affinität Eisen-Sauerstoff in Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre größer ist als in Gegenwart einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre.

3. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Wasserdampf-Stickstoff-Atmosphäre.

Die Versuchsergebnisse sind in den Bildern 9 bis 11 zusammengestellt. Der Abbrand in einer Wasserdampf-Stickstoff-Atmosphäre zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem-

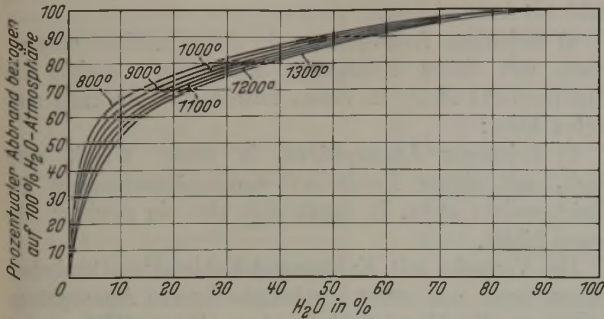


Bild 9. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und dem Wasserdampf-Teildruck. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

jenigen in einer Kohlensäure-Stickstoff-Atmosphäre. Unterschiedlich sind nur die Größenordnungen, in denen sich der Abbrand bewegt. Der Abbrand in einer Wasserdampf-Atmosphäre ist größer als in einer Kohlensäureatmosphäre,

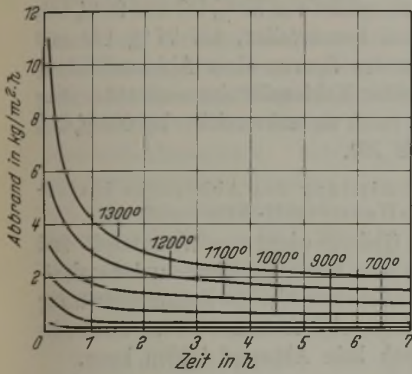


Bild 10. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und der Zeit in einer Wasserdampf-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

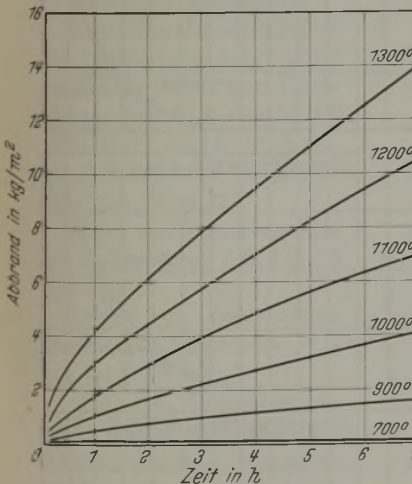


Bild 11. Abhängigkeit des Abbrandes (kg/m^2) von der Temperatur und der Zeit in einer Wasserdampf-Atmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

Die Versuchsergebnisse führen auch hier wieder zur Erkenntnis der zwei den Abbrand bestimmenden Vorgänge:

1. die Neigung der Gasatmosphäre, sich mit Eisen in das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ oder $3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2$ zu setzen, und

2. die Lösung der gegenseitig abgesättigten Eisenvalenzen und die hierdurch entstehende Sauerstoffaffinität des Eisens.

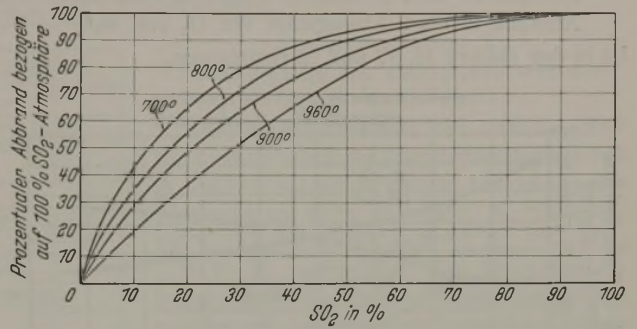


Bild 12. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und dem Schwefeldioxyd-Teildruck. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

Ebenso wie in einer Kohlensäure-Stickstoff- oder Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre kommt auch hier die Einwirkung der Abbrandschicht auf die Größe des Abbrandes durch einen der Oxydation entgegengesetzten Widerstand zum Ausdruck.

4. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Schwefeldioxyd-Stickstoff-Atmosphäre.

Die Versuchsergebnisse sind in den Bildern 12 bis 14 zusammengestellt. Die Versuche mit Schwefeldioxyd konnten nur bis zu einer Temperatur von 960° durchgeführt werden, weil bei höheren Temperaturen der Schmelzpunkt des gebildeten Abbrandes überschritten wurde.

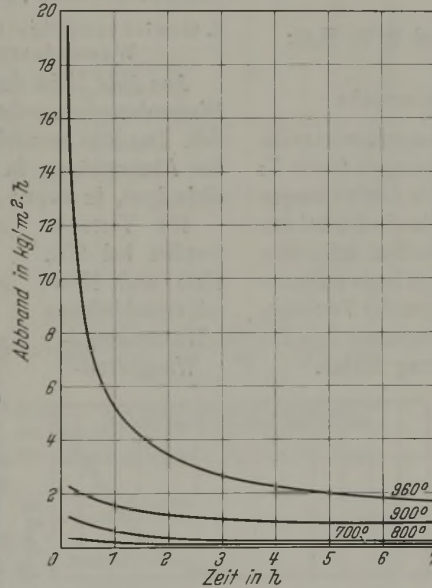


Bild 13. Abhängigkeit des Abbrandes ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) von der Temperatur und der Zeit in einer Schwefeldioxydatmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

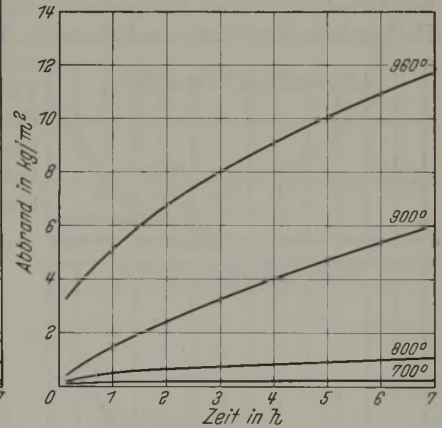


Bild 14. Abhängigkeit des Abbrandes (kg/m^2) von der Temperatur und der Zeit in einer Schwefeldioxydatmosphäre. Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$.

jedoch bedeutend geringer als in einer Sauerstoffatmosphäre. Die theoretischen Erwägungen über den Abbrandvorgang auf Grund der Ver-

Der Abbrand in einer Schwefeldioxydatmosphäre ist bedeutend größer als in einer Sauerstoffatmosphäre. Er wird nicht nur durch die Verzunderung von Eisen zu Eisenoxydul und Eisenoxyd, sondern auch noch durch die Bildung von Eisen-Schwefel-Verbindungen bewirkt.

Die Abbrandvorgänge entsprechen denjenigen in einer Atmosphäre von CO_2 bzw. H_2O oder O_2 .

Versuchsgruppe II:

Die Versuche wurden in derselben Einrichtung und unter denselben Bedingungen wie in Versuchsgruppe I durchgeführt (Versuchsdauer 2 h, Gasgeschwindigkeit $v_0 = 0,8 \text{ m}/\text{min}$).

Die gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in den drei Versuchsreihen der Gruppe II

- Abbrand in einer Atmosphäre von CO₂ und O₂,
- Abbrand in einer Atmosphäre von CO₂ und H₂O,
- Abbrand in einer Atmosphäre von O₂ und H₂O

ist in den Bildern 16, 17 und 18 eingetragen.

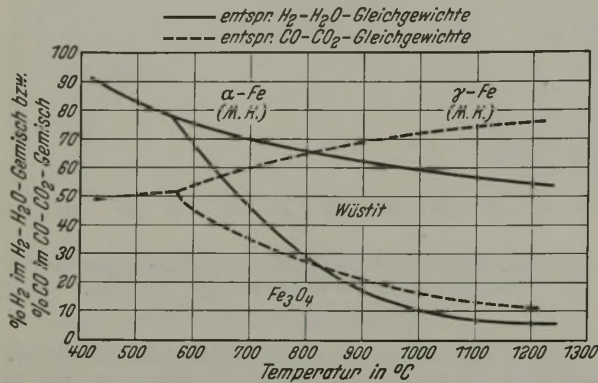


Bild 15. Gleichgewichte von Gemischen von H₂-H₂O und CO-CO₂ über Eisen und Eisenoxyden (nach H. Schenck).

Es wurden je drei Atmosphären, und zwar

- 80 % CO₂ und 20 % O₂; 50 % CO₂ und 50 % O₂;
- 20 % CO₂ und 80 % O₂;
- 80 % CO₂ und 20 % H₂O; 50 % CO₂ und 50 % H₂O;
- 20 % CO₂ und 80 % H₂O;
- 80 % O₂ und 20 % H₂O; 50 % O₂ und 50 % H₂O;
- 20 % O₂ und 80 % H₂O

im Temperaturbereich von 0 bis 1300° untersucht.

In den Bildern 16 bis 18 sind außer den Versuchswerten die rechnerisch ermittelten Abbrandwerte eingetragen (siehe E: Rechnerische Ermittlung des Abbrandes). Die Abweichungen dürften in den bei den Versuchen auftretenden geringen Schwankungen der Versuchsbedingungen ihre Erklärung finden.

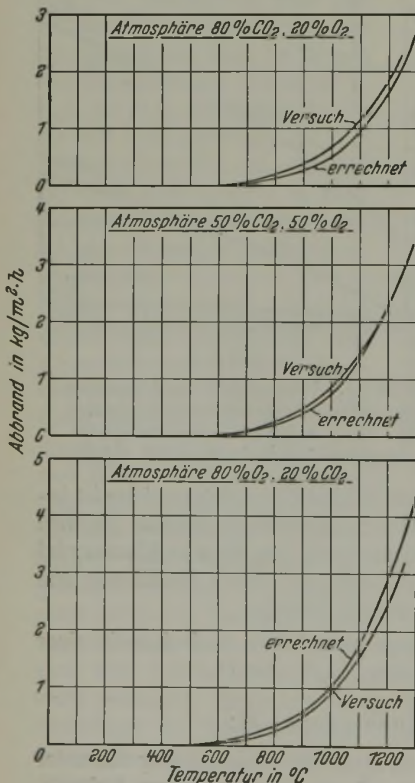


Bild 16. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in einer Kohlensäure-Sauerstoff-Atmosphäre.

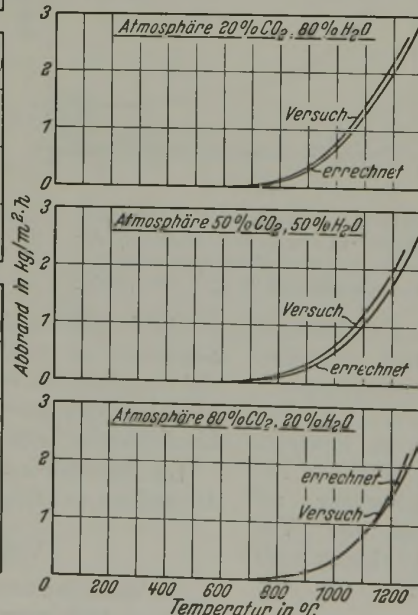


Bild 17. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in einer Kohlensäure-Wasserdampf-Atmosphäre.

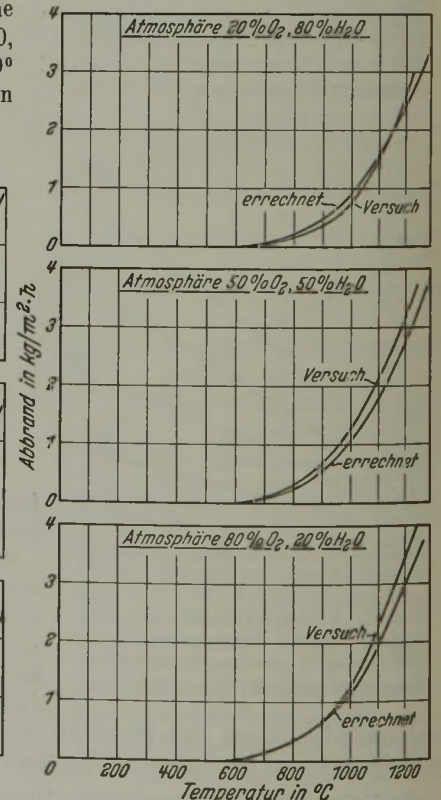


Bild 18. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur in einer Sauerstoff-Wasserdampf-Atmosphäre.

Versuchsgruppe III:

1. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Kohlensäure-Kohlenoxyd-Atmosphäre.

Das Gleichgewichtsschaubild von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregemischen über Eisen und Eisenoxyden (siehe Bild 15) kennzeichnet

- a) diejenigen Atmosphären, in denen α -Eisen oder γ -Eisen mit einem Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemisch im Gleichgewicht steht, in denen mithin kein Abbrand auftreten kann;
- b) diejenigen Atmosphären, in denen Wüstit oder Fe₃O₄ mit einem Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemisch im Gleichgewicht steht, in denen sich also ein gewisser Abbrand bildet.

Die Versuche mit Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen entsprechend den unter a gekennzeichneten Atmosphären bestätigen die Unmöglichkeit einer Abbrandbildung bei sämtlichen Temperaturen bis zu 1300°. Beim Ueberschreiten der Grenzkurve α -Eisen γ -Eisen-Wüstit-Fe₃O₄ bemerkte man sofort die auftretende Abbrandbildung, die bei einer bestimmten Temperatur um so stärker wurde, je größer die Kohlensäurekonzentration der Atmosphäre war. So war z. B. in einer Atmosphäre von 80 % CO und 20 % CO₂ bis 1300° kein Abbrand festzustellen, bei 77 % CO und 23 % CO₂ traten die ersten Spuren einer Abbrandbildung auf, und mit zunehmender Kohlensäurekonzentration stieg die Abbrandmenge sehr rasch an und erreichte bei 100 % CO₂ ihren Höchstwert (Bild 19).

2. Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in einer Wasserdampf-Wasserstoff-Atmosphäre.

Aus Bild 15 ist das Gleichgewicht von Wasserstoff- und Wasserdampfgemischen über Eisen und Eisenoxyden ersichtlich. Das Bild kennzeichnet einerseits die Zusammensetzung der Atmosphären, in denen sich Abbrand bildet, andererseits diejenigen, in denen sich kein Abbrand bilden kann.

Die Versuche wurden bei 900, 1100 und 1300° mit verschiedenen Wasserdampf-Wasserstoff-

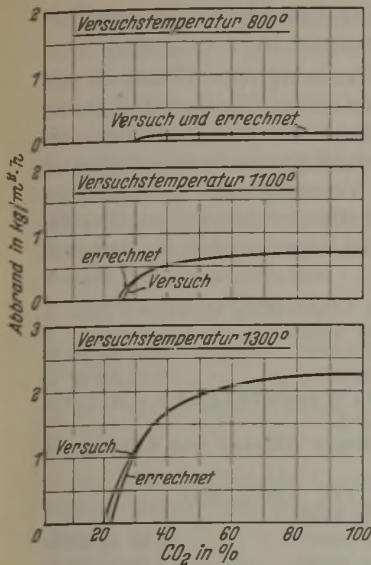


Bild 19. Abhängigkeit des Abbrandes von dem CO_2 -Gehalt einer Kohlen-säure-Kohlenoxyd-Atmosphäre.

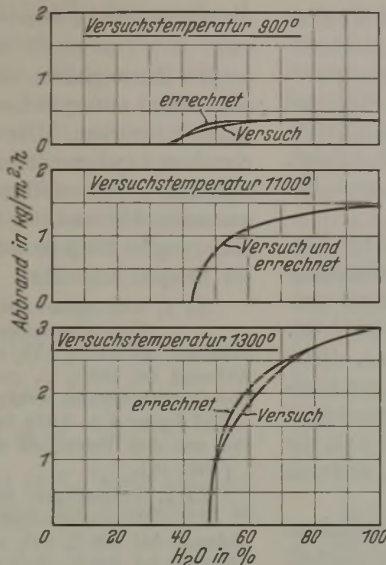


Bild 20. Abhängigkeit des Abbrandes von dem H_2O -Gehalt in einer Wasser-dampf-Wasserstoff-Atmosphäre.

Gemischen durchgeführt. Aus dem Abbrandschaubild mit einfachen oxydierenden Atmosphären (Versuchsgruppe I) wurde der einer den Wasserdampf-Wasserstoff-Atmosphären gleichwertige Wasserdampf-Stickstoff-Atmosphäre entsprechende Abbrand errechnet und mit den Versuchsergebnissen verglichen. Bild 20 zeigt die Übereinstimmung der errechneten Abbrandwerte mit den Versuchsergebnissen.

Versuchsgruppe IV:

Gewichtsmäßige Ermittlung des Abbrandes in Abgasatmosphären von technischen Gasen.

Es wurden untersucht:

Abgas von Hochofengas bei den Luftfaktoren 0,6, 1,0, 1,4 (Bild 21). Abgas von Hochofengas beim Luftfaktor 1,0 und den Gasfeuchtigkeitsgehalten von 0, 50, 100 g/mm³ Frischgas (Bild 22).

Abgas von Koksofengas bei den Luftfaktoren 0,6, 1,0, 1,4 (Bild 23).

Abgas von Generatorgas bei den Luftfaktoren 0,6, 1,0, 1,4 (Bild 24).

Aus den Versuchsergebnissen ersieht man, daß trotz der verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen Atmosphären der Abbrand für Hochofen-, Koksofen- und Generatorgas bei den Luftfaktoren 1,0 und 1,4 nur geringe Unterschiede zeigt. Beim Luftfaktor 0,6 jedoch ist der Abbrand für Koksofengas bedeutend geringer als für Hochofen- und Generatorgas. Dies ist auf den hohen Wasserstoffgehalt des ersteren zurückzuführen.

Die einzelnen Versuche wurden genau wie diejenigen aus Versuchsgruppe II und III an Hand der Versuchsergebnisse aus I nachgerechnet und in den Bildern 21, 23 und 24 eingetragen.

Versuchsgruppe V:

Abhängigkeit des Abbrandes von der Gasgeschwindigkeit.

Im Temperaturbereich von 1000 bis 1300° wurde der Einfluß der Gasgeschwindigkeit von $v_0 = 0,8$ bis 8,0 m/min auf den Abbrand in den Atmosphären: 21 % $\text{O}_2 + 79\%$ N_2 , 100% O_2 , 100% CO_2 , 50% $\text{CO}_2 + 50\%$ N_2 , 10% $\text{CO}_2 + 90\%$ N_2 , untersucht. Die Versuchsdauer betrug 2 h. Es konnte keine Aenderung des Abbrandes mit zunehmender Gasgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Unabhängigkeit des Abbrandes von der Gasgeschwindigkeit dürfte als eine Folgerung aus den Versuchsergebnissen der Gruppe I angesehen werden. Es wurde festgestellt, daß der den Abbrand bestimmende Wert die Affinität zwischen den oxydierenden Atmosphärenbestandteilen und dem Eisen ist, und daß dieser einerseits in der Gleichgewichtseinstellung der Atmosphäre über Eisen und Eisenoxyde, andererseits in der der Oxydation zur Verfügung stehenden Eisenmenge

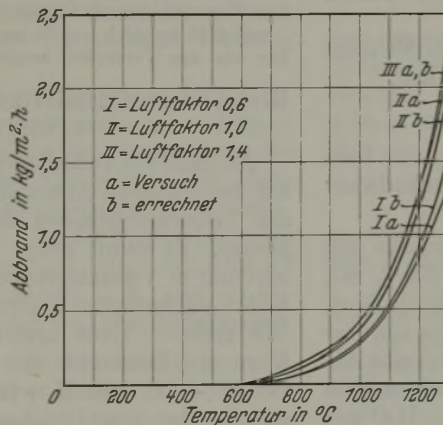


Bild 21. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Luftfaktor in der Abgasatmosphäre von Hochofengas.

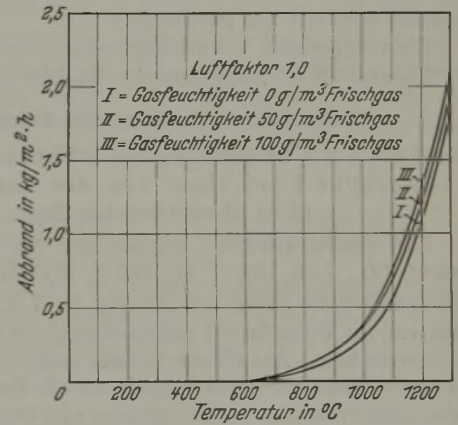


Bild 22. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und der Gasfeuchtigkeit in der Abgasatmosphäre von Hochofengas.

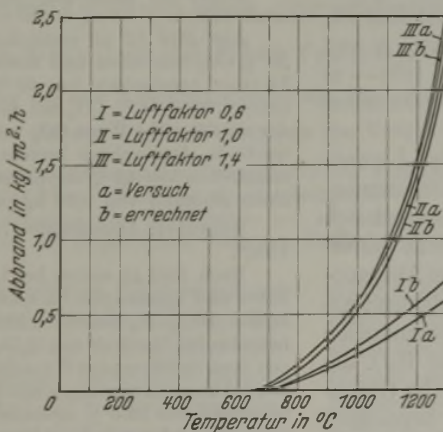


Bild 23. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Luftfaktor in der Abgasatmosphäre von Koksofengas.

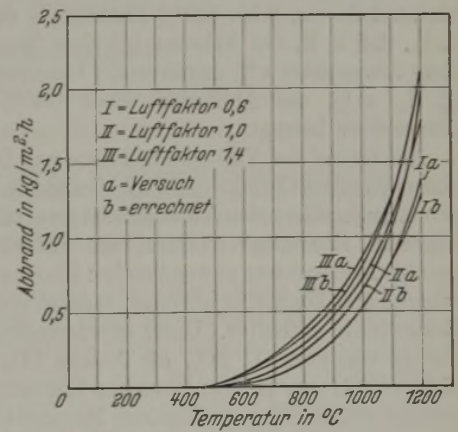


Bild 24. Abhängigkeit des Abbrandes von der Temperatur und dem Luftfaktor in der Abgasatmosphäre von Generatorgas.

zum Ausdruck kommt. Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bedingt zwar ein größeres Sauerstoffangebot, jedoch eine entsprechend geringere Berührungsdauer. Die Er-

höhung der in der Zeiteinheit verfügbaren Sauerstoffmenge durch eine gesteigerte Gasgeschwindigkeit kann nicht mit einer Vergrößerung des Teildruckes der oxydierenden Atmosphärenbestandteile gleichgesetzt werden. Während hier eine Erhöhung des Sauerstoffangebotes bei der gleichen Berührungsdauer von Atmosphäre und Metall erfolgt, bleibt dort das Produkt aus Sauerstoffangebot und Berührungsdauer gleich.

W. Baukloh und O. Reif^{a)} stellen fest, daß die Verzunderung bis zu einer kritischen Strömungsgeschwindigkeit, die zwischen 0,05 und 0,07 m/s liegt, ansteigt, nach Ueberschreiten dieser Grenze abfällt und dann gleichbleibt. Die Versuche wurden bei 600 bis 800° durchgeführt. Diese Feststellung findet ihre Erklärung darin, daß bis zur kritischen Geschwindigkeit Sauerstoffmangel in der Atmosphäre herrscht. Bei höheren Sauerstoffangeboten soll sich die Abbrandschicht in der Zusammensetzung ändern, wodurch die Sauerstoffdiffusion erschwert wird.

Ein Vergleich dieser Versuchsergebnisse mit denjenigen von Baukloh und Reif zeigt, daß die Gasgeschwindigkeit von $v_0 = 0,8$ m/min bei der Temperatur von 1000 bis 1300° über der kritischen Gasgeschwindigkeit liegt; denn

die Zusammensetzung der Abbrandschicht für dieselben Atmosphären bleibt bei den einzelnen Geschwindigkeiten durchaus gleich (siehe weiter unten),

die aus dem Ofen austretenden Atmosphären haben das Gleichgewicht mit Eisen und Eisenoxiden nicht erreicht, sondern sind alle nur oxydierender Art.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse stehen mithin nicht in Widerspruch mit denjenigen von Baukloh und Reif.

E. Rechnerische Ermittlung des Abbrandes.

Rechnerische Ermittlung des Abbrandes aus Versuchsgruppe I bei einer von der Versuchsdauer (2 h) abweichenden Zeit.

Wie bereits erwähnt, wurden nur die Versuche mit 100% CO₂, Luft, 100% O₂, 100% H₂O und 100% SO₂ planmäßig über Zeiten von 10 min bis 7 h durchgeführt, während die Versuche mit Stickstoffgemischen sich alle über 2 h erstreckten. Aus diesem Grunde wurde durch eine Anzahl von Einzelversuchen geprüft, ob die Umrechnung des Abbrandes von reinen Atmosphären von CO₂, O₂, H₂O und SO₂ bei einer beliebigen Zeit auf Stickstoffgemische zulässig ist. Sämtliche Versuche bestätigten, daß der Verlauf des Abbrandvorganges bei Konzentrationen der oxydierenden Gasbestandteile von 0 bis 100% unabhängig von der Zeit ist, d. h., daß z. B. der Abbrand bei einer Temperatur x und einer Atmosphäre a% oxydierender Gasanteil + (100 - a)% N₂, m% des Abbrandes einer 100% oxydierenden Atmosphäre beträgt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse aus Gruppe I wurde eine rechnerische Ermittlung des Abbrandes in den zusammengesetzten oxydierenden Atmosphären gesucht. Es ergab sich folgendes Rechenungsverfahren, das auf sämtliche untersuchten Atmosphären anwendbar ist: Die einzelnen Abbrandatmosphären können oxydierende, reduzierende oder neutrale Bestandteile enthalten. Unter oxydierenden Bestandteilen sind zu verstehen O₂, SO₂, die Anteile CO₂ und H₂O, die nicht mit CO oder H₂ über Eisen und Eisenoxiden im Gleichgewicht stehen. Mit reduzierenden Bestandteilen bezeichnen wir die Anteile an Kohlenoxyd, Wasserstoff, die nicht mit Kohensäure oder Wasser über Eisen und Eisenoxiden im Gleichgewicht stehen. Neutral sind anzusprechen Stickstoff und die über Eisen und Eisenoxiden im Gleichgewicht sich befindenden Anteile von CO + CO₂ und H₂ + H₂O (Bild 15).

^{a)} Schrifttum Nr. 81.

Rechnerische Ermittlung des Abbrandes aus Versuchsgruppe II.

Die Atmosphären aus Versuchsgruppe II sind als rein oxydierend anzusprechen, da sie aus CO₂-O₂, CO₂-H₂O oder O₂-H₂O bestehen. Die Summe des prozentual durch die einzelnen oxydierenden Atmosphärenbestandteile bedingten Abbrandes (entsprechend Versuchsgruppe I) ergibt den gesamten Abbrand der betreffenden Atmosphäre. Zur Erläuterung ist für jede der drei Versuchsreihen der Gruppe II ein Beispiel angeführt.

Zu 1. Atmosphäre: 80% CO₂ + 20% O₂,

Versuchstemperatur 1100°.

Abbrand bei 100% CO₂ und 1100° 0,70 kg/m² h;

Abbrand bei 100% O₂ und 1100° 2,07 kg/m² h.

Der Gesamtabbrand beträgt 80% von 0,70 kg/m² h + 20% von 2,07 kg/m² h = 0,974 kg/m² h.

Der aus den Versuchen ermittelte Abbrand war 1,15 kg/m² h (Bild 16).

Zu 2. Atmosphäre: 80% CO₂ + 20% H₂O,

Versuchstemperatur 1100°.

Abbrand bei 100% CO₂ und 1100° 0,70 kg/m² h;

Abbrand bei 100% H₂O und 1100° 1,50 kg/m² h.

Der Gesamtabbrand beträgt 80% von 0,70 kg/m² h + 20% von 1,50 kg/m² h = 0,86 kg/m² h.

Der aus den Versuchen ermittelte Abbrand war 0,84 kg/m² h (Bild 18).

Zu 3. Atmosphäre: 50% O₂ + 50% H₂O,

Versuchstemperatur 1200°.

Abbrand bei 100% O₂ und 1200° 3,25 kg/m² h;

Abbrand bei 100% H₂O und 1200° 2,15 kg/m² h.

Der Gesamtabbrand beträgt 50% von 3,25 kg/m² h + 50% von 2,15 kg/m² h = 2,70 kg/m² h.

Der aus den Versuchen ermittelte Abbrand war 3,15 kg/m² h.

Rechnerische Ermittlung des Abbrandes aus Versuchsgruppe III.

An Hand der Versuchsergebnisse der Gruppe I wurde der aus den einfachen Atmosphären zu folgernde Abbrand mit den Versuchsergebnissen der Gruppe III (Bild 19) verglichen. Es wurde genau wie bei der rechnerischen Ermittlung in Versuchsgruppe II vorgegangen. Jede Atmosphäre wurde in ihre neutralen und oxydierenden Bestandteile zerlegt. Unter neutralen Atmosphären ist die über Eisen und Eisenoxyde im Gleichgewicht stehende Menge von CO + CO₂ oder H₂ + H₂O zu verstehen (Bild 15), während der über dieses Gleichgewicht hinausgehende Anteil von CO₂ oder H₂O als oxydierende Atmosphäre zu betrachten ist und die Abbrandmenge bestimmt.

Beispiel: Atmosphäre: 60% CO₂ + 40% CO, Temperatur 1100°.

Aus Bild 15 ist ersichtlich, daß bei 1100° 74% CO und 26% CO₂ mit Eisen und Eisenoxiden im Gleichgewicht stehen. In einer Atmosphäre von 60% CO₂ und 40% CO stehen dementsprechend 14% CO₂ mit 40% CO im Gleichgewicht, während der restliche Anteil von CO₂ von 46% oxydierend wirkt. Die betrachtete Atmosphäre besteht mithin aus 54% neutralen Bestandteilen und 46% oxydierender CO₂ und bedingt nach Bild 1 einen Abbrand von 0,65 kg/m² h.

Beispiel: Atmosphäre: 70% H₂O + 30% H₂, Temperatur 1100°.

Nach Bild 15 stehen bei 1100° 56% H₂ mit 44% H₂O über Eisen und Eisenoxiden im Gleichgewicht. Die Atmosphäre 70% H₂O + 30% H₂ besteht mithin aus dem sich im Gleichgewicht befindenden Gemisch von H₂O-H₂ (23,6% H₂O und 30% H₂) und aus dem oxydierenden Wasserdampfanteil von 46,4%, so daß der dieser Atmosphäre entsprechende Abbrand demjenigen einer solchen, bestehend aus 53,6% neutralem Gas und 46,4% H₂O, gleich ist. Nach Bild 9 beträgt der Abbrand dieser Atmosphäre 1,3 kg/m² h.

Rechnerische Ermittlung des Abbrandes aus Versuchsgruppe IV.

Der Rechnungsgang ist in folgendem Schema zusammengefaßt. Zusammensetzung der Atmosphäre: a% CO₂, b% CO, c% H₂O, d% H₂, e% N₂.

Bei der gegebenen Versuchstemperatur x° sei das Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gleichgewicht in Gegenwart von Eisen und Eisenoxyden $\text{CO}/\text{CO}_2 = m$ und das Wasserstoff-Wasserdampf-Gleichgewicht $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = n$. Da die untersuchte Atmosphäre $b\%$ CO und $d\%$ H_2 enthält, stehen mit ihnen $b \cdot m\%$ CO_2 und $d \cdot n\%$ H_2O im Gleichgewicht.

Ist $b \cdot m$ größer als a und $d \cdot n$ größer als c , so ist die Atmosphäre reduzierend und kann keine Verzunderung bewirken. Sind $b \cdot m$ und $d \cdot n$ kleiner als a oder c , dann besteht die Atmosphäre aus

1. dem neutralen Gasanteil:

$$b \cdot m\% \text{ CO}_2 + b\% \text{ CO} + d \cdot n\% \text{ H}_2\text{O} + d\% \text{ H}_2 + e\% \text{ N}_2 = k\% \text{ und}$$

2. dem oxydierenden Gasanteil:

$$(a - b \cdot m)\% \text{ CO}_2 + (c - d \cdot n)\% \text{ H}_2\text{O} = p\%.$$

Nur der oxydierende Gasanteil ($p\%$) kann abbrandbildend wirken. Der Gesamtabbrand der Atmosphäre ist dann

$$\frac{\text{Abbrand von } p\% \text{ CO}_2 \text{ bei } x^\circ \cdot (a - b \cdot m)\%}{p\%} + \frac{\text{Abbrand von } p\% \text{ H}_2\text{O} \text{ bei } x^\circ \cdot (c - d \cdot n)\%}{p\%} = q \text{ kg/m}^2 \text{ h.}$$

Der Vergleich der Versuchsergebnisse und der errechneten Werte zeigt, daß nach diesem Rechnungsgang der Abbrand bei zusammengesetzten oxydierenden Atmosphären aus den einfachen oxydierenden Atmosphären abgeleitet werden kann.

Bei der Verbrennung von Koksofengas mit starkem Luftunterschuß können neben Wasserstoff auch schwere Kohlenwasserstoffe auftreten. Die planmäßige Untersuchung der Abbrandbildung in oxydierenden Atmosphären mit einem gewissen Anteil von schweren Kohlenwasserstoffen liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Bei der Nachrechnung der Versuche mit Abgas aus Koksofengas beim Luftfaktor 0,6 wurde das in den Abgasen vorhandene C_mH_n und ein entsprechender Teil CO_2 einem Gemisch von $\text{CO}-\text{H}_2$ gleichgesetzt.

Rechnerische Ermittlung des Abbrandes bei veränderten Temperaturen.

Sämtliche bisher besprochenen Versuche wurden bei einer gleichbleibenden Temperatur durchgeführt. Es erhebt

sich die Frage, ob auf Grund der vorliegenden Versuche eine rechnerische Ermittlung des Abbrandes bei veränderten Temperaturen möglich sei. Aus diesem Grunde wurden ergänzende Versuche mit Kohlensäure, Luft bzw. Sauerstoff durchgeführt, und zwar wurde die Temperatur während desselben Versuches in regelmäßigen Zeitabständen erhöht oder gesenkt. Es zeigte sich, daß eine vollständige Uebereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und der rechnerischen Ermittlung vorliegt. Bei einer gegebenen Temperatur bildet sich nach einer bestimmten Zeit ein aus den Bildern zu ersehender Abbrand. Wird die Temperatur plötzlich geändert, so ist der gebildete Abbrand demjenigen gleichzusetzen, der unter der gegebenen Temperatur denselben mengenmäßigen Eisenverlust in einer entsprechenden Zeit bedingt hätte. Der gesamte Abbrand entspricht zeitmäßig dem Abbrand umgerechnet auf die letzte Versuchstemperatur.

Der Rechnungsgang kann wie folgt umrissen werden. Es soll der Abbrand in einer Atmosphäre nach k Stunden errechnet werden. Die Temperatur wird geändert, und zwar um x° während a Stunden, x_1° während b Stunden, x_2° während c Stunden ($a + b + c = k$).

Nach a Stunden hat sich bei x° ein Abbrand von m kg gebildet. Dies entspricht mengenmäßig einem Abbrand von d Stunden bei x_1° . Der Gesamtabbrand bei a Stunden, x° und b Stunden, x_1° ist demnach demjenigen bei $(d + b)$ Stunden und x_1° gleich und möge n kg betragen. Aus den entsprechenden Bildern ersieht man, daß bei einer Temperatur von x_2° der Abbrand von n kg nach e Stunden entsteht. Eine weitere Verzunderung bei x_2° während c Stunden steigert mithin den Abbrand entsprechend einer Zeit von $(e + c)$ Stunden auf insgesamt p kg.

Zahlenbeispiel:

Es soll der Abbrand nach 6 h in einer Atmosphäre mit 100% CO_2 errechnet werden. Der Temperaturverlauf sei 1 h bei 800° , 2 h bei 1000° und 3 h bei 1300° .

Der Abbrand nach 1 h bei 800° beträgt $0,08 \text{ kg/m}^2$. Dieser Abbrand entspricht einem solchen nach 10 min bei 1000° .

Der Abbrand nach 1 h bei 800° und 2 h bei 1000° ist mithin demjenigen nach 2 h 10 min bei 1000° gleichzusetzen und beträgt $0,52 \text{ kg/m}^2$. Dieser Abbrand ist dem nach 6 min und 1300° gleichwertig. Der Gesamtabbrand nach 6 h bei dem gegebenen Temperaturverlauf entspricht einem Abbrand nach 3 h und 6 min bei 1300° mit $6,28 \text{ kg/m}^2$. [Schluß folgt.]

Blankglühen von chromhaltigen Stählen.

Von Otto Dahl und Franz Pawlek in Berlin-Reinickendorf.

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft.

[Bericht Nr. 491 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.]

(Berechnung und Erörterung der Gleichgewichts-Temperatur-Kurve zwischen Wasserstoff-Wasserdampf- sowie Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen und Chrom. Zulässige Feuchtigkeitsgehalte für Schutzgase. Anforderung an die Schutzgas-erzeugung. Ammoniak als Schutzgas für Blankglühen von austenitischem Chrom-Nickel-Stahl. Stickstoffaufnahme und Einfluß des Stickstoffes auf Zugfestigkeit, Dehnung, Korrosionsbeständigkeit und interkristalline Korrosion.)

Während für Eisen und unlegierten Stahl eingehende Arbeiten über Theorie und Praxis des Blankglühens vorliegen, sind für die höherlegierten Stähle bisher keine näheren Angaben bekannt geworden. Verschärfte Anforderungen an Auswahl und Aufbereitung der Schutzgase sind hier bei allen Stählen mit höheren Gehalten an unedleren Elementen zu erwarten, bei denen nicht mehr die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff oder Schwefel die Bedingungen festlegt, sondern die größere Verwandtschaft des Legierungselementes. Unter diesen Stählen kommt dem Blankglühen der Chromstähle, besonders den nicht-rostenden Stählen mit hohem Chromzusatz, zweifellos eine

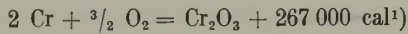
erhöhte Bedeutung zu. Der beim Glühen an der Luft gebildete Zunder ist bei ihnen besonders schwer zu entfernen; andererseits muß aber eine völlige Entfernung der Oxydschicht erfolgen, weil die Stähle sonst ihre Rostsicherheit verlieren. Halberzeugnisse von hochchromhaltigen Legierungen stellen bereits so hochwertige Werkstoffe dar, daß die Ausschaltung jeglichen Beizverlustes unbedingt anzustreben ist.

Der nachstehende Bericht soll daher die Bedingungen darlegen, welche ein Schutzgas erfüllen muß, um ein einwandfreies Blankglühen der chromreichen Stähle zu gewährleisten. Es ist dabei so vorgegangen, daß zunächst die theoretischen Vorbedingungen für den Nichtangriff des

Chroms aus der Erörterung der chemischen Gleichgewichte zwischen Chrom und den angreifenden Bestandteilen der Schutzgase abgeleitet werden. Als reaktionsfähige Bestandteile der üblichen Blankglühatmosferaen, wie sie im halbverbrannten Leuchtgas oder halbverbrannten Propan, im Wasserstoff, im gespaltenen Ammoniak und im gespaltenen und halbverbrannten Ammoniak bekannt sind, kommen dabei der Sauerstoff oder vielmehr der Wasserdampf, die Kohlensäure, das Kohlenoxyd und gegebenenfalls der Schwefel mit seinen Verbindungen in Frage.

Gleichgewichte zwischen Chrom und Wasser oder Kohlensäure.

Aus der bekannten Wärmetönung der Reaktion



wurden nach der von W. Nernst²⁾ angegebenen vereinfachten Formel für die Reaktionsisochore

$$\log K = -\frac{Q}{RT} + \sum i$$

die Gleichgewichte von Chrom mit Wasserdampf-Wasserstoff- sowie mit Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen für den Temperaturbereich von 200° bis 1100° berechnet. Die so erhaltenen Gleichgewichtskurven sind in Bild 1 wiedergegeben. Die Gasmisch-Temperatur-Fläche wird durch diese Kurven jeweils in zwei Felder geteilt; liegt das Verhältnis der Partialdrücke und damit auch der Volumenanteile von Wasserstoff und Wasserdampf oder von Kohlenoxyd und Kohlensäure bei der in Frage kommenden Temperatur oberhalb der Kurve, so bleibt das Chrom blank, liegt es unterhalb, so bildet sich Chromoxyd.

Man sieht, daß auch bei den höchsten Glühtemperaturen sehr niedrige Wasserdampfgehalte gefordert werden; so muß z. B. bei 1100°, wo für unlegierten Stahl ein Wasserdampfgehalt von 40% der Wasserstoffmenge zulässig ist, ein Verhältnis des Wasserstoffs zum Wasserdampf von mindestens 1:1000 aufrechterhalten werden, also bei Verwendung reinen Wasserstoffs eine Entfernung des Wasserdampfes auf weniger als 0,1 Vol.-% oder des Sauerstoffs auf weniger als 0,05 Vol.-% erfolgen. Verwendet man, wie es in der Praxis üblich ist, wasserstoffärmere Gemische aus halbverbranntem Leuchtgas oder Ammoniak, so werden diese Anforderungen an die Trocknung entsprechend schärfer, da ja das Verhältnis von Wasserdampf oder Sauerstoff zu Wasserstoff maßgebend ist. Die Anforderungen steigen ferner stark mit sinkender Temperatur; so ist bei Temperaturen von 750° bis 850°, die für das Glühen ferritischer Chromstähle wegen der starken Kornvergrößerung bei hohen Temperaturen angewendet werden müssen, ein um eine Zehnerpotenz größeres Verhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf erforderlich; bei Verwendung unvermischten Wasserstoffs darf nur noch etwa 0,01 Vol.-% Wasserdampf oder 0,005 Vol.-% Sauerstoff anwesend sein. Dabei ist dieser Wasserdampfgehalt gerade hinreichend klein, um bei der Glühtemperatur ein Blankglühen zu gewährleisten; während der Abkühlung würde gemäß der theoretisch errechneten Kurve auch dann noch eine Oxydation des Glühgutes eintreten.

Auch die Kohlensäuregehalte müssen, wie die entsprechende Kurve von Bild 1 zeigt, ganz außerordentlich niedrig gehalten werden, falls ein Anlaufen des Glüh-

gutes verhindert werden soll. Hier sind aber noch zusätzlich die Folgerungen zu beachten, die aus der mit eingezeichneten Gleichgewichtskurve zwischen Kohlenoxyd einerseits und Kohlenstoff und Kohlensäure andererseits gezogen werden müssen. Das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Kohlenoxyd liegt bei 1100° noch um eine Zehnerpotenz niedriger als das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd-Kohlensäure und Chrom. Wenn daher auch in einem Gemisch geblüht wird, welches nur aus Wasserstoff

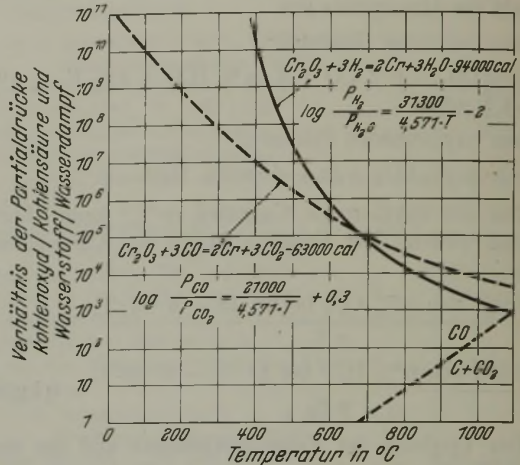
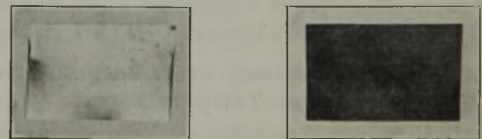


Bild 1. Gleichgewichte zwischen Chrom und Wasserstoff-Wasserdampf- sowie Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen.

und Kohlenoxyd besteht, so ist es trotzdem unmöglich, in diesem Gemisch blankzuglühen, denn bei der Glühtemperatur wird entsprechend dem Boudouardschen Gleichgewicht stets mehr Kohlensäure gebildet, als für Chrom zulässig ist. Damit scheiden bei den weiteren Betrachtungen alle kohlenoxydhaltigen Schutzgase aus, welche durch unvollkommene Verbrennung von Leuchtgas oder Propan hergestellt werden. Als Beweis hierfür sind in Bild 2 zwei



a) Geblüht in elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. b) Geblüht in einem Gemisch aus H₂, CO, N₂. Bild 2. Einfluß von Kohlenoxyd auf Stahl mit 18% Cr und 8% Ni beim Glühen auf 1100°.

Blechstreifen aus nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl mit 18% Cr und 8% Ni wiedergegeben. Streifen a wurde in Elektrolytwasserstoff geblüht, der durch Ueberleiten über Platin-Asbest bei etwa 200° vom Sauerstoff und durch Tiefkühlung auf -78° vom gebildeten Wasser befreit wurde. Streifen b wurde in einem durch unvollkommene Verbrennung von Leuchtgas gewonnenen Schutzgas geblüht, welches zuerst durch gründliches Waschen mit Kalilauge von Kohlensäure und durch Tiefkühlung auf -78° vom Wasserdampf gereinigt wurde. Das Blech b ist stark in dunkelgrüner Farbe angelauten. Mit der Ausschaltung dieser Schutzgase entfällt die Notwendigkeit, die Gleichgewichte zwischen Chrom und Schwefel näher zu untersuchen, da für die noch verbleibenden Schutzgase Schwefel als Verunreinigung nicht in Frage kommt.

Praktische Glühversuche.

Als Schutzgase kommen nach dem Vorstehenden nur Wasserstoff, gespaltenes oder unvollkommen verbranntes Ammoniak in Betracht. Der Wasserstoff ist je nach seiner Herstellungsart entweder kohlenensäure- oder sauerstoffhaltig. Die Kohlensäure muß durch Absorption, der Sauerstoff

¹⁾ Es ist der von W. G. Mixer [Z. anorg. Chem. 92 (1915) S. 366] bestimmte Wert benutzt worden. Der später von W. A. Roth und G. Becker [Z. phys. Chem., Abt. A, 145 (1930) S. 467] angegebene höhere Wert von 288 kcal führt zu Gleichgewichten, die selbst bei hoher Temperatur weit unter den durch den Versuch bestimmten Gleichgewichtsdrücken liegen.

²⁾ Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik, 11. bis 15. Aufl. Stuttgart 1926, S. 735.

durch Ueberleiten über Katalysatoren an den Wasserstoff gebunden und das gebildete Wasser durch Absorption oder Ausfrieren entfernt werden. Zur Reinigung sind also verhältnismäßig umständliche Maßnahmen erforderlich. Das verflüssigte Ammoniak ist dagegen frei von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasser. Bei Verwendung von gespaltenem Ammoniak ist somit überhaupt keine Reinigung erforderlich; bei halbverbranntem Ammoniak muß allerdings die Befreiung von dem gebildeten Wasser erfolgen. Vor allem aber ist die Speicherung wesentlich angenehmer als beim Wasserstoff; aus einer Stahlflasche Ammoniak erhält man etwa die zehnfache Menge an Schutzgas als aus einer gleich großen Flasche Wasserstoff. Die Kosten liegen bei Zugrundelegung der heutigen Marktverhältnisse für das gespaltenen Ammoniak bereits etwa 40% unter den Kosten für Bombenwasserstoff. Steht also keine werkseigene Erzeugungsanlage für Wasserstoff zur Verfügung, so ist dem Schutzgas aus Ammoniak der Vorzug zu geben. Daher wurde auch für die folgenden Versuche hauptsächlich gespaltenes Ammoniak verwendet. Da aber zur grundsätzlichen Feststellung des notwendigen Trocknungsgrades dem gewonnenen Gemisch aus 75% H₂ und 25% N₂ Wasser-

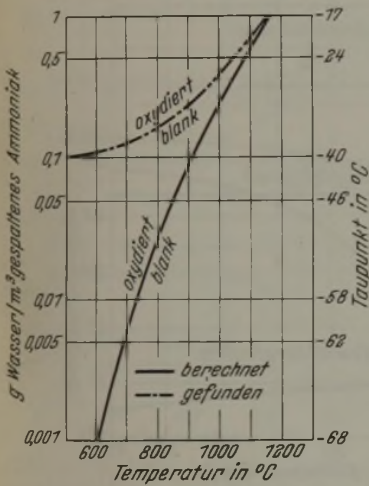


Bild 3. Gleichgewicht zwischen Chrom und Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen und Oxydation von Chromstählen durch wasserdampfhaltiges gespaltenes Ammoniak.

Als Versuchswerkstoff wurde vor allem nichtrostender Chrom-Nickel-Stahl mit 0,41% C, 18,1% Cr und 8,0% Ni verwendet. Die Allgemeingültigkeit der Feststellungen wurde geprüft durch einige Versuche mit Chromstählen steigenden Chromgehaltes. Zunächst war festzustellen, welche Wasserdampfgehalte praktisch bei einem einwandfreien Blankglühen zulässig sind. Die verschiedenen Trocknungsgrade wurden durch Ausfrieren bei -24°, -40° und -78° erzielt.

Der Zusammenhang zwischen Ausfrieretemperatur und den erzielten Feuchtigkeitsgehalten von 0,5, 0,1 und weniger als 0,01 g Wasser je Nm³ geht aus Bild 3 hervor, in der nochmals die Gleichgewichtskurve zwischen Wasserstoff/Wasserdampf und Chrom über der Temperatur wiedergegeben ist. Dabei sind jedoch entsprechend den praktischen Bedürfnissen als Ordinaten an Stelle der Verhältniszahlen Wasserstoff/Wasserdampf einmal die Feuchtigkeitsgehalte in g Wasser je m³ gespaltenen Ammoniak und ferner die Taupunkte dieser Wasserdampfgehalte angegeben. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die Blechstreifen 1/2 h auf die betreffenden Temperaturen erhitzt wurden und sodann die eine Hälfte der

Streifen langsam etwa 4 h im ausgeschalteten Ofen abgekühlt wurden, während die andere Hälfte unter Schutzgas in den kalten Teil des Ofens gebracht wurde. In diesem zweiten Falle erfolgte die Abkühlung auf Zimmertemperatur in etwa 5 min. Da zum mindesten für die üblichen nichtrostenden Chrom-Nickel-Stähle eine beschleunigte Abkühlungsgeschwindigkeit anzuwenden ist, und da die erwähnte größere Abkühlungsgeschwindigkeit etwa derjenigen entspricht, wie sie in Durchlauföfen erzielt werden kann, so kommt dem Ausfall der nach dem zweiten Verfahren abgekühlten Proben die Hauptbedeutung zu.

Zahlentafel 1.

Anlauffarben auf nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl beim Glühen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Wassergehalten des Schutzgases.

Glüh-temperatur °C	Wassergehalte in g/Nm ³	
	0,5	0,1
1100	blank	blank
1000	gelb	blank
900	rotbraun	blank
800	blau	blank
700	blau	blank

Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafel 1 zusammengestellt. Für den Feuchtigkeitsgehalt von 0,5 g Wasser je m³ scheinen Theorie und Praxis gut übereinzustimmen. Bei 1100° genügt der Trocknungsgrad, um ein Anlaufen zu verhindern; bei 1000° und den anderen Temperaturen bildet sich entsprechend dem immer stärkeren Ueberschreiten des Gleichgewichts eine immer dickere Oxydschicht aus; eine gleich starke Oxydschicht wie bei der niedrigsten und damit ungünstigsten Glüh-temperatur von 700° tritt natürlich bei der langsamen Abkühlung auf. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,1 g Wasser je m³ sollten die Proben bei 900° noch gerade blank bleiben, bei tieferer Temperatur jedoch anlaufen; beobachtet wird aber, daß bis zu 700° ein Blankglühen möglich ist. Die langsam abgekühlten Proben bleiben ebenfalls meist blank, vereinzelt zeigten sich erste Anlauffarben. Diese Abweichung von der Theorie wird verständlich, wenn man sich überlegt, welche Menge Wasser zur Erzeugung einer sichtbaren aus Chromoxyd bestehenden Anlaufschicht notwendig ist. Damit sich eine 250 µ dicke Schicht von Chromoxyd bilden kann — das ist gleichbedeutend mit einer gelben Anlauffarbe des Glühgutes —, werden 0,10 g Wasser je m² Oberfläche verbraucht; d. h. 1 m³ Schutzgas des auf 0,1 g Wasser je m³ getrockneten Gases ist in stande, 1 m² Blechoberfläche gerade sichtbar zu verfärben. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß das gesamte Gas mit der Oberfläche in Berührung kommt. Dies ist jedoch bei strömendem Gas niemals der Fall, sondern es wird immer nur ein geringer Anteil des Schutzgases mit der Blechoberfläche in Reaktion treten können. Damit wird aber dem Glühgut innerhalb der praktisch üblichen Glühzeiten und bei den für gewöhnlich verwendeten Schutzgasgeschwindigkeiten nicht mehr so viel Wasserdampf geboten, daß sich eine sichtbare Oxydhaut ausbilden kann. Die vereinzelte Ausbildung einer schwachen Anlaufschicht bei den langsam abgekühlten Proben konnte in Uebereinstimmung hiermit nachträglich auf besonders hohe Gaszufuhr während der Abkühlung zurückgeführt werden. Bei dem höchsten Trocknungsgrad von weniger als 0,01 g Wasser je m³ wurde selbstverständlich weder bei den schnell noch bei den langsam abgekühlten Proben eine Anlaufschicht beobachtet. Insgesamt zeigen also die Versuchsergebnisse, daß bei der praktischen Glühung eine starke Milderung der theoretischen Forderungen zulässig ist. Man wird im allgemeinen mit den Trocknungsgraden auskommen können, wie sie die auf Grund der Versuchsergebnisse strichpunktiert eingezeichnete Kurve des Bildes 3 angibt.

Ein Beispiel möge allerdings noch zeigen, daß es neben der Reinigung des Schutzgases auch auf ein sorgfältiges Beachten aller Nebenumstände ankommt. Obwohl bei Verwendung des Schutzgases, das durch Abkühlung auf -78° scharf getrocknet war, nach der Glühung bei 1100° eine langsame Abkühlung im Ofen erfolgen konnte, ohne daß die geringste Veränderung der Oberfläche festzustellen war, gelang es zunächst doch nicht, den Stahl in diesem Schutzgase bei 800° blankzuglühn. Es zeigte sich dann ferner, daß nach einer Glühung bei 1100° mit nachfolgender schneller oder langsamer Abkühlung ohne weiteres ein nachträgliches Glühen bei 800° ebenfalls das Blech völlig blank ließ. Als Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens wurde schließlich der Sauerstoffgehalt des Stahles erkannt. Der Wasserstoff dringt beim Glühen in die Korngrenzen ein, reduziert die dort angesammelten Oxide unter Bildung von Wasserdampf; dieser tritt an die Oberfläche aus, verursacht dort einen unzulässig hohen Wasserdampfgehalt in unmittelbarer Nähe der Oberfläche und führt so zum Anlaufen. Tatsächlich konnte nach dem Glühen von 1100° in einem besonders sorgfältig gereinigten Wasserstoff eine Gewichtsabnahme des Glühgutes beobachtet werden. Nimmt man einen Sauerstoffgehalt des Werkstoffes von $0,02\%$ an, so reicht der daraus gebildete Wasserdampf hin, um eine $200\text{ m}\mu$ starke und somit sichtbare Anlaufschicht aus Chromoxyd zu bilden. Dabei ist aber Voraussetzung, daß die gesamte Wasserdampfmenge mit der Blechoberfläche reagiert. Andererseits müßte jede Maßnahme, die dafür sorgt, daß diese Umsetzung nicht vollständig stattfinden kann, die Oxydation herabmindern. Strömte das durch Tiefkühlung auf -78° getrocknete Gas mit einer Geschwindigkeit von 75 m je h über die Probe, so lief sie stark an; wurde die Gasgeschwindigkeit auf 300 m je h erhöht, so blieb die Probe blank, weil offenbar der aus dem Blech austretende Wasserdampf so rasch durch das strömende Gas entfernt wurde, daß eine gefährliche Anreicherung an der Oberfläche nicht mehr erfolgen konnte.

Bei dem hohen Chromgehalt des nichtrostenden Chrom-Nickel-Stahles ist es als sicher anzunehmen, daß für ihn die gleichen Verhältnisse wie für Chrom selbst gelten. Bei einer starken Herabsetzung des Chromgehaltes wird dies nicht mehr der Fall sein, da schließlich nicht mehr die Diffusion des Chroms oder des Sauerstoffs durch die Oxydschicht maßgebend für die Anlaufgeschwindigkeit ist, sondern die Diffusion des Chroms zur Metalloberfläche. Um die ungefähre Grenze des Chromgehaltes festzulegen, von dem an das Anlaufen einer Chrom-Eisen-Legierung maßgeblich durch das Chrom beeinflusst ist, wurden Legierungen mit 1, 3, 7, 15 und 30% Cr hergestellt und bei 900° in einem Gas mit $0,7\text{ g Wasser je m}^3$ geglüht. Die Legierung mit 1% Cr blieb blank, verhielt sich also völlig gleich dem unlegierten Eisen; die mit 3% Cr ließ bereits einen leicht gelblichen Farbton erkennen; die mit 7% Cr war schon dunkelbraun angelaufen und die Legierungen mit 15 und 30% Cr zeigten eine tiefdunkelblaue Oxydschicht. Die oben festgelegten Bedingungen für den Trocknungsgrad des Gases haben also mit Sicherheit Geltung für alle Stähle mit mehr als etwa 5% Cr. Aber auch die bereits unterhalb dieser Grenze vorhandene Empfindlichkeit kann unter Umständen schon Beachtung erlangen. Dies gilt z. B. für das Kupfer-Lötverfahren, wie es in steigendem Maße in Blankglühöfen zur Anwendung gelangt. Stellen hier Chromstähle mit mehr als 2 bis 3% einen Teil der Verbindung, beispielsweise beim Auflöten von Hartmetall dar, so ist unbedingt die Verwendung eines völlig trockenen und oxydfreien Gases zu empfehlen. Anderenfalls wird

die erfolgreiche Lötung stark durch die wenn auch ganz dünne Oxydhaut stark behindert, und es muß zusätzlich zu der lästigen Anwendung eines Lötmittels gegriffen werden.

Beeinflussung der physikalischen und chemischen Eigenschaften nichtrostender Stähle durch Stickstoffaufnahme.

Die im vorstehenden aufgestellten Forderungen für die Reinheit des Schutzgases lassen das durch Spalten von Ammoniak gewonnene Schutzgas als besonders geeignet für das Blankglühen von chromhaltigen Stählen erscheinen. Das Schutzgas ist von vornherein frei von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff und weist ferner einen so geringen Feuchtigkeitsgehalt auf, daß entweder gar keine Trocknung notwendig ist oder jedenfalls nur ein geringer Aufwand für die Trocknungseinrichtung in Frage kommt. Diesen offensichtlichen Vorzügen stehen jedoch die Bedenken gegenüber, daß bei der bekannten Aufnahmefähigkeit des austenitischen Chrom-Nickel-Stahles für Stickstoff diese Aufnahme beim Blankglühen, wo keine

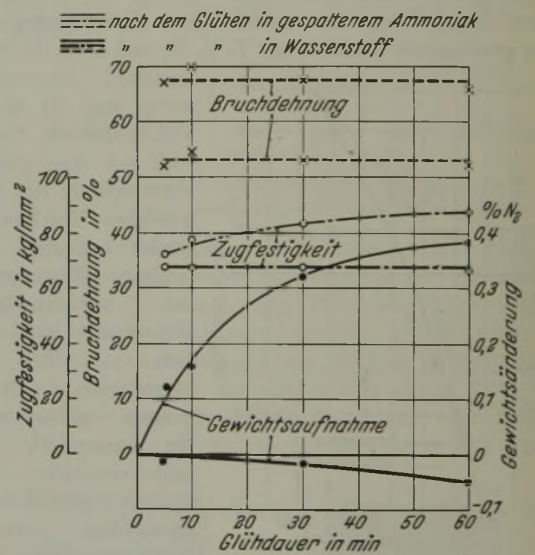


Bild 4. Änderung der Festigkeitseigenschaften und des Gewichtes durch Stickstoffaufnahme von nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl beim Glühen in gespaltenem Ammoniak und getrocknetem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Glühdauer bei 1100° .

Oxydschicht das Eindringen behindert, besonders groß sein wird, und daß durch diese Stickstoffaufnahme die physikalischen und chemischen Eigenschaften in unerwünschter Weise beeinflusst werden können. Es war daher zu prüfen, in welchem Maße die Stickstoffaufnahme unter den üblichen Glühbedingungen stattfindet; durch Vergleich mit wasserstoffgeglühten Proben war festzustellen, wie stark hierdurch die Eigenschaften verändert werden, besonders, ob gegebenenfalls eine erhöhte Anlaßempfindlichkeit der Korrosionsbeständigkeit bewirkt wird. Gleichzeitig war schließlich die bisher noch offen gelassene grundsätzliche Frage zu klären, ob die schnelle Abkühlung im strömenden Schutzgas, die hier in Anpassung an die Bedingungen in Durchlauföfen gewählt wurde, die Anfälligkeit der normalen kohlenstoffhaltigen nichtrostenden Stähle gegen interkristalline Korrosion genügend sicher vermeiden läßt. Die Abschreckung des Glühgutes in Wasser oder Oel, wie sie in der Praxis wohl allgemein zur Vermeidung der Karbidausscheidung angewendet wird, ist ja hier nicht möglich, da die Berührung des glühenden Stahles mit der Abschreckflüssigkeit sofort ein Anlaufen verursachen und damit das ganze Blankglühen zunichte machen würde.

Ein Bild über die Größe der Stickstoffaufnahme vermitteln die in Bild 4 wiedergegebenen Versuchsergebnisse, die sich auf Blechstreifen aus nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl von 0,2 mm Dicke beziehen, die bei 1100°, einmal im gespaltenen Ammoniak und das andere Mal in sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff, steigende Zeiten geglüht und dann rasch unter Schutzgas abgekühlt wurden. Es ergibt sich zunächst die überraschende Tatsache, daß die im Wasserstoff geglühten Proben einen zwar geringen, aber doch sicher feststellbaren Gewichtsverlust haben. Dieser kann zum Teil durch die Reduktion der Oxyde erklärt werden, zusätzlich muß aber wohl eine geringe Entkohlung durch Methanbildung zur Erklärung herangezogen werden. Die Festigkeitseigenschaften werden hierdurch offenbar nicht beeinflusst; sie zeigen keine sichere Veränderung mit der Glühzeit. Die im gespaltenen Ammoniak geglühten Proben weisen in der Tat eine beträchtliche Stickstoffaufnahme auf, die bei den hier verwendeten Proben bereits nach 1 h Glühzeit etwa 0,4% beträgt. Gleichzeitig mit

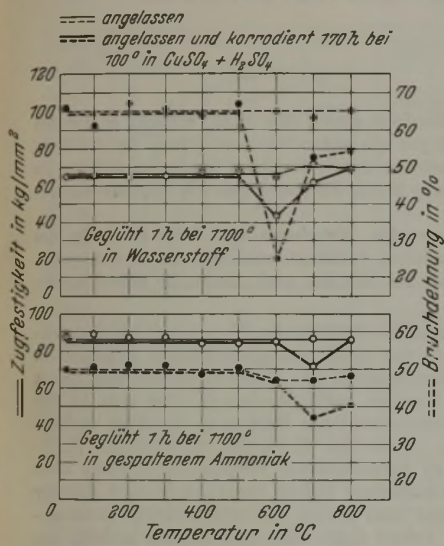


Bild 5. Korrosionswiderstand von nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl nach dem Glühen in verschiedenen Atmosphären und Anlassen bei steigenden Temperaturen.

der gleichzeitige Rückgang der Dehnung beträgt etwa 20% und ist bei diesen dünnen Proben mit starkem Randeinfluß verständlicherweise bereits nach der ersten Nitrierzeit von 5 min eingetreten.

Die oben angeschnittenen Fragen der Korrosionsbeständigkeit wurden ebenfalls an 0,2 mm dicken Blechstreifen des gleichen Werkstoffs geprüft. Die Blechstreifen wurden je 1 h im gespaltenen Ammoniak und reinsten Wasserstoff bei 1100° geglüht und sodann durch Ziehen in den kalten Teil des Ofens rasch abgekühlt. Nebenher wurde für einen Teil der Proben langsame Abkühlung im Ofen gewählt. Die Korrosionsanfälligkeit wurde durch den Rostversuch von fünfmonatiger Dauer im Salzsprühnebel und in der Fabrikatmosphäre sowie durch den Angriff einer

100° heißen Kupfer-Sulfat-Schwefelsäure-Lösung bestimmt. Unabhängig davon, ob in Wasserstoff oder in Ammoniak geglüht, zeigten die langsam abgekühlten Proben eine mehr oder weniger starke Rostbildung und waren durch den 170-h-Angriff der Säuremischung so stark interkristallin korrodiert, daß ein völlig spröder Bruch bei etwa 7 kg/mm² eintritt. Die schnell abgekühlten Proben dagegen behielten, ebenfalls unabhängig von der Glühatmosfera, ihr silberglänzendes

Aussehen und waren frei von jeder interkristallinen Korrosion. Die schnelle Abkühlung im strömenden Gas reicht also zur völligen Vermeidung der Karbidausscheidungen aus; der Durchlaufzeit ist für das Blankglühen der nichtrostenden Stähle anwendbar; die nach schneller und langsamer Abkühlung erreichte Korrosionsbeständigkeit ist unabhängig von der Glühatmosfera. Es erschien wünschenswert, diese letzte Aussage noch dadurch zu stützen, daß die Beeinflussung der Korrosionsbeständigkeit durch Anlassen bestimmt wurde. Hierzu wurden schnell abgekühlte Streifen je 2 h bei steigenden Temperaturen erhitzt und von ihnen sowohl in nur angelassenem Zustande als auch nach 170 h Angriff durch Kupfer-Sulfat-Schwefelsäure die Festigkeitseigenschaften durch den Zugversuch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 5 wiedergegeben. Die Festigkeitseigenschaften der nichtkorrodierten Proben sind praktisch unabhängig von der Anlaßbehandlung; die nachträglich korrodierten Proben weisen in ihrem Festigkeitsverhalten in dem Anlaßbereiche oberhalb etwa 500° einen starken Rückgang der Zugfestigkeit und besonders der Dehnung auf. Diese schädigende Wirkung des Anlassens bei den in Ammoniak geglühten und damit stickstoffhaltigen Proben ist bedeutend geringer als bei den im Wasserstoff geglühten; außerdem scheint der Beginn stärkerer Ausscheidung zu etwas höherer Temperatur verlagert zu sein. Für eine der Karbidausscheidung ähnliche Nitridausscheidung, wie man sie auf Grund der beim unlegierten Stahl näher untersuchten Ausscheidungsvorgänge gegebenenfalls hätte erwarten können, zeigen sich auf den Kurven keinerlei Anzeichen. Der aufgenommene Stickstoff macht offenbar bis zu einem gewissen Grade den Eisen-Kohlenstoff-Mischkristall beständiger, indem er entweder die Karbidausscheidung erschwert oder sie durch Erhöhung des Löslichkeitsvermögens für Kohlenstoff kleiner macht. Die Gefügeuntersuchung, die bei den langsam abgekühlten Proben durchgeführt wurde, zeigte für beide Glühatmosfera das gleiche Bild; es finden sich starke Karbidausscheidungen an den Korngrenzen, Nitridausscheidungen sind dagegen nicht zu erkennen. Insgesamt ergibt sich also, daß dem festigkeitserhöhenden Einfluß des Stickstoffs keinerlei Verschlechterung entgegensteht, außer wenn man die geringe ohne weiteres tragbare und selbstverständliche Herabsetzung der Dehnung als eine solche ansehen will.

Ergänzend wurde schließlich noch untersucht, wie weit diese Festigkeitssteigerung auch bei den übrigen hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen und bei den nickelfreien

Zahlentafel 2. Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften verschiedener austenitischer Chromstähle nach dem Glühen in Wasserstoff und gespaltenem Ammoniak bei 1100°.

Nr.	Zusammensetzung						Geglüht in Wasserstoff bei 1100°		Geglüht in gespaltenem Ammoniak bei 1100°	
	O %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung %
1	0,10	0,43	0,34	8,5	17,7	—	72	48	90	39
2	0,06	0,44	0,32	9,8	17,5	—	72	42	101	28
3	0,04	0,56	0,42	8,6	17,8	—	74	47	75	50
4	0,07	0,46	0,43	9,7	17,2	2,50	75	43	106	33
5	0,13	0,36	14,2	1,4	14,3	—	81	27	100	28

nichtrostenden Stählen erzielt werden kann. Die geprüften Werkstoffe, die als Drähte von 0,7 bis 1 mm Dicke zur Verwendung kamen, die angewendeten Glühtemperaturen und die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind aus Zahlentafel 2 zu ersehen.

Es zeigt sich, daß im allgemeinen auch anders als die üblichen rostfreien Stähle zusammengesetzte austenitische Werkstoffe zur Stickstoffaufnahme und damit zur Festig-

keitssteigerung neigen. Eine Ausnahme macht nur der Werkstoff Nr. 3, der auch bei lang andauernder Erhitzung im gespaltenen Ammoniak keine Aenderung seiner Festigkeitseigenschaften aufwies. Die Ursache dieser für die Praxis sehr bemerkenswerten Tatsache ist noch unbekannt; ob sie in dem sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt zu sehen ist, muß weiteren Versuchen überlassen bleiben. Bei ferritischen Chromstählen, die in der Zahlentafel nicht mit aufgeführt sind, wurde keine Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften gefunden.

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichts-Temperatur-Kurven zwischen Wasserstoff-Wasserdampf- sowie Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen und Chrom werden berechnet und näher erörtert. Kohlenoxydhaltige Schutzgase, wie sie durch unvollkommene Verbrennung von Leuchtgas oder Propan erhalten werden, scheiden auf Grund dieser Gleichgewichtsverhältnisse für das Blankglühen chromhaltiger Stähle aus. Für die verbleibenden Schutzgase: Wasserstoff, gespaltenes

Ammoniak, gespaltenes und halbverbranntes Ammoniak wird die in der Praxis einzuhaltende Grenze des Feuchtigkeitsgehaltes durch Glühversuche an nichtrostendem Chrom-Nickel-Stahl mit 18 % Cr und 8 % Ni festgelegt.

Die gleichen gegenüber unlegiertem Stahl stark verschärften Anforderungen an die Schutzgaserzeugung gelten bis herunter zu etwa 5 % Cr. Reinheit, Speicherfähigkeit und Preis lassen, zumindest bei Fehlen einer werkseigenen Wasserstoffherstellungsanlage, Schutzgas aus Ammoniak als besonders geeignet für das Blankglühen von Chromstahl erscheinen. Die in diesem Gas stattfindende Stickstoffaufnahme wird nach Größe und Beeinflussung der Eigenschaften näher bestimmt.

Der Stickstoff wird stetig unter Mischkristallbildung gelöst; die Festigkeit wird um etwa 30 % erhöht, bei einer Dehnungsabnahme um etwa 20 %; die allgemeine Korrosionsbeständigkeit zeigt keine Aenderung; die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion durch Karbidzerfall erscheint sogar in geringem Maße herabgesetzt.

Umschau.

Neuerungen im amerikanischen Siemens-Martin-Betrieb.

Im Rahmen der 22. Zusammenkunft der beim American Institute of Mining and Metallurgical Engineers zusammengeschlossenen amerikanischen Stahlwerker am 26. bis 28. April 1939 in Cleveland (Ohio) fand eine gemeinsame Sitzung mit den gleichzeitig tagenden Hochöfnern statt¹⁾. Die gemeinsamen Aussprachen sollen das Verständnis für die Aufgaben und Sorgen des anderen Betriebes wecken und in wirtschaftlicher Hinsicht den Blick für das Ganze öffnen.

Zunächst trugen die Stahlwerker ihre Forderungen an ein gutes Roheisen vor. Bei dem hohen Anteil flüssigen Roheisens im Einsatz, den man in Amerika im Durchschnitt mit mindestens 50 % annehmen kann, fällt die Beschaffenheit des Roheisens stark ins Gewicht. R. Urquhart befaßte sich in seinen Ausführungen hauptsächlich mit der Zusammensetzung und der Temperatur des Roheisens und stellt fest: Ein hoher Kohlenstoffgehalt läßt auf ein einwandfreies Arbeiten des Hochofens und damit auf ein in physikalischer und chemischer Hinsicht gutes Roheisen schließen. Ein hoher Siliziumgehalt ist unerwünscht, denn er benötigt einen hohen Kalkzusatz im Siemens-Martin-Ofen. Das ist besonders bei der Herstellung weicher unberuhigt vergossener Stähle der Fall, bei denen man in den Vereinigten Staaten zur Erzeugung einer guten Kochbewegung beim Gießen in der Kokille bewußt auf höhere Eisenoxydulgehalte in der Schlacke arbeitet, als sie uns geläufig sind. Dieser hohe Kalksatz bringt einen Zeit- und Eisenverlust durch die große Schlackenmenge mit sich. Ist ein hoher Siliziumgehalt beim Einsetzen des Roheisens in den Siemens-Martin-Ofen noch nicht bekannt, so daß noch nicht von Anfang an eine entsprechende Kalkmenge eingesetzt werden kann, so wird außerdem das basische Ofenfutter stark angegriffen. Aus diesem Grunde ist es auch wichtig, daß der Siliziumgehalt im Roheisen gleichmäßig ist. Zu geringen Siliziumgehalt dagegen lehnt Urquhart ab wegen der Gefahr, überfrischte Schlacken zu erhalten, die nur schwer wieder in Ordnung zu bringen sind.

Zur Beschleunigung des Schmelzungsverlaufes läßt man in den Vereinigten Staaten bei hohen Roheisensätzen die stark schäumende Anfangsschlacke durch ein oder zwei Schlackenlöcher in der Rückwand aus dem Ofen laufen. Diese Laufschlacke enthält natürlich auch den größten Teil des im Einsatz befindlichen Mangans. Deshalb ist es für dieses Verfahren unwirtschaftlich, den Mangangehalt im Roheisen höher als 1,5 % zu halten.

Mit Phosphorgehalten bis zu 0,3 % im Roheisen hat man keinerlei Schwierigkeiten. Am gebräuchlichsten sind Phosphorgehalte von 0,2 bis 0,3 %.

Die Anforderungen an den Schwefelgehalt des Roheisens sind abhängig vom Schwefelgehalt des Heizgases für den Siemens-Martin-Ofen. Ist der Schwefelgehalt im Gas so hoch,

daß eine Schwefelaufnahme durch den Stahl erfolgt, so fordert Urquhart vom Hochofen ein schwefelarmes Eisen, da die Entschwefelung des Roheisens durch Kalk im Hochofen billiger ist als eine Entschwefelung durch Ferromangan im Siemens-Martin-Ofen.

Die Temperatur des Roheisens soll hoch sein, da die Schmelzungsdauer dadurch verkürzt wird und keine Schwierigkeiten durch Ansätze im Mischer und Bären in den Pfannen entstehen.

E. L. Ramsey betonte ebenfalls die Wichtigkeit eines gleichmäßigen Roheisens, da nur dann eine gleichmäßige Arbeitsweise im Siemens-Martin-Ofen möglich ist. Diese ist erforderlich, damit die Forderung des Kunden nach Werkstoff, der sich in der Weiterverarbeitung besonders beim Härten gleichmäßig verhält, erfüllt werden kann. Falls der Hochofen die für das Stahlwerk am billigsten zu verarbeitende Roheisensorte nicht stets in gleichmäßiger Beschaffenheit liefern kann, ist es nach Ramsey besser, eine schwieriger und teurer zu verarbeitende Roheisensorte zu verwenden, sofern diese stets gleichmäßig anfällt. An Hand von etwa 100 Schmelzungen, von denen 56 in demselben Ofen erzeugt wurden, stellte er fest, daß für seine Verhältnisse ein Roheisen mit 0,6 bis 0,9 % Si, 1,5 bis 2,0 % Mn, 0,20 bis 0,25 % P und höchstens 0,04 % S die besten Ergebnisse zeigt. Bei 1,25 % Si im Roheisen und sonst gleicher Zusammensetzung lag das Bad nach dem Eingießen des Roheisens zu dem fast geschmolzenen Schrott über eine Stunde tot im Herd, bei 0,9 % Si etwa 20 bis 30 min, während bei 0,6 bis 0,7 % Si das Kochen sofort begann.

Die Ausführungen der anderen Vortragenden brachten keine wesentlichen neuen Gedanken. Immer wieder wurde heißes Roheisen von chemisch gleichmäßiger Zusammensetzung gefordert.

Für das Duplexverfahren — saurer Konverter, basischer Siemens-Martin-Ofen — gab A. C. Keller folgende Zusammensetzung an, bei der sich das Roheisen am besten verblasen läßt und bei der man das beste Vormetall für den Siemens-Martin-Ofen erhält: 1,1 bis 1,5 % Si, höchstens 0,5 % Mn, höchstens 0,2 % P, höchstens 0,04 % S.

Nach den Äußerungen eines Hochöfners hängt die Erzeugung eines gleichmäßigen Roheisens wesentlich von der Gleichmäßigkeit der Rohstoffe in bezug auf Zusammensetzung und Stückgröße ab. Es wurde berichtet, daß innerhalb ein und derselben Ladung gewaschenen Erzes der Kieselsäuregehalt um 4 % schwankte. Ferner wechselt der Schwefel- und Aschegehalt des Kokes. Ein hoher Phosphorgehalt im Roheisen ist vielfach durch die Verarbeitung von Siemens-Martin-Schlacke bedingt. Ein Verzicht auf die Siemens-Martin-Schlacke würde sich aber, wie Ch. I. Fleisch darlegte, sehr ungünstig auf die Kosten des Roheisens auswirken. Andererseits muß natürlich berücksichtigt werden, daß das billigere phosphorhaltige Roheisen durch höheren Kalksatz, der eine längere Schmelzungsdauer bedingt, die Kosten im Siemens-Martin-Werk erhöht. Hier muß von Werk zu Werk und Stahlgüte zu Stahlgüte im Hinblick auf die Gesamtkosten entschieden werden, was günstiger ist.

¹⁾ ist unvollständig. Open-Hearth Steel Conference, Amer. Inst. min. and OX, Engrs. 1939, S. 106/60.

Der Wunsch der Stahlwerker nach möglichst niedrigem Siliziumgehalt und gleichzeitig hoher Temperatur des Roheisens steht leider im Gegensatz zu den Gesetzmäßigkeiten des Hochofenverfahrens. Nach Ansicht der amerikanischen Hochofner wäre es besser, nach der Seite der höheren Temperatur und des höheren Siliziumgehaltes hinzuarbeiten, da man dann üblicherweise auch die Gewähr für geringen Schwefelgehalt im Roheisen hat.

Zur Erzielung gleichmäßiger Stückgröße des Möllers wird auf einem Werk der Wisconsin Steel Comp. die Siemens-Martin-Schlacke auf 38 mm Stückgröße gebrochen und alles feiner als 6,4 mm Anfallende verworfen. Außerdem mischt ein anderes Werk die phosphorreichere Laufschlacke mit der phosphorärmeren Endschlacke zur Erzielung einer gleichmäßigeren chemischen Zusammensetzung des Möllers.

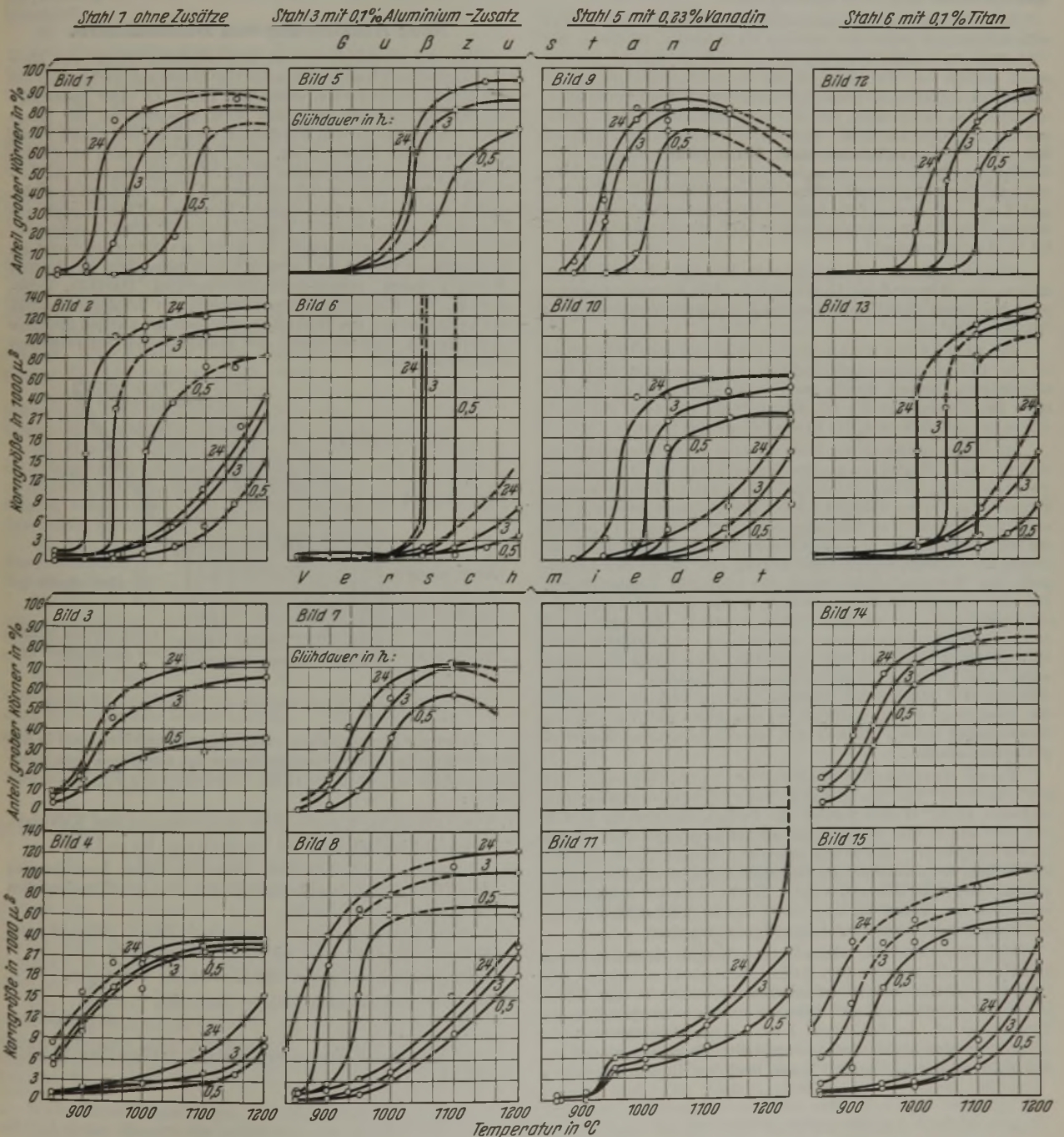
Man ist der Ansicht, daß es bei einer Abstichttemperatur von 1485° kaum möglich ist, das Roheisen mit mehr als 1345° in den Siemens-Martin-Ofen einzugießen. Zur Verringerung dieses Temperaturverlustes zwischen Hochofen und Stahlwerk wird die Verwendung fahrbarer Mischer, die man in den Vereinigten Staaten schon öfters beobachten kann, empfohlen.

Wolfgang Schleicher.

Kornwachstum bei Stählen mit Aluminium-, Vanadin- oder Titanzusatz.

K. A. Malyschew¹⁾ untersuchte bei einer Reihe von Stählen mit rd. 0,40 % C den Einfluß von Aluminium-, Vanadin- und Titanzusätzen auf das Kornwachstum im Gebiet zwischen 850 und 1200°. Von den rd. 30 kg schweren Blöcken, die im kernlosen Induktionsofen erschmolzen worden waren, wurde die obere Hälfte auf 12 mm \square verschmiedet. Für die Untersuchung wurden Würfel mit einer Kantenlänge von 12 mm aus gegossenem und aus verschmiedetem Werkstoff angefertigt. Sämtliche Proben wurden zunächst 3 h bei 850° geglüht und dann an Luft abgekühlt. Bei der weiteren Behandlung wurden die Proben in einem Gemisch aus Schamotte mit etwas Holzkohle mit einer Anwärmgeschwindigkeit von 160 bis 180°/h auf die jeweilige Temperatur gebracht und dann 1/2 bis 24 h gehalten. Danach wurden von den Proben Schlifflinge hergestellt. Die Austenitkorngröße wurde nach dem Ferritnetz, das bei den an Luft abgekühlten Proben deutlich ausgebildet war, ermittelt. In Anbetracht dessen, daß die Korngröße vielfach ungleichmäßig ist, bestimmte Malyschew bei allen

¹⁾ Metallurg 14 (1939) Nr. 6, S. 30/47.



Bilder 1 bis 15. Kornwachstum von verschiedenen desoxytierten Stählen im Gußzustand und nach Verschmiedung.

Zahlentafel 1. Zusammensetzung der Versuchsschmelzen und Zeiten, nach denen bei ihnen das Kornwachstum bei verschiedenen Temperaturen beginnt.

Stahl Nr.	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Zusatz	Zeit bis zum beginnenden Kornwachstum in h									
							Gußzustand bei				Nach Verschmiedung bei					
							850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	850°	900°	950°	1000°
1	0,40	0,33	0,50	0,028	0,011	—	9	3	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
2	0,43	0,36	0,62	0,031	0,026	0,05 % Al	> 24	> 24	> 24	9	3	0,5	24	3	0,5	< 0,5
3	0,45	0,29	0,56	0,033	0,019	0,10 % Al	> 24	> 24	> 24	24	3	0,5	24	9	3	0,5
4	0,45	0,32	0,68	0,030	0,018	0,20 % Al	> 24	> 24	> 24	9	3	0,5	24	0,5	< 0,5	< 0,5
5	0,45	0,31	0,60	0,026	0,020	0,23 % V	> 24	> 24	3	0,5	< 0,5	< 0,5	> 24	> 24	0,5	< 0,5
6	0,45	0,34	0,68	0,017	0,011	0,1 % Ti	> 24	> 24	> 24	24	3	0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Proben die mittlere Größe der feinen und der groben Körner und den flächenmäßigen Anteil der groben Körner.

Bilder 1 bis 4 zeigen das Verhalten des Stahles 1 (vgl. Zahlentafel 1), der ohne jeden Zusatz vergossen wurde, im gegossenen und verschmiedeten Zustand beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 850 und 1200°. Man sieht, daß bei diesem Stahl die feinen Körner im Gußzustand zunächst beständiger sind als nach dem Verschmieden, wobei jedoch beim Erhitzen auf Temperaturen über 1100° der gegossene Stahl größeres Korn und einen erhöhten Anteil an grobem Korn aufweist.

Den Verlauf des Kornwachstums bei Stählen mit Aluminiumzusatz geben die Bilder 5 bis 8 wieder, in denen das Verhalten des Stahles 3 im gegossenen und verschmiedeten Zustand gezeigt ist. Der Einfluß des Aluminiumzusatzes macht sich in der erhöhten Beständigkeit der feinen Körner bemerkbar, wodurch die Temperatur des Kornwachstumsbeginns im Gußzustand auf 1050 bis 1100° und bei verschmiedetem Stahl auf 950 bis 1000° heraufgesetzt wird. Der zweite kennzeichnende Einfluß des Aluminiumzusatzes besteht in einer schnellen Bildung von teilweise sehr groben Körnern (bei etwa 1000°). Die Stähle 2 und 4 mit 0,05 bzw. 0,2 % Aluminiumzusatz wiesen eine etwas höhere Ueberhitzungsempfindlichkeit auf als der Stahl 3 mit 0,1 % Aluminiumzusatz.

Das Verhalten des Stahles 5 mit Vanadin beim Erhitzen ist aus den Bildern 9 bis 11 ersichtlich. Die Kornvergrößerung setzt bei diesem Stahl im Gußzustand und nach Verschmiedung bei etwa 950° ein.

Bei Stahl 6 mit Titan erwies sich ein starker Unterschied in der Ueberhitzungsempfindlichkeit im gegossenen und verschmiedeten Zustand. Durch das Verschmieden sinkt die Temperatur des Kornwachstums bei diesem Stahl von 1000 auf 850°, wie es aus den Bildern 12 bis 15 ersehen werden kann.

An den verschmiedeten Proben wurde noch untersucht, inwieweit eine vorangegangene Ueberhitzung die Kornvergrößerung bei 850° beeinflussen kann. Hierzu wurden zunächst die Proben während 9 h bei Temperaturen zwischen 900 und 1200° gehalten, an Luft abgekühlt und danach 0,5 bis 24 h bei 850° geglüht. Bei dem ohne Zusatz hergestellten Stahl 1 bewirkte die vorangegangene Ueberhitzung eine starke Beschleunigung des Kornwachstums schon bei niedrigen Temperaturen. Bei den aluminiumhaltigen Stählen wurde die Ueberhitzungsempfindlichkeit nur bei den Proben verstärkt, die vorher auf 900 und 1000° erhitzt wurden, während die auf 1100 und 1200° vorerhitzten Proben bei 850° gegenüber dem Ausgangszustand sogar eine erhöhte Kornwachstumsbeständigkeit aufwiesen. Ähnlich den Stählen mit Aluminiumzusatz verhielt sich auch der titanhaltige Stahl, während bei dem Stahl mit Vanadin die Vorerhitzung keinen Einfluß auf die nachträgliche Kornvergrößerung ausübte.

Ferner untersuchte Malyschew noch, inwieweit bei mehrfachem Normalglühen eine Kornvergrößerung eintreten kann. Hierzu wurden die Proben zehnmal für je 1 h auf 850° erhitzt und anschließend an der Luft abgekühlt. Dabei wurde festgestellt, daß schon nach dem dritten Normalglühen alle Proben, mit Ausnahme der vanadinhaltigen, eine beträchtliche Anzahl von groben Körnern zeigten. Nach zehnfacher Behandlung enthielten die Proben nur noch zu 15 bis 20 % feines Korn; nur der Stahl mit Vanadin blieb fast völlig unverändert.

Malyschew leitet aus seinen Untersuchungen ab, daß in feinkörnigem Austenit für jede Temperatur eine bestimmte „Anlaufzeit“ erforderlich ist, nach der das Kornwachstum einsetzt, und daß diese um so kürzer ist, je höher die Temperatur ist. In Zahlentafel 1 sind diese „Anlaufzeiten“ für die untersuchten Stähle zusammengestellt. Malyschew nimmt an, daß während der „Anlaufzeit“, also noch vor Beginn des Korn-

wachstums, innerhalb der Körner und an den Korngrenzen sich gewisse vorbereitende Vorgänge abspielen müssen, die in der Auflösung der hindernden Beimengungen, in Diffusion u. a. bestehen.

Der Verfasser stellt in seiner umfangreichen Arbeit einige Vermutungen über die Wirkung der einzelnen Zusätze auf die Ueberhitzungsempfindlichkeit auf, an deren Richtigkeit man zunächst noch zweifeln kann. Seine Feststellungen jedoch stellen einen guten Beitrag zu der noch recht wenig untersuchten Frage der Kinetik des Kornwachstums dar. *Georg Hieber.*

Neue Auskleidung von Beizbehältern.

Für die Auskleidung von Beizbehältern wurde von einer amerikanischen Firma¹⁾ eine neuartige Masse zur Verbindung des säurefesten Mauerwerkes entwickelt (Bild 1). Der ganzseitige Stahlblechmantel des Behälters wird entsprechend der Länge durch kräftig gehaltenen Formstahl verstärkt und erhält zuerst im Innern einen Gummibelag. Die Fugen der ersten säurefesten Steinlage, die an den Wänden flach, im Boden dagegen als Rollschicht parallel mit der Behälterbreite im Verband gemauert ist, werden mit einem geschmolzenen, besonderen Dichtungskitt aus Schwefel, der den Namen „Tegul-Vitrobond“ führt, ausgegossen. Die zweite Steinlage dagegen, im Boden um 90° versetzt, mit der Behälterlänge verlaufend, wird mit dem neuartigen Bindemittel „Korez“, einem phenol-formaldehydartigen Harzkitt, aufgemauert. Die Einwirkung von säurehaltigen Lösungen bewirkt eine Versteinerung des Harzkittes, die nach der zweiten Steinlage zu durch das Vorhandensein des geschmolzenen Schwefelkittes beschleunigt wird.

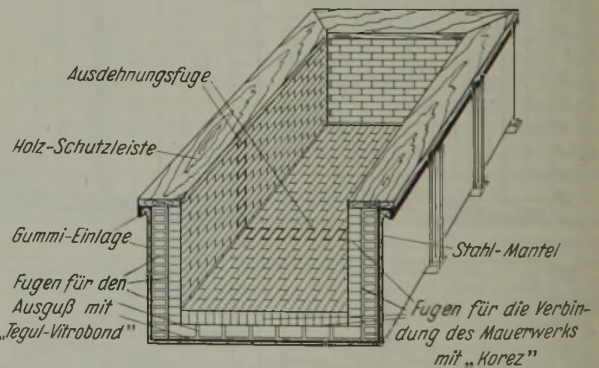


Bild 1. Querschnitt durch eine neuartige Beizbehälter-Auskleidung.

Folgende Eigenschaften sollen dieser Auskleidungsart in den neuesten und größten Durchlaufbeizen der amerikanischen Bandstahlanlagen und auch bei vielen Tafelbeizen den Erfolg gesichert haben:

1. Unempfindlichkeit gegen heiße Säurelösungen und Kalklauge.
2. Betriebssicherheit auch bei Temperaturen bis zu 120°.
3. Wirkungslosigkeit örtlicher Ueberhitzungen, hervorgerufen durch fehlerhafte Dampfstrahlwirkung oder durch das Zugießen von reiner Schwefelsäure.
4. Unempfindlichkeit gegen Verschleiß durch rollende oder gleitende Reibung oder wirbelnde Flüssigkeiten.
5. Unempfindlichkeit gegen die Einwirkung von Ölen.
6. Einfache und dadurch billigere Bauweise.

Otto Peltzer.

¹⁾ Chem. metall. Engng. 46 (1939) S. 712; Blast Furn. 27 (1939) S. 933/34.

Patentbericht.

Deutsche Patentanmeldungen¹⁾.

(Patentblatt Nr. 5 vom 1. Februar 1940.)

Kl. 7 a, Gr. 12, Sch 114 146. Walzwerk zum Walzen von Bändern. Erf.: Karl Neumann, Düsseldorf. Anm.: Schloemann, A.-G., Düsseldorf.

Kl. 7 a, Gr. 18, M 139 773. Gleitlager für Walzwerke mit sich selbsttätig einstellenden Lagerteilen. Erf.: Fritz Otterbach, Wadgassen (Saar). Anm.: Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf.

Kl. 7 a, Gr. 26/04, K 147 660. Einrichtung zum Bündiglegen des Walzgutes auf Kühlbetten. Erf.: Emil Kästel, Magdeburg-Sudenburg. Anm.: Fried. Krupp Grusonwerk, A.-G., Magdeburg-Buckau.

Kl. 7 b, Gr. 3/01, S 121 613. Verfahren zur Herstellung sehr dünner Drähte. Siemens-Schuckertwerke, A.-G., Berlin-Siemensstadt.

Kl. 7 b, Gr. 8/04, K 140 018. Verfahren zur Herstellung von Rohren und Profilen aller Art. Otto Kuhlmann & Co., Westig (Kr. Iserlohn).

Kl. 7 b, Gr. 18, D 73 187. Verfahren zur Herstellung konischer Rohre aus zylindrischen Rohren. Deutsche Röhrenwerke, A.-G., Düsseldorf.

Kl. 16, Gr. 3, K 151 557. Verfahren zur Herstellung höherwertiger Phosphatdüngemittel aus Thomasschlacke oder anderen niedrigprozentigen Glühphosphaten. Erf.: Dr.-Ing. Jean D'Ans. Berlin. Anm.: Kali-Forschungsanstalt, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 18 b, Gr. 2, S 129 314. Verfahren zum Entschwefeln von flüssigem Eisen oder Eisenlegierungen. Erf.: Dr.-Ing. Fritz Eulenstein, Köln, und Adolf Krus, Stürzelberg über Neuß. Anm.: Sachtleben, A.-G. für Bergbau und chemische Industrie, Köln.

Kl. 18 b, Gr. 22/10, B 180 551. Verfahren zum Herstellen hochwertiger Stähle. Erf.: Dipl.-Ing. Werner Coupette, Bochum. Anm.: Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation, A.-G., Bochum.

Kl. 18 c, Gr. 1/30, A 83 893. Verfahren zur Verbesserung der dauermagnetischen Eigenschaften von Legierungen aus Aluminium, Kobalt, Kupfer, Nickel und Eisen. Erf.: William E. Ruder, Schenectady, N. Y. Anm.: Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 18 c, Gr. 6/60, L 97 813. Senkrecht stehender Durchziehofen. Erf.: Albert N. Otis, Schenectady, N. Y. Anm.: Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 18 d, Gr. 2/60, Sch 116 124. Stahl für Sägen zur Metallbearbeitung. Erf.: Dr.-Ing. Walter Aichholzer, Blindendorf, Post Ternitz. Anm.: Schoeller-Bleckmann-Stahlwerke, A.-G., Wien.

Kl. 21 h, Gr. 15/60, A 81 468. Vorrichtung zum Anzeigen des Zeitpunktes einer gleichmäßigen Temperatur des Glühgutes bei elektrischen Oefen. Erf.: Edward J. Flynn und Jose T. Mireles Malpica, Schenectady, N. Y. Anm.: Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 24 c, Gr. 7/03, R 96 812; Zus. z. Pat. 663 553. Umsteuervorrichtung für den Heizgas- und den Abgasstrom bei Regenerativofenanlagen. Otto Reiner, Rheinhausen (Ndrh.).

Kl. 48 b, Gr. 6, K 152 567. Vermeidung von Hartzinkbildung beim Feuerverzinken von Stahl. Erf.: Dr.-Ing. Wilhelm Püngel, Dortmund-Kirchhörde. Anm.: Kohle- und Eisenforschung, G. m. b. H., Düsseldorf.

Kl. 49 h, Gr. 1, D 79 707. Verfahren zur Herstellung von Endbunden an Rohren durch Stauchen mittels Walzen. Erf.: Georg Reichenbecher, Mülheim (Ruhr). Anm.: Deutsche Röhrenwerke, A.-G., Düsseldorf.

Deutsche Gebrauchsmuster-Eintragungen.

(Patentblatt Nr. 5 vom 1. Februar 1940.)

Kl. 31 c, Nr. 1 480 562. Blockzieh- und Kokillenabstreifgerät. Ludwig Bönnhoff, G. m. b. H., Wetter (Ruhr).

Deutsche Reichspatente.

Kl. 18 a, Gr. 18₀₅, Nr. 681 340, vom 7. September 1937; ausgegeben am 21. September 1939. „Sachtleben“ A.-G. für Bergbau und chemische Industrie in Köln. (Erfinder: Dr.-Ing. Fritz Eulenstein in Köln und Adolf Krus in Stürzelberg b. Neuß.) *Verfahren zum unmittelbaren Gewinnen von flüssigem Eisen oder Stahl.*

Das Verfahren, mit Reduktionskohle gemischte Eisenerze durch Feuergase in einem satzweise betriebenen Trommelofen zu erhitzen, gestattet unter Führung einer Schlacke, die Kalk und Kieselsäure mindestens im Molverhältnis 2:1 enthält, eisenhaltige Blei- oder Kupferschlacke oder anderes genügend Eisen enthalten-

des Gut mit hohem, etwa 3 bis 4% und darüber betragendem Schwefelgehalt auf Eisen oder Stahl mit niedrigem unter 0,01% liegendem Schwefelgehalt und gegebenenfalls einem Kupfergehalt zu verarbeiten, wobei die anfallende schwefelhaltige Schlacke gegebenenfalls mit geeigneten Zuschlägen vermahlen und auf dem Verblaserost zu Zementklinkern verarbeitet wird.

Kl. 21 h, Gr. 30₁₆, Nr. 681 455, vom 9. Januar 1937; ausgegeben am 23. September 1939. Großbritannische Priorität vom 8. Januar 1936. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin. (Erfinder: Arnold Mitchell Roberts Flixton in Manchester, England.) *Umhüllte Lichtbogenschweißelektrode für Schweißungen mit besonderer Festigkeit und Zähigkeit, deren Umhüllung Ton und Mangandioxyd enthält.*

Die Umhüllung besteht aus 25 bis 60% saurem Ton und 75 bis 40% Mangandioxyd. Der nackte Draht wird vor Umhüllung mit einem zellulosehaltigen Stoff umgeben.

Kl. 18 d, Gr. 1₃₀, Nr. 681 568, vom 2. März 1935; ausgegeben am 26. September 1939. Walther Mathesius in Berlin-Nikolassee. *Phosphor-Titan-Stähle.*

Um die Bildung des Kaltbrüchigkeit verursachenden groben Kernes zu vermeiden, hat die Stahllegierung mit mindestens 0,1% C, über 0,05% und bis zu 1% P derartige Titangehalte, daß das Titan im wesentlichen als Titankarbid vorliegt, Rest Eisen mit den üblichen Gehalten an Mangan, Silizium und Schwefel.

Kl. 18 d, Gr. 2₂₀, Nr. 681 569, vom 2. Juli 1935; ausgegeben am 26. September 1939. Dr.-Ing. Eugen Piwowarsky in Aachen. *Verfahren zur Herstellung von Schleudergußrohren.*

Die Rohre mit erhöhten Festigkeitseigenschaften, besonders einer erhöhten Schlagfestigkeit, werden aus einem Gußeisen hergestellt, bei dem der Gesamtbetrag der Gehalte von Kohlenstoff und Silizium zwischen 3 und 4% und der Kohlenstoffgehalt unter 2,4% ist, wobei die Rohre in gekühlten Kokillen gegossen und alsdann geglüht werden.

Kl. 31 c, Gr. 30₀₁, Nr. 681 706, vom 28. Dezember 1937; ausgegeben am 29. September 1939. Buderus'sche Eisenwerke in Wetzlar. (Erfinder: Dr.-Ing. Wolfram Ruff in Henriettenhütte b. Liegnitz.) *Vorrichtung zum Aufgeben fester pulverförmiger Stoffe in flüssiges Eisen.*

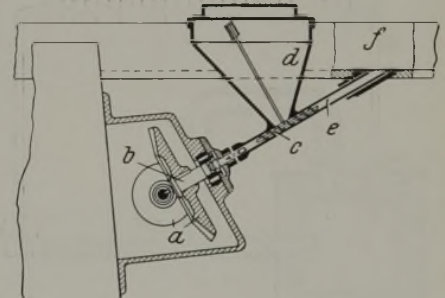
Die von dem Vorgelege, b angetriebene Förderschnecke c befördert die hauptsächlich als feste, staubförmige in den Behälter d eingefüllten Zusatzstoffe, wie z. B. Kalziumsilizium- oder Ferrosiliziumpulver, durch das Zuführungsrohr e zwangsweise in den Grund der Gießrinne f, in die von einem Gießkübel, Kupolofen usw. flüssiges Eisen oder Metall geleitet wird, um die Werkstoffeigenschaften von Gußkörpern, z. B. Schleudergußrohren, zu verbessern.

Kl. 40 a, Gr. 46₀₀, Nr. 681 710, vom 3. Februar 1938; ausgegeben am 29. September 1939. Hoesch A.-G. in Dortmund. (Erfinder: Dipl.-Ing. Alfred Brüninghaus und Dr.-Ing. Otto Schwaditzer in Dortmund.) *Verfahren zur Gewinnung einer hochvanadinhaltigen Schlacke aus vanadinhaltigem Roheisen.*

Vanadinhaltiges Roheisen wird im Konverter verblasen, die erhaltene vanadinhaltige Schlacke phosphorarmem Roheisen zur Vanadinreduktion zugegeben, worauf auch dieses Roheisen unter Gewinnung einer hochvanadinhaltigen, phosphorarmen, als Vanadinträger dienenden Schlacke verblasen wird.

Kl. 49 h, Gr. 36₀₁, Nr. 681 719, vom 15. Mai 1936; ausgegeben am 29. September 1939. Amerikanische Priorität vom 6. Juni 1935. Electro Metallurgical Company in Newyork (V. St. A.). *Werkstoff für Schweißstäbe zur Herstellung nicht härtbarer, feinkörniger und dehnbare Schweißungen bei Gegenständen aus ferritischen Chromstählen.*

Hierfür wird eine ferritische Stahllegierung mit einem Gehalt bis zu etwa 0,5% C, etwa 2 bis 30% Cr, etwa 0,5 bis 2,5% W und/oder Molybdän, Niob in einer Menge verwendet, die mindestens das Achtfache, aber nicht mehr als 1,5%, vermehrt um das Zehnfache des Kohlenstoffgehaltes beträgt, Rest im wesentlichen Eisen.



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

Kl. 18 c, Gr. 9₀₁, Nr. 681 749, vom 1. April 1936; ausgegeben am 30. September 1939. Fried. Krupp Grusonwerk, A.-G., in Magdeburg-Buckau. *Vorrichtung zum Vergüten von Werkstücken.*

Die drei um senkrechte Achsen drehbar gelagerten zylindrischen Sockel a, b, c sind kreisförmig auf der Grundplatte d angeordnet, die auch den Antrieb der Sockel trägt, wobei Kegelrad e den Zahnkranz der Sockel a und c unmittelbar und den Zahnkranz des Sockels b durch Vermittlung des Zahnkranzes von Sockel c antreibt. Die Sockel tragen je einen in den Boden des Heizraumes f hineinragenden und auf ihm undrehbar, aber abhebbar gelagerten Aufsatzteil g, h, i; dieser ist mit einem senkrechten, durch den Boden k des Schachtofens hindurchragenden bolzenförmigen Ausheber l verbunden, der von mehreren übereinanderliegenden Ringen m und auswechselbaren

Untersätzen n aus feuerfestem Stoff zur Aufnahme der zu vergütenden Werkstoffe überdeckt wird. Gaskanal o steht durch Stichkanäle p mit dem Heizraum in Verbindung. Zum Ausbauen der Untersätze n wird in den unterschrittenen Teil der Ausnehmung des Aushebers l eine Oese eingesetzt, die mit diesem einen Drehverschluß bildet.

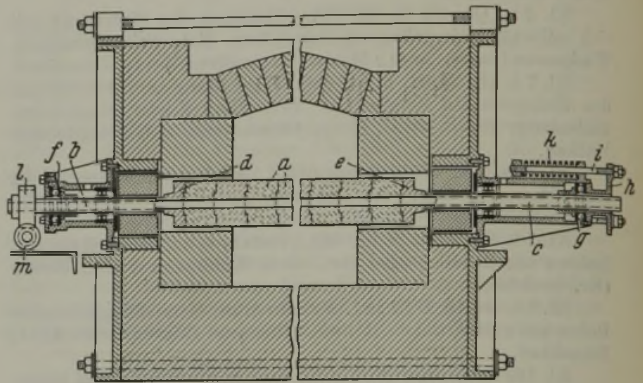
Kl. 18 c, Gr. 11₁₀, Nr. 681 750, vom 8. Dezember 1935; ausgegeben am 30. September 1939. Siemens-Schuckertwerke A.-G. in Berlin-Siemensstadt. (Erfinder: Dipl.-Ing. Ulrich Wolfram in Leuna b. Halle.) *Verfahren zur regelbaren Abkühlung von Glühöfen.*

Nur ein verhältnismäßig kleiner Teil und durch ein Ventil a mengenmäßig regelbarer Teil der dem Ofen b entnommenen heißen Gase werden in der einen Teilleitung c durch die Kühlvorrichtung d hindurch von einem Gebläse e angesaugt und von diesem durch eine injektorartige Vorrichtung f, mit einer erheblich größeren über die andere Teilleitung g unmittelbar aus dem Ofen angesaugten heißen Gasmenge vermischt, in den Glühofen zurückgeführt.

Kl. 18 c, Gr. 9₀₀, Nr. 681 825, vom 22. Juli 1937; ausgegeben am 2. Oktober 1939. Großbritannien Priorität vom 23. Juli 1936.

John Fallon in Smethwick b. Birmingham (England). *Walze für Förderöfen.*

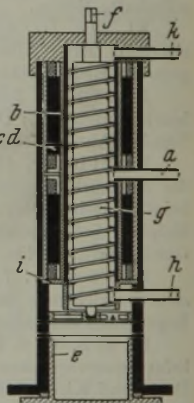
Der Mittelteil der Walze zum Fördern von Gut durch einen Ofen besteht aus einer Mehrzahl axial aneinandergereihter und durch Wülste und Nuten ineinandergreifender, scheibenförmiger, freitragender Abschnitte a; diese werden durch eine ein- oder



beiderseitig axial angreifende Belastungsvorrichtung, die aus Wellenstümpfen b, c mit Kappen d und e, den Drucklagern f und g sowie auf Flansch h wirkenden und auf Bolzen i sitzenden Druckfedern k besteht, derart aneinandergedrückt, daß sie ohne jede Stützung durch eine besondere innere Achse unter der Last des Fördergutes keine wesentliche Durchbiegung erfahren. Die Walze wird durch das Getriebe l, m angetrieben.

Kl. 1 b, Gr. 1, Nr. 681 907, vom 15. Dezember 1937; ausgegeben am 4. Oktober 1939. Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, e. V., in Düsseldorf. (Erfinder: Dr. Josef Heyes in Düsseldorf.) *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von fein gemahlene Stoffgemischen.*

Wird das zu trennende Gut z. B. bei a mit einem regelbaren Luft- oder Gasstrom eingeführt, so wird es, da der Zylinder b, dessen Wandung aus abwechselnd nord- und südmagnetischen und durch Zwischenräume aus unmagnetischem Stoff getrennten Polen c und d besteht, unten durch das Auffanggefäß e geschlossen wird, den Windungen der bei f angetriebenen Schnecke g aus unmagnetischem Werkstoff folgend nach oben geblasen, wobei die magnetischen Teilchen an der Wand festgehalten werden. Schnecke g dreht sich so, daß diese Teilchen entgegen dem Luftstrom bewegt werden, wobei sie über die Eintrittsstelle des Staubstromes bei a in den unteren Teil des Zylinders geführt werden; hier gelangen sie in den Bereich eines bei h eintretenden regelbaren Frischluftstromes. Dieser bläst die unmagnetischen Teilchen aus dem an den Magnetflächen sich ständig fortbewegenden und dabei sich auflockernden magnetischen Teilchen heraus. Das Konzentrat wird über den Ring i in das Auffanggefäß e befördert, während die Berge bei k austreten.



Statistisches.

Die Eisen- und Manganerzförderung der Welt im Jahre 1938.

Die Eisenerzförderung der Welt, die im Jahre 1937 mit rd. 215 Mill. t erstmalig den bis dahin erreichten Höchststand vom Jahre 1929 um 6,5 % übertraf, hat im Jahre 1938 wiederum einen erheblichen Rückgang zu verzeichnen. Mit einer Leistung von rd. 165 Mill. t wurden 1938 50 Mill. t oder ungefähr 1/4 weniger als 1937 gefördert (s. Zahlentafel 1).

Frankreich nimmt — obgleich seine Förderung im Jahre 1938 gegenüber 1937 um 12,5 % sank — den ersten Platz in der Welteisenerzförderung vor den Vereinigten Staaten ein. Schon einige Jahre vorher, in den Jahren 1931 bis 1935, hatte es die amerikanische Eisenerzförderung überflügelt, allerdings waren die Vereinigten Staaten seit 1936 wiederum an die Spitze aller Förderländer gerückt. Im Jahre 1938 konnte Frankreich seinen Anteil an der Welteisenerzförderung auf 20,1 % erhöhen. An Eisenerz wurden 1938 rd. 15,5 Mill. t ausgeführt gegenüber 19,3 Mill. t

in 1937. Hauptsächlicher Abnehmer war die Zollunion Belgien-Luxemburg, die allein im Jahre 1938 9,1 Mill. t Eisenerz aufnahm.

Die Förderung Großbritanniens an Eisenerz nahm von 14,4 Mill. t im Jahre 1937 auf 12,0 Mill. t oder um 16,6 % ab. Sein Anteil an der Weltförderung ist 1938 auf 7,3 % angestiegen. Insgesamt förderte das Britische Weltreich im Jahre 1938 rd. 21,9 Mill. t, das sind 13,3 % der Weltförderung. Die englische Eisenerzeinfuhr stellte sich im Jahre 1938 auf insgesamt 5,2 Mill. t gegenüber 7,1 Mill. t 1937. Haupteinfuhrländer waren 1938 Algerien und Tunis mit zusammen 1,8 Mill. t, Schweden mit 1,3 Mill. t, Spanien und spanische Häfen in Nordafrika mit 760 000 t, Norwegen mit 580 000 t und Frankreich mit 323 000 t. Aus den britischen Ländern kamen insgesamt nur 248 000 t oder 4,7 % der Gesamteinfuhr.

Zahlentafel 1. Eisenerzförderung (Roherz) nach Erdteilen und Ländern. (In 1000 metr. t.)

	1937	1938
Europa	122 045	116 000
Frankreich	37 850	33 137
davon Elsaß-Lothringen	15 628	13 773
Großbritannien	14 442	12 049
Italien	1 016	1 005
Luxemburg	7 766	5 141
Norwegen	1 076	1 474
Rumänien	129	139
Rußland	28 000	28 000
Schweden	14 953	13 928
Spanien	991	2 514
Südslawien	652	607
Ungarn	315	330
Sonstige Länder Europas	14 855	17 676
Nordamerika	74 888	30 614
Kanada (Verschiffungen)	6	5
Neufundland	1 635	1 707
Vereinigte Staaten	73 247	28 902
Mittelamerika	589	325
Kuba	449	155
Mexiko	140	170
Südamerika	1 713	1 974
Brasilien	186	368
Chile	1 527	1 606
Afrika	5 891	6 867
Algerien	2 336	3 056
Französisch-Marokko	67	266
Spanisch-Marokko	1 425	1 342
Südafrikanische Union	462	505
Sierra Leone (Verschiffungen)	644	876
Tunis	957	822
Asien	5 506	5 265
Britisch-Indien	2 917	2 788
Japan		
Korea	207	
Mandschukuo		
Malaische Staaten	1 689	1 607
Philippinen	693	870
Australien	1 902	2 286
Welt insgesamt	rd. 215 000	rd. 165 000

Die Eisenerzförderung Schwedens war 1938 mit 13,9 Mill. t rd. 1 Mill. t niedriger als im Vorjahr. An der Welteisenerzförderung war Schweden 1937 mit 7 % und 1938 mit 8,4 % beteiligt. Dieser Anteil muß jedoch wegen des hohen Eisengehalts seiner Erze entsprechend höher bewertet werden. Die schwedische Eisenerzförderung gelangt zum größten Teil zur Ausfuhr. So wurden

im Jahre 1938 insgesamt 12,7 Mill. t ausgeführt. 1937 betrug die Ausfuhr fast 14 Mill. t.

Rußlands Eisenerzförderung hat in den beiden Vergleichsjahren mit rd. 28 Mill. t keine Veränderung aufzuweisen. Sein Anteil an der Weltförderung stieg jedoch von 13 % im Jahre 1937 auf 17 % im Jahre 1938. In der Weltförderung nimmt es den dritten Platz ein.

Die luxemburgische Eisenerzförderung verzeichnete im Jahre 1938 gegenüber dem Jahre vorher einen Rückgang um 2,6 Mill. t oder um rd. ein Drittel. Auch die Eisenerzausfuhr Luxemburgs ging entsprechend zurück, und zwar von 3,6 auf 2,5 Mill. t.

Spaniens Eisenerzförderung hat nach dem Tiefstand von 1937 inzwischen wieder erheblich zugenommen. Die 1938 geförderte Menge ist bereits wieder fast so groß wie die vor Ausbruch des spanischen Krieges. Auch in Zukunft ist mit einer weiteren Steigerung der Förderung zu rechnen.

Die Eisenerzförderung der Vereinigten Staaten weist von allen Ländern die größte Abnahme auf. Während 1937 mit 73,2 Mill. t rd. 34 % der Weltförderung auf die Vereinigten Staaten entfielen, wurden 1938 nur 28,9 Mill. t, das sind 17,5 % der Weltförderung, gewonnen. Das sprunghafte Auf und Ab der amerikanischen Wirtschaft kommt in diesen Zahlen besonders gut zum Ausdruck.

An Manganerz wurden in der Welt im Jahre 1938 rd. 6,0 Mill. t gefördert gegenüber 6,4 Mill. t im Jahre vorher (Zahlentafel 2). Mehr als die Hälfte hiervon entfällt auf Rußland, das übrige in der Hauptsache auf die Länder des Britischen Weltreichs, vor allem auf Indien und Südafrika.

Zahlentafel 2. Manganerzförderung der wichtigsten Länder. (In 1000 metr. t.)

	1937	1938
Brasilien	260	222
Britisch-Indien	1068	983
Französisch-Marokko	76	87
Italien	34	48
Kuba	116	112 ¹⁾
Rumänien	51	60
Rußland	3400	3400
Südafrikanische Union	631	552
Südafrika (Goldküste) ²⁾	535	329
Sonstige Länder	229	207
Welt insgesamt	rd. 6400	rd. 6000

¹⁾ Ausfuhr. — ²⁾ Verschiffungen.

Vereins-Nachrichten.

Verein Deutscher Eisenhüttenleute.

Kurzer Bericht über die Sitzung des Vorstandes am Freitag, dem 26. Januar 1940, im Eisenhüttenhause zu Düsseldorf.

Vor Beginn der Verhandlungen sprach Professor Dr. P. Goerens, Essen, nach der Begrüßung dem Vorstand seinen Dank aus für das Vertrauen, das ihm durch seine Wahl zum Vorsitzenden des Vereins erwiesen worden sei. Zusammen mit seinen beiden Stellvertretern, Hüttdirektor Dr. H. Klein, Siegen, und Berg- rat Dr. H. Malzacher, Wien, werde er sich bemühen, Nützliches für den Verein zu leisten. Ein Wort des Abschiedes richtete er an seinen Vorgänger im Amte des Vorsitzenden, Dr.-Ing. Fritz Springorum, Dortmund, ihm zugleich dankend für alles, was er dem Verein gewesen ist und ihm gegeben hat.

Zum ersten Punkt der Tagesordnung, der sich mit „geschäftlichen Angelegenheiten“ befaßte, wurde u. a. ein Zwischenbericht über die Zeit seit der letzten Vorstandssitzung im März 1939 erstattet. Der Bericht konnte sehr kurz gehalten werden, weil der ausführliche Bericht über die Tätigkeit des Vereins im Jahre 1939 schon vorlag. Die früher übliche Veröffentlichung dieses Berichtes ist allerdings der Zeitverhältnisse wegen nicht möglich. Hervorgehoben sei hier lediglich, daß die Arbeiten des Vereins im Kriege natürlich Wandlungen erfahren haben, weil der Verein zu vielen Kriegsaufgaben wichtiger Art herangezogen worden ist. Zu dieser arbeitsmäßigen Ausweitung des Tätigkeitsgebietes ist infolge der politischen Ereignisse auch eine erfreuliche räumliche Ausweitung hinzugekommen, da nunmehr, nachdem vorher schon die Werke der Ostmark in die Reihe der Träger der technisch-wissenschaftlichen Einrichtungen des Vereins eingetreten waren, die Werke des ostoberschlesischen und des Olsagebietes den Kreis vervollständigt haben.

Der nächste Punkt der Tagesordnung galt der Zusammensetzung des Vorstandes. Die Absicht des Vorsitzenden, die

Mitglieder des Vorstandes, deren Amtszeit Ende des Jahres 1940 abläuft, auf weitere drei Jahre in den Vorstand zu berufen, wurde zustimmend zur Kenntnis genommen, ebenso die beabsichtigte Neuberufung von Direktor Dr.-Ing. Fritz Beitter, Düsseldorf, Dipl.-Ing. Alfred von Bohlen und Halbach, Essen, und Technischem Zentralkontrollrat Dr. Dr.-Ing. Franz Leitner, Kapfenberg (Steiermark). Außerdem ist in seiner Eigenschaft als neuer Vorsitzender des Stahlwerksausschusses Dipl.-Ing. Hermann Poech, Bochum, satzungsgemäß in den Vorstand eingetreten. Seinem Vorgänger in diesem Amt, Direktor Friedrich Franz, Oberhausen, wurde der herzliche Dank des Vorstandes für seine hervorragende Mitarbeit auf diesem Gebiete ausgesprochen.

Der folgende Punkt der Beratungen befaßte sich mit den geldlichen Angelegenheiten des Vereins und des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung. Sechszwanzig Tage nach Schluß des Jahres 1939 konnte eine endgültige Abrechnung über dieses Jahr natürlich noch nicht vorgelegt werden. Es wurde jedoch an Hand der vorläufigen Erfolgsrechnung für das Jahr 1939 und einer vorläufigen Bilanz zum 31. Dezember 1939 berichtet mit Zahlenangaben, die wesentliche Änderungen nicht mehr erfahren werden. Die Vorbilanz schließt auf beiden Seiten mit rd. 2 894 000 *R.M.* ab. Aus der Erfolgsrechnung ergibt sich nach Vornahme von Rückstellungen und Abschreibungen ein kleiner Verlust, der darauf zurückzuführen ist, daß die Kosten angewachsen sind, während die Einnahmen wegen der Verhältnisse in den letzten Monaten des Jahres Einbußen erlitten haben. Der Verlust soll aus dem Vermögen gedeckt werden. Die Prüfung der Bücher und Kassen wird nach endgültiger Fertigstellung der Abrechnung durch Wirtschaftsprüfer und die vom Vorstand bestellten ehrenamtlichen Rechnungsprüfer vorgenommen werden. Das Ergebnis dieser

Prüfung vorbehaltend beschloß der Vorstand, bei der nächsten Hauptversammlung die Entlastung von Vorstand und Kassenführung zu beantragen.

Die Abrechnung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung über das Jahr 1939 wies erfreulicherweise gegenüber dem Haushaltvoranschlag Ersparnisse auf. Die Abrechnung wurde vom Vorstand genehmigt. Der Haushaltvoranschlag für das Jahr 1940 soll auf Vorschlag des Kuratoriums in gleicher Höhe gehalten werden wie der Voranschlag des Vorjahres. Der Vorstand beschloß, diesen Vorschlag anzunehmen. Die Arbeiten des Eiseninstituts sollen trotz dem Kriege in vollem Umfange aufrechterhalten werden, zumal da auch ihm wichtige Kriegsaufgaben übertragen worden sind. Dagegen mußten die Arbeiten für die auf Beschluß des Vorstandes geplante Erweiterung der Werkshallen des Eiseninstituts aus naheliegenden Gründen zunächst eingestellt werden. Die Zurückstellung erfolgte sofort nach Beginn des Krieges, und zwar in einem Vorstadium des Bauvorhabens, in dem wesentliche Kosten noch nicht erwachsen waren.

Die bisherigen Rechnungsprüfer, Generaldirektor Karl Raabe, Dr. Fritz Rosdeck und Direktor Dr. Walter Rohland, wurden wieder benannt. Für ihre Tätigkeit sprach ihnen der Vorsitzende den Dank des Vorstandes aus.

Die Hauptversammlung des Jahres 1939, die am 11./12. November stattfinden sollte und bis zum Letzten vorbereitet war, mußte wegen der Kriegsverhältnisse abgesagt werden. Dem Vorstand wurde die Frage vorgelegt, ob für das Jahr 1940 eine Hauptversammlung erneut angesetzt werden solle, sei es auch nur in einem den Zeitverhältnissen angepaßten bescheideneren Rahmen. Eine Entscheidung wurde nicht getroffen, jedoch wurde die Geschäftsführung beauftragt, Vorschläge vorzubereiten und diese zu einer geeignet erscheinenden Zeit dem engeren Vorstand vorzulegen, dem die endgültige Entscheidung überlassen werden soll.

Es schlossen sich Mitteilungen an über die Veranstaltungen des Jahres 1940 in den verschiedenen Bezirken. In der Eisenhütte Oberschlesien hat im Januar eine Gemeinschaftssitzung mit sehr gutem Erfolg stattgefunden. Für die Ostmark ist eine solche Sitzung geplant. Wegen der Veranstaltung von Vortragssitzungen in anderen Bezirken bestehen Pläne, die aber noch nicht so weit gediehen sind, als daß jetzt schon darüber berichtet werden könnte.

Wie in jeder seiner Sitzungen befaßte sich der Vorstand auch jetzt wieder mit Nachwuchs- und Ausbildungsfragen, die besonders unter den Gesichtspunkten erörtert wurden, die sich aus der Entwicklung im Kriege ergeben. In der Besetzung der eisenhüttenmännischen Lehrstühle sind Änderungen nicht eingetreten. Die Notwendigkeit der Unterstützung der Institute besteht weiter. Zur zahlenmäßigen Gestaltung des Nachwuchses wurden wiederholt die Ergebnisse der Erhebung über die Berufsgliederung der Techniker auf Eisenhüttenwerken¹⁾ besprochen.

Der Vorstandssitzung folgte eine gemeinsame Sitzung des Vorstandes und des Arbeitskreises für den Vierjahresplan, in der ausführliche Berichte aus dem großen Gebiet dieses Arbeitskreises und über sonstige Kriegsaufgaben des Vereins erstattet und erörtert wurden.

¹⁾ Vgl. Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1248/50.

Fachausschüsse.

Donnerstag, den 22. Februar 1940, 15.15 Uhr, findet im Eisenhüttenhaus, Düsseldorf, Ludwig-Knickmann-Str. 27, die

45. Vollsitzung des Hochofenaussschusses

statt mit folgender Tagesordnung:

1. Geschäftliches.
2. Verhüttung titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. Berichterstatter: W. Tillmann, Dortmund.
3. Veränderung der Beschickung beim Durchgang durch den Hochofen. Berichterstatter: F. Hartmann, Dortmund.
4. Verfahren zur wirtschaftlicheren Verhüttung säurereicher Erze bei der Maximilianshütte in Unterwellenborn. Berichterstatter: P. Hahnel, Unterwellenborn.
5. Erzvorbereitung und Roheisenerzeugung im Auslande. Berichterstatter: H. Schmidt, Düsseldorf.
6. Verschiedenes.

Änderungen in der Mitgliederliste.

- Abelt, Carl*, Dipl.-Ing., Vorstandsmitglied der Gritzner-Kayser A.-G., Karlsruhe-Durlach; Wohnung: Eichrodtweg 3. 05 001
Birringer, Josef, Betriebsingenieur, Mitteldeutsche Stahl- u. Walzwerke Friedrich Flick K.-G., Hennigsdorf (Osthavelland); Wohnung: Stahlwerkssiedlung, Ausbau I. 37 038

- Bleckmann, Walter*, Ingenieur, Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.-G., Wien I, Wildpretmarkt 10; Wohnung: Stubenring 20. 93 002
Böke, Wilhelm, Dipl.-Ing., Hochofenassistent, Hochofenwerk Lübeck A.-G., Lübeck-Herrenwyk; Wohnung: Lindenweg 3. 37 044
Dahl, Walter, Abteilungsdirektor, Stahlwerke Braunschweig G. m. b. H., Berlin W 8, Mohrenstr. 20. 23 035
Dalka, Alfred, Werkstoffingenieur, Mauser-Werke A.-G., Berlin-Borsigwalde; Wohnung: Berlin-Heiligensee, Keilerstr. 14. 38 221
Detering, Max, Ingenieur, Reichsbahn-Zentralamt, Mech. Versuchsanstalt, Berlin SW 11, Hallesches Ufer 76; Wohnung: Berlin-Spandau, Pichelsdorfer Str. 21. 35 092
Geis, Paul, Oberingenieur, Büro für Materialprüfungen, Essen, Isabellastr. 32. 14 102
Klein, Bruno, Betriebsleiter, A.-G. Ferrum, Kattowitz-Zawodzie (Oberschles.), Wohnung: Kattowitz, Ehrenweg 2. 38 085
Petersen, Herbert, Dr.-Ing., Betriebsdirektor, Fa. C. Kuhbier & Sohn, Dahlebrück (Bz. Dortmund); Wohnung: Lüdenscheld, Hindenburgallee 62. 28 133
Siegfried, Ernst, Dipl.-Ing., Direktor, Mannheim-Feudenheim, Am Aubuckel 6. 07 115
Twer, Hans, Dipl.-Ing., Konstrukteur, Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Hauptverwaltung, Gleiwitz; Wohnung: Anselweg 8. 38 254
Werthmann, Fritz, Generaldirektor, Imwald-Konzern, Prag, Hotel Acron; Wohnung: Holoubkau (Böhmen), Nr. 7. 27 304
Wlk, Ernst, Hütteningenieur, Gruppenleiter, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Mähr. Ostrau 10; Wohnung: Mähr. Ostrau-Witkowitz (Mähren), Jirecekgasse 6. 23 184
Wohlneck, Hans, Ingenieur, Kupfer- u. Messingwerke A.-G., Werk Langenberg, Langenberg (Rheinl.). 36 470

Gestorben:

- Drunen, Walter van*, Dr.-Ing., Essen-Bredene. * 17. 10. 1904. † 3. 2. 1940.
Hoffmann, Carl, Oberingenieur, Magdeburg-Sudenburg. * 30. 1. 1877, † 15. 1. 1940.

Neue Mitglieder.

A. Ordentliche Mitglieder:

- Böhncke, Gustav*, Dipl.-Ing., Betriebsingenieur, Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H., Völklingen (Saar), z. Zt. Wetzlar, Formerstr. 25. 40 071
Groß, Robert, Dipl.-Ing., Betriebsassistent, Deutsche Edelstahlwerke A.-G., Krefeld; Wohnung: Lindenstr. 137. 40 072
Kimla, Eugen, Dipl.-Ing., Betriebsingenieur, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Mähr. Ostrau-Witkowitz; Wohnung: Mähr. Ostrau-Zabrzech, Rostislavgasse 21. 40 073
Kokott, Erich, Abteilungsleiter, Mitteldeutsche Stahl- u. Walzwerke Friedrich Flick K.-G., Hennigsdorf (Osthavelland); Wohnung: Marwitzer Str. 62. 40 074
Kolarik, Johann, Dipl.-Ing., Inhaber und Betriebsführer der Fa. Schöberl & Co., Karlsbad; Wohnung: Karlsbad-Donitz (Sudetenland), Ziegelhüttenstr. 40 075
Kopka, Gustav, Dr.-Ing., Direktor, Porzellanfabrik Viktoria A.-G., Alt-Rohlau (Sudetenland); Wohnung: Adolf-Hitler-Str. 241. 40 076
Pechhold, Engelbert, Dr.-Ing., leitender Psychotechniker, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Mähr. Ostrau-Witkowitz; Wohnung: Zimmergasse 4. 40 077
Richter, Leo, Dipl.-Ing., Betriebsassistent, A.-G. vorm. Skoda-Werke, Pilsen (Böhmen); Wohnung: Manesstr. 14. 40 078
Schneider, Eduard, Ingenieur, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Mähr. Ostrau-Witkowitz; Wohnung: Mähr. Ostrau 8, Vesinova 17. 40 079
Szell, Edmund, Dipl.-Ing., Betriebsleiter, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Mähr. Ostrau-Witkowitz; Wohnung: Hermann-Göring-Str. 70. 40 080
Thon, Willibald, Ingenieur, Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gewerkschaft, Neues Walzwerk, Mähr. Ostrau 10; Wohnung: Mähr. Ostrau 9, Zimmerstr. 4. 40 081
Tilze, Bruno, Dipl.-Ing., Betriebsleiter, Poldihütte A.-G., Kladno (Böhmen); Wohnung: Riegerstr. 1409. 40 082
Wanka, Hans, Dipl.-Ing., Betriebsleiter, Poldihütte A.-G., Kladno (Böhmen); Wohnung: Stechgasse 2. 40 083

B. Außerordentliche Mitglieder:

- Lechtenberg, Hans*, cand. rer. met., Essen, Schönebecker Str. 83. 40 084