

VII. Metallische Stoffe und Gase.

A. Gas-Metallösungen.

356. Daß manche metallische Stoffe gewisse Gase lösen können, ist eine lang bekannte Tatsache. Sie verursacht dem Metallurgen vielerlei Schwierigkeiten (Gasblasen in erstarrten metallischen Stoffen, Spratzen, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften usw.). Planmäßige Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung von Metallen und Gasen haben erst vor kurzer Zeit eine gewisse Aufklärung über die hier obwaltenden Gesetze gebracht. Hier sind in erster Linie die Arbeiten von Sieverts und seinen Mitarbeitern (*L*₅ 1 bis 5) zu nennen.

Die Aufnahme von Gasen durch flüssige metallische Stoffe kann ein reiner Lösungsvorgang sein. Befindet sich ein flüssiges Metall in einem Raume, der mit einem in dem Metall löslichen Gas gefüllt ist, das bei der Temperatur t unter dem Druck p steht, so wird ein Gleichgewicht angestrebt. Das flüssige Metall nimmt eine bestimmte Menge c von dem Gas auf, die durch die Oberfläche in das Innere des Metalls hineinwandert (diffundiert). Das System besteht aus zwei Stoffen, Metall und Gas ($n=2$) und aus zwei Phasen (Flüssigkeit und Gas, $r=2$). Mithin ist es vom Freiheitsgrad 2, da ja (26 bis 28)

$$f = n + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Bei Metallen, die nur sehr geringen Dampfdruck haben, kann die Zusammensetzung der Gasphase als unveränderlich gelten, solange das Metall nur mit einem einzigen Gase in Berührung steht. Als Veränderliche treten somit nur die Konzentration c des Gases im Metall, die Temperatur t und der Gasdruck p auf. Wählt man zwei von diesen Größen, so ist die dritte bestimmt. Wählt man also z. B. t und p , so gibt es nur eine Konzentration c des Gases im Metall, die dem Gleichgewichtszustand bei der gewählten Temperatur und dem gewählten Druck entspricht. Man nennt sie die Sättigungskonzentration für Temperatur t und Druck p . Ändert sich t oder p , oder ändern sich beide gleichzeitig, so ändert sich auch die Menge c des Gases, die das Metall gelöst enthalten kann. Dieses gibt sonach eine bestimmte Menge Gas ab, oder nimmt eine bestimmte Menge Gas auf, bis die der neuen Temperatur und dem neuen Druck entsprechende Sättigungskonzentration erreicht ist. Die Änderung geschieht durch Diffusion und vollzieht sich innerhalb einer bestimmten Zeit.

Ganz ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei der Lösung von Gasen in festen metallischen Stoffen, solange sie einphasig sind (reine Metalle oder einheitliche Mischkristalle).

In Abb. 430 ist die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur bei unverändertem Gasdruck $p=1$ at nach Sieverts für verschiedene Metalle gegeben. Als Abszissen sind die Temperaturen t eingezeichnet, als Ordinaten die

Gasmengen in Milligramm, die in n g des Metalls gelöst sind, und zwar beträgt n für die Löslichkeit des Wasserstoffs in den angegebenen Metallen 100, für die Löslichkeit des Sauerstoffs 1 und für die der schwefligen Säure 0,5 g. Die Konzentrationen c in Gewichtsprozenten sind aus diesen Zahlen leicht zu berechnen.

Die Abbildung lehrt, daß in der Mehrzahl der Fälle die Löslichkeit der Gase im flüssigen Metall mit der Temperatur wächst. Eine Ausnahme bildet das System Silber und Sauerstoff, da das Lösungsver-

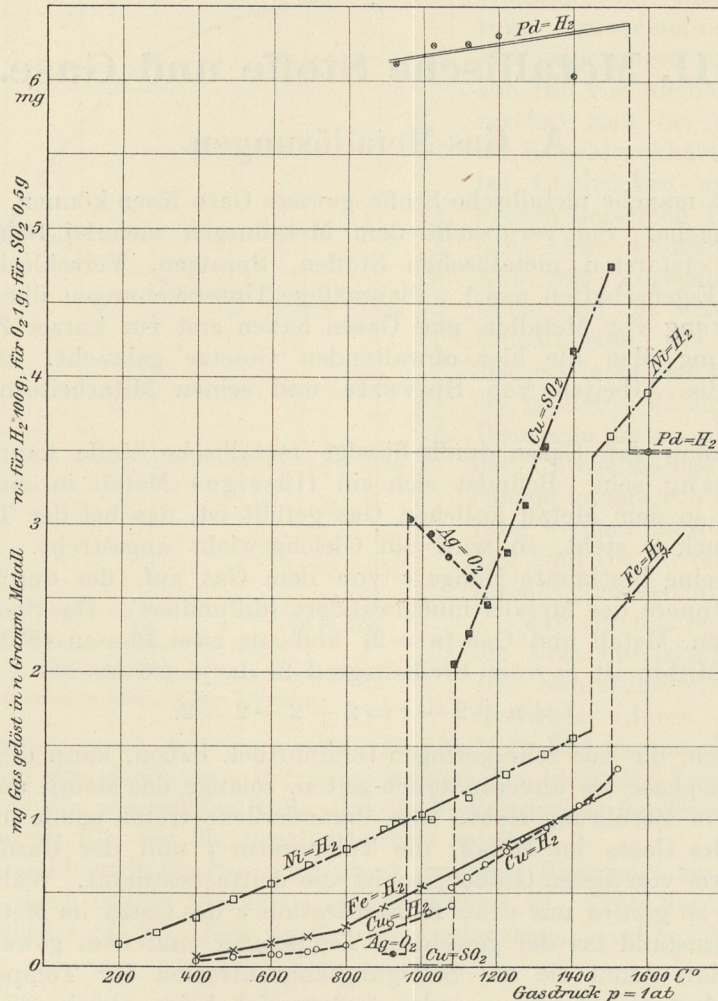


Abb. 430. Löslichkeit von Gasen in festen und flüssigen Metallen bei verschiedenen Temperaturen. (Nach Sieverts.)

mögen des flüssigen Silbers gegen Sauerstoff mit steigender Temperatur abnimmt.

Bei wässrigen Lösungen ist der letztere Fall, nämlich die Abnahme des Lösungsvermögens gegenüber Gasen mit steigender Temperatur, die Regel. Es besteht sonach bezüglich der Gaslöslichkeit zwischen den flüssigen und den wässrigen Lösungen in der Mehrzahl der Fälle ein Unterschied.

Die Löslichkeit des Gases im flüssigen Metall ist in der Regel größer als im festen Metall. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet

das Palladium, dessen Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff im festen Zustand größer ist als im flüssigen.

Die Folge der geringeren Löslichkeit der Gase im festen Metall ist, daß ein mit Gas gesättigtes flüssiges Metall bei der Erstarrung plötzlich so viel Gas abgibt, als dem Unterschied zwischen dem Sättigungsvermögen des flüssigen und dem des festen Metalls entspricht. Von den hierbei abgegebenen Gasmengen kann man sich aus folgender Übersicht eine Vorstellung machen.

1 kg des im flüssigen Zustand mit dem betreffenden Gas gesättigten Metalls gibt bei der Erstarrung ab:

Kupfer	14 ccm	Wasserstoff ¹⁾
Kupfer	1430	„ schweflige Säure ¹⁾
Eisen	130	„ Wasserstoff ¹⁾
Nickel	206	„ Wasserstoff ¹⁾
Silber	2080	„ Sauerstoff. ¹⁾

Die plötzliche Gasabgabe während des Erstarrens des Metalls kann so gewaltsam vor sich gehen, daß sie die teilweise erstarrte Oberfläche durchbricht, und Teilchen des noch flüssigen Metallrestes herausgeschleudert werden. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen. Sie tritt besonders auffällig beim Erstarren des sauerstoffhaltigen Silbers und des mit schwefliger Säure gesättigten Kupfers ein.

357. Nach Sieverts' Untersuchungen ergibt sich über die Löslichkeit der Gase verschiedenen Metallen gegenüber vorläufig folgendes: Stickstoff und Wasserstoff sind unlöslich in den festen und flüssigen Metallen Kadmium, Thallium, Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon, Aluminium, Silber, Gold. Stickstoff ist unlöslich in Kupfer, Nickel und Palladium, mit Aluminium bildet er oberhalb 800 C° Nitrid. Kohlendioxyd und Kohlenoxyd sind unlöslich in Kupfer. Kohlenoxyd reagiert bei hohen Temperaturen (über 1000 C°) mit Nickel und Eisen. Ob hierbei einfache Lösungen oder teilweise auch Verbindungen gebildet werden, steht noch nicht fest.

Erhitzt man pulveriges, aus Oxyden reduziertes Eisen in Stickstoff, so nimmt es bei 900 C° plötzlich von dem Gase auf. Die gelöste Menge ist von Temperatur t und Gasdruck p abhängig. Bei der Abkühlung wird das Gas ungefähr bei derselben Temperatur wieder abgegeben, bei der es vorher aufgenommen wurde. Es scheint also, als ob hier ein reiner Lösungsvorgang vorliegt, und daß die bei Temperaturen oberhalb 900 C° beständige γ -Form des Eisens Stickstoff zu lösen vermag. Bei Eisendraht und Elektrolyteisen wurde die gleiche Erscheinung nicht beobachtet. Beide Eisensorten nahmen oberhalb 900 C° langsam Stickstoff auf, ohne ihn beim Erhitzen in der Gasleere wieder abzugeben. Hier scheint sonach Nitridbildung (Verbindung zwischen Eisen und Stickstoff) vorzuliegen.

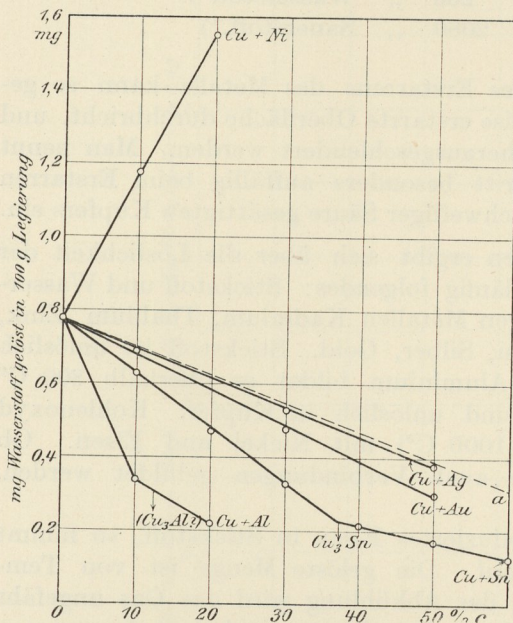
Da die Auflösung eines Gases in einem Metall (fest oder flüssig) nur dadurch möglich ist, daß das Gas an der Berührungsfläche zwischen Gas und Metall in letzteres eintritt und in ihm so lange weiter wandert, bis der Gehalt an Gas an allen Stellen der Metallmasse gleich geworden, also Lösungsgleichgewicht eingetreten ist, so folgt, daß ein in einem metallischen Stoff lösliches Gas durch diesen Stoff durchwandern (diffundieren) kann.

Bereits St. Claire Deville und Troost (L_5 6, 1863 bis 1864) und Graham (1866) haben nachgewiesen, daß Wasserstoff durch erhitztes Eisen, Palladium und Platin hindurchdringt. Die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff oberhalb 77 C° ist von Troost ermittelt worden (L_5 7).

¹⁾ Bezogen auf 0 C° und 760 mm Barometerstand.

In allen Fällen hat sich bisher bestätigt, daß Löslichkeit und Diffusion parallel gehen. Vorläufig scheint dies nach Sieverts nur für Platin und Wasserstoff nicht feststellbar. Platin läßt nach Richardson, Nicol und Parnell (L_5 8) den Wasserstoff bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen diffundieren. Sieverts konnte aber kein merkliches Lösungsvermögen des Platins gegen Wasserstoff bei diesen niedrigen Wärmegraden ermitteln. Dieser Widerspruch ist noch aufzuklären.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in Metallen nimmt mit steigender Temperatur zu. Von dieser Geschwindigkeit hängt die Schnelligkeit ab, mit der sich das Lösungsgleichgewicht zwischen Gas und Metall einstellt. Bei hohen Temperaturen geschieht dies rascher als bei niederen. Bei hohen Temperaturen dringt z. B. Wasserstoff in Palladium und Nickel so schnell ein, wie in einen gasleeren Raum. Das Gleichgewicht wird fast augenblicklich erreicht (Sieverts).



--- a Vergleichslinie berechnet unter der Voraussetzung, daß der Zusatz des zweiten Metalls zum Kupfer dessen Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff nicht beeinflusst.

— Durch den Versuch ermitteltes Lösungsvermögen.

Temperatur 1225 C°; Gasdruck 1 at.

Abb. 431. Löslichkeit des Wasserstoffs in flüssigen Kupferlegierungen.

(Nach Sieverts und Krumbhaar.)

358. Tritt zu einem Metall ein anderer Stoff unter Bildung einer Legierung hinzu, so wird sein Lösungsvermögen gegenüber Gasen verändert. Abb. 431 (nach Sieverts und Krumbhaar) zeigt z. B. die Veränderung des Lösungsvermögens des Kupfers gegen Wasserstoff durch Hinzutritt eines der Stoffe Aluminium, Zinn, Gold, Silber, Nickel. Der Gehalt c der Kupferlegierung an diesem zweiten Metall in Prozenten ist als Abszisse angegeben. Als Ordinaten sind diejenigen Mengen Wasserstoff in Milligramm verzeichnet, die von 100 g der Legierung bei 1225 C° und einem Gasdruck des Wasserstoffs von $p=1$ at bis zur Sättigung aufgelöst werden.

Die gestrichelte Linie a gibt das berechnete Lösungsvermögen der Legierung unter der Voraussetzung, daß nur das in ihr enthaltene Kupfer Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff zeigt, und dieses Lösungsvermögen durch die Gegenwart des zweiten Stoffes nicht beeinflusst wird. Lösen sonach 100 g Kupfer bei $t=1225$ C° und $p=1$ at 0,781 mg Wasserstoff auf, so würden sich die

Ordinaten der Punkte der Linie a berechnen nach der Formel

$$\frac{(100 - c) 0,781}{100}$$

Die stark ausgezogenen Linien geben das durch den Versuch ermittelte Wasserstofflösungsvermögen der verschiedenen Legierungen an. Nur die Linie der Legierungen Kupfer-Silber fällt nahezu mit Linie a zusammen, so daß also für diese Legierungen die oben gemachte Voraussetzung nahezu zutrifft. In allen anderen Fällen treten starke Abweichungen von dieser Voraussetzung auf. Liegen die ausgezogenen Linien unterhalb der gestrichelten Linie a , so wird das Lösungsvermögen des Kupfers durch den Zutritt des zweiten Metalls vermindert. Dies gilt für die Legierungen des Kupfers mit Gold und insbesondere für die mit Zinn

und Aluminium. Liegen die Linien oberhalb *a*, wie z. B. bei den Legierungen des Kupfers mit Nickel, so wird das Lösungsvermögen des Kupfers durch den Zusatz des zweiten Metalls erhöht.

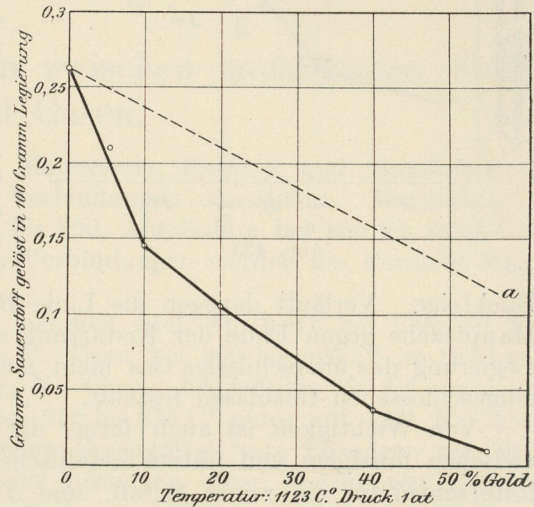
Die Schaulinien für die Löslichkeit in Abb. 431 sind angenähert Gerade. Bei den Legierungen des Kupfers mit Zinn ist dagegen die Schaulinie aus zwei Geraden gebildet, deren Schnittpunkt der Abszisse 38,5% Zinn, also der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Das Bestehen dieser Verbindung nach der Erstarrung ist durch den Verlauf des *c, t*-Bildes der Kupfer-Zinn-Legierungen bewiesen (II B). Auch bei den Legierungen zwischen Kupfer und Aluminium scheint bei einem der Verbindung Cu_3Al (?) entsprechenden Gehalt an Aluminium ein Knick in der Schaulinie der Gaslöslichkeit zu liegen.

Von den untersuchten Legierungen bilden die des Kupfers mit Nickel einheitliche Mischkristalle nach der Erstarrungsart $Aa1\alpha$, die des Kupfers mit dem Gold ebenfalls einheitliche Mischkristalle von der Art $Aa1\gamma$ (34 bis 89). Die Legierungen Kupfer und Zinn sowie Kupfer und Aluminium ergeben bei der Erstarrung verwickeltere Verhältnisse, wie sie in II B dargelegt werden.

In Abb. 432 ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber-Gold-Legierungen angegeben (nach Krumbhaar). Als Abszissen sind die Gehalte der Legierungen an Gold in Gewichtsprozenten, als Ordinaten die von 100 g der Legierung gelöste Menge Sauerstoff in Gramm verzeichnet. Die Linie *a* gibt wieder die berechnete Löslichkeit unter der Voraussetzung, daß nur das Silber Sauerstoff zu lösen imstande ist, und daß sein Lösungsvermögen durch den Zutritt des Goldes nicht verändert wird. Wie die durch den Versuch ermittelte ausgezogene Linie zeigt, trifft diese Voraussetzung nicht zu. Das Lösungsvermögen wird durch den Goldzusatz stark herabgedrückt. Die Legierungen von Silber mit Gold geben einheitliche Mischkristalle nach $Aa1\alpha$.

Wahrscheinlich werden die das Lösungsvermögen von Legierungen Gasen gegenüber darstellenden Kurven (ähnlich denen in Abb. 431 und 432) in Zukunft herangezogen werden, um Aufschlüsse über die Frage zu erlangen, ob in den flüssigen Metallegierungen bereits gewisse Gruppierung der Moleküle vorliegt, ob z. B. die in den erstarrten Kupfer-Zinn-Legierungen nachgewiesene Verbindung Cu_3Sn bereits in der flüssigen Legierung vorgebildet ist, etwa so, daß sowohl Moleküle von Kupfer, wie auch von Zinn neben nicht zerspaltenen Molekülen Cu_3Sn in der flüssigen Legierung in bestimmten Gleichgewichtsverhältnissen auftreten (Inneres Gleichgewicht 286). Die Schaulinie für die Gaslöslichkeit in Kupfer-Zinn-Legierungen in Abb. 431 deutet darauf hin (vgl. Abegg, *L*, 9).

Von besonderer technischer Wichtigkeit würde nun die Frage sein: wie beeinflussen Legierungszusätze zu Metallen den Unterschied zwischen dem Gaslösungsvermögen der erstarrten und flüssigen Legierung, und wie ändert sich dieses Lösungsvermögen innerhalb des Erstarrungsbereiches der Legierung? Hierüber liegen leider keine unmittelbaren Beobachtungen vor.



----- *a*) Vergleichslinie berechnet unter der Voraussetzung, daß der Goldzusatz keine Änderung des Lösungsvermögens des Silbers bewirkt.
 ———— Durch den Versuch ermitteltes Lösungsvermögen.

Abb. 432. Löslichkeit von Sauerstoff in Silber-Gold-Legierungen.
 (Nach Krumbhaar.)

Die Linie AB der Abb. 433 stelle das Gaslösungsvermögen der erstarrten Legierung, die Linie CD das der flüssigen Legierung dar. Da der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand bei den Legierungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle innerhalb eines größeren oder kleineren Temperaturbereiches Δt vor sich geht, so wird das Gaslösungsvermögen innerhalb dieses Erstarrungsbereiches nach irgendeiner Linie BC geändert werden. Die gesamte Verminderung der Gaslöslichkeit innerhalb des Bereiches Δt sei $\Delta m''$. Die Linie BC kann verschiedene Gestalt annehmen; sie kann z. B. nach 1, 2 oder 3 verlaufen.

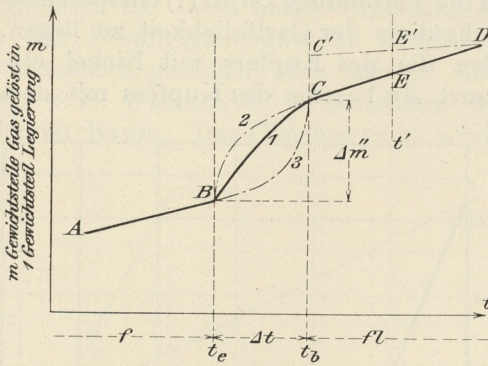


Abb. 433.

Je nach dem Verlauf ist die technologische Wirkung verschieden. Beim Verlauf nach 3 wird die Hauptmenge des Gases gleich zu Beginn der Erstarrung frei. Ist zu dieser Zeit die teilweise feste, teilweise flüssige Legierung noch genügend flüssig, so ist es möglich, daß ein großer Teil des freigewordenen Gases entweicht, und die zurückbleibende Legierung beim Festwerden nur wenig Gas in Form von Gasblasen eingeschlossen hält, die in der dicker werdenden Masse nicht mehr aufsteigen und entweichen konnten, etwa wie die Gasblasen in einem gehenden

Backteige. Verläuft dagegen die Linie BC nach 2, so findet die Gasabgabe zur Hauptsache gegen Ende der Erstarrung statt, wo damit zu rechnen ist, daß die Legierung das überschüssige Gas nicht mehr abstoßen kann, sondern in Form von eingeschlossenen Gasblasen festhält.

Von Wichtigkeit ist auch ferner der Unterschied Δm des Lösungsvermögens zwischen flüssigem und festem metallischen Stoff. Ist z. B. $\Delta m'$ der Löslichkeitsunterschied für ein reines Metall, und $\Delta m''$ der Unterschied nach Zusatz eines zweiten Legierungsbestandteiles zu diesem Metall, so wird es darauf ankommen, ob $\Delta m''$ größer oder kleiner als $\Delta m'$ ist. Im ersteren Falle wird in der Legierung der Abfall des Lösungsvermögens größer als bei dem reinen Metall, und die Gefahr der Bildung von Gasblasen ist unter sonst gleichen Umständen bei der Legierung größer als beim Metall. Das Entgegengesetzte kann eintreten, wenn der Abfall des Löslichkeitsvermögens $\Delta m'$ durch den Legierungszusatz heruntergedrückt wird, sei es, daß die Löslichkeit des Gases in der flüssigen Legierung in der Nähe des Beginns der Erstarrung vermindert, sei es, daß das Lösungsvermögen des festen Metalls gegenüber dem Gase am Ende der Erstarrung (zu Beginn des Schmelzens) erhöht wird.

Noch günstiger läge der Fall, wenn durch den Legierungszusatz das Lösungsvermögen der festen Legierung gegenüber dem Gas größer als dasjenige der flüssigen Legierung, $\Delta m''$ also negativ würde. Dann könnte beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand überhaupt keine Gasabgabe und somit auch keine Bildung von Gasblasen eintreten. Es wäre z. B. möglich, daß der Zusatz geringer Mengen Silizium zum Stahlguß eine solche Rolle spielt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß er die Bildung von Gasblasen im Guß verhindert, den Stahl „beruhigt“. Es gibt jedoch noch andere Erklärungsmöglichkeiten, und es müßte durch planmäßige Versuche festgestellt werden, welcher der Vorzug zukommt.

359. Sieverts fand, daß die vom Metall gelöste Gasmenge bei unveränderter Temperatur sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Gasdruck p proportional ist. Es ist also

$$m = \sqrt{p} \cdot \text{Konst.}$$

Sieverts hat die Gültigkeit dieser Beziehung für folgende Systeme nachgewiesen:

Wasserstoff und Palladium fest¹⁾ (oberhalb 140 C°), Nickel fest und flüssig,

Kupfer flüssig, Kupferlegierungen flüssig;

Sauerstoff und Silber flüssig, Gold-Silber-Legierungen flüssig;

Stickstoff und γ -Eisen fest;

schweflige Säure und Kupfer flüssig.

Die gefundene Beziehung ist besonders auffällig, weil bei Lösungen von Gasen in flüssigen wässrigen und organischen Lösungsmitteln die gelöste Gasmenge dem Druck p , nicht der Quadratwurzel \sqrt{p} , proportional ist (Henrys Gesetz, L_5 11). Die flüssigen und festen metallischen Stoffe nehmen also in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein.

B. Chemische Verbindungen zwischen metallischen Stoffen und Gasen.

360. Manche Metalle, wie z. B. Magnesium, Kalzium und Aluminium, vermögen mit dem Stickstoff chemische Verbindungen einzugehen. Magnesium und Kalzium beginnen Stickstoff bei 700 bis 800, Aluminium bei 800 bis 825 C° aufzunehmen (Shukoff, L_5 12, 13). Den Verbindungen werden die Formeln Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , AlN zugeschrieben.

Auch Mangan, Chrom und Titan nehmen nach Shukoff bei höheren Temperaturen Stickstoff auf. So ergab z. B. Titan bei 900 bis 925 C° im Stickstoffstrom erhitzt ein Erzeugnis mit 21% N, Chrom bei 800 bis 820 C° ein solches mit 8% N, und schließlich Mangan bei 850 bis 875 C° eines mit 12% N. Es ist noch eine offene Frage, ob die erhaltenen Erzeugnisse feste Lösungen von Stickstoff in den betreffenden Metallen oder Lösungen einer bestimmten Stickstoffverbindung im Überschuß der Metalle sind.

Bemerkenswert ist, daß das erhaltene Stickstoff-Mangan fast ebenso starken Magnetismus zeigt wie Eisen, und daß auch die Enderzeugnisse der Behandlung des Chroms und Titans mit Stickstoff magnetisch waren (Wedekind und Veit, L_5 14; Shukoff).

Durch Erhitzen von Eisen in Ammoniakgas erhält man ein hochstickstoffhaltiges Erzeugnis. Die günstigste Temperatur zu seiner Bildung ist 450 bis 475 C° (White und Kirschbraun, L_5 15). Das erhaltene Erzeugnis, das bis zu 10% N enthielt, änderte beim Behandeln mit Säuren, von denen es angegriffen wurde, seine prozentische Zusammensetzung nicht, so daß also kein mechanisches Gemenge vorliegen kann. Nach Stahlschmidt (L_5 16) erhält man durch mäßiges Erhitzen von $FeCl_2$ im Ammoniakstrom ebenfalls ein Eisen mit 11% N, das sehr hart sein soll (L_5 16 bis 19).

In fast allen technischen Eisensorten findet sich Stickstoff (L_5 20 bis 23), wobei offen bleiben muß, ob er nur gelöst ist als N oder mit dem Eisen und seinen Bestandteilen irgendwelche chemische Verbindungen eingeht.

361. Der Sauerstoff der Luft bildet mit vielen Metallen chemische Verbindungen, die teils im flüssigen Metall löslich, teils unlöslich sind. So nimmt z. B. das flüssige Kupfer aus der Luft begierig Sauerstoff unter Bildung von Cu_2O auf, das in dem flüssigen Kupfer aufgelöst wird. Bei der Erstarrung der Lösung trennt sich das Kupferoxydul vollständig vom Kupfer. Die Erstarrung geschieht nach $Aa\ 2\gamma'$ (Heyn, L_2 4; vgl. 173, 284 und II B).

¹⁾ Unterhalb 140 C° abweichend, s. Hoitsema und Roozeboom, L_5 10.

Ein anderer Fall liegt beim Zinn vor. Auch dieses vermag sich mit Sauerstoff zu verbinden unter Bildung von SnO_2 (Zinnoxid, Zinnsäure). Dieses ist aber im flüssigen Metall nicht löslich (Heyn und Bauer, *L*₅, 24).

Von besonders unangenehmen Folgen ist die Sauerstoffaufnahme durch die Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronzen) begleitet. Sobald zu diesen Legierungen im flüssigen Zustand Sauerstoff treten kann, wird er lebhaft unter Bildung von festem SnO_2 aufgenommen, das mit dem flüssigen Rest der Legierung keine Lösung eingeht. Die Zinnsäure bleibt fest; sie bildet dünne Häutchen, die Teile der flüssigen Legierung umhüllen und sie dickflüssig machen (Heyn und Bauer, *L*₅, 24). S. auch 257 und 381.

Auch vom Eisen weiß man, daß es aus der Luft Sauerstoff unter Bildung oxydischer Verbindungen in sich aufnehmen kann. Man weiß auch, daß gewisse dieser Verbindungen die Schmiedbarkeit des Eisens bei Rotglut wesentlich beeinträchtigen, sogenannten „Rotbruch“ erzeugen. Man nimmt in der Regel an, daß der Sauerstoff im Eisen als Eisenoxydul FeO vorhanden ist. Diese Annahme ist nicht selbstverständlich; es könnten ebensogut Zwischenstufen zwischen FeO und Fe_2O_3 oder zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 sein. Das hängt ganz von der Zersetzungsspannung der betreffenden Verbindung bei der Temperatur des flüssigen Eisens ab. Im Schweiß Eisen findet man immer Schlackeneinschlüsse; sie bestehen in der Regel aus zwei Gefügebestandteilen, wie Tafelabb. 72, Taf. XIV, in 350facher Vergrößerung zeigt. Auch im Flußeisen finden sich oxydische Einschlüsse verschiedener Art, wie später erörtert werden soll. Es ist noch nicht sicher, ob die gebildeten oxydischen Verbindungen des Eisens im flüssigen Eisen löslich sind und mit diesem eine einheitliche Lösung bilden, oder ob sie in Form äußerst fein verteilter Tröpfchen mit dem flüssigen Eisen eine Emulsion bilden, ähnlich wie man sie erhält, wenn man Öl in Wasser aufschüttelt. Es gibt mancherlei Erscheinungen, die für die letztere Auffassung sprechen. Zwingende Beweise lassen sich aber vor der Hand nicht beibringen.

Es ist von äußerster technischer Bedeutung, über die Art der Sauerstoffbindung im Eisen Aufschluß zu haben. Trotzdem ist die Forschung nach dieser Richtung hin noch nicht weit gekommen. Ich möchte der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen auf die Möglichkeiten hinweisen, mit denen die spätere Forschung zu rechnen haben wird.

Wenn tatsächlich die oxydischen Verbindungen im Eisen ganz oder teilweise in Form von Emulsion im flüssigen Eisen vorhanden sind, so würden auch die Gesetze über die Entmischung von Emulsionen zur Anwendung kommen. Es gibt Emulsionen, die sich sehr lange halten, andere wieder, die schnell wieder in zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten zerfallen. Gewisse Zusätze beschleunigen die Entmischung der Emulsion, andere machen die Emulsion haltbarer. So wird z. B. eine Emulsion von Öl in Wasser durch geringe Zusätze von Seifen dauerhafter.

Zwischen den im Eisen in Emulsion befindlichen oxydischen Tröpfchen und den Stoffen in der Eisenlegierung könnten Reaktionen eintreten, z. B. Austausch des Eisens gegen Mangan, Übergang anderer Stoffe aus der Legierung in die oxydischen Tröpfchen (z. B. SiO_2 , P_2O_5 , S usw.). Durch diese Vorgänge könnte die Beständigkeit der Emulsion erhöht oder vermindert werden. Im letzteren Falle könnten sich die Tröpfchen zu größeren Tropfen sammeln und schließlich an die Oberfläche des Eisenbades steigen. Dadurch wäre die Möglichkeit gegeben, die Oxyde wieder auszuschcheiden. Über alle diese Fragen kann nur planmäßiges Studium in der Zukunft Aufklärung schaffen.

C. Gaseinschlüsse in gegossenen metallischen Stoffen.

362. Bekannt sind die Schwierigkeiten, die sich in vielen Fällen einstellen, wenn es gilt, blasenfreie Güsse zu erzielen. So scheidet z. B. das Kupfer aus der Reihe der zu Formgüssen verwendbaren Stoffe allein deswegen aus, weil es fast unmöglich ist, aus reinem Kupfer, ohne Zusatz fremder Stoffe, blasenfreie Gußstücke zu erzielen.

Es mögen zunächst einmal die Vorgänge betrachtet werden, die sich beim Erstarren von flüssigen Kohlenstoff-Eisen-Legierungen in eisernen Blockformen abspielen. Zugrunde gelegt werde die durch die Schaulinie in Abb. 430 gegebene Abhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit in Eisen von der Temperatur. Bei der Gießtemperatur ist die Löslichkeit gegenüber Wasserstoff hoch, sie wird durch die Abkühlung des gegossenen Metalls in der Form immer geringer. Der Überschuß des Wasserstoffs wird in Gestalt von Gasblasen aus dem flüssigen Metall entweichen. Solange die Eisenmasse allenthalben in der Form noch flüssig ist, kann dies ungehindert geschehen. Bei der Erstarrung sucht der Gasüberschuß Δm , der dem Unterschied im Lösungsvermögen der flüssigen und der festen Legierung dem Gas gegenüber entspricht, zu entweichen. Würde die ganze Eisenmasse zu gleicher Zeit in allen Teilen der Gußform erstarren, so würde sich dem Entweichen des Gasüberschusses Δm der Widerstand des erstarrten Eisens entgegenstellen. Die Folge davon ist Steigerung des Gasdruckes p . Mit der Drucksteigerung wächst aber die Löslichkeit des Gases im erstarrten Metall, und wenn der Druck hoch genug steigt, so vermag das feste Metall den Gasüberschuß Δm gelöst zu halten.

Bei der Erstarrungstemperatur und bei Atmosphärendruck können 100 g festes Eisen 1,2 mg, 100 g flüssiges Eisen 2,37 mg Wasserstoff in Lösung halten. Sollen auch die 2,37 mg Wasserstoff in der erstarrten Legierung gelöst bleiben, so muß der Druck nach Maßgabe der folgenden Gleichung wachsen:

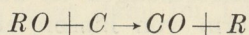
$$1,2 : 2,37 = \sqrt{1} : \sqrt{p},$$

woraus sich $p = 3,9$ at ergibt (359).

Vermag also das soeben erstarrte Eisen an allen Stellen seiner Masse dem Gasdruck von etwa 4 at Widerstand zu leisten, so werden sich bei der Erstarrung keine Gasblasen bilden können, der überschüssige Wasserstoff bleibt in dem festen Eisen gelöst. Auch bei weiterer Abkühlung kann sich das Gas nicht in Blasenform abscheiden. Der Block würde blasenfrei oder nahezu blasenfrei ausfallen.

Leider liegen bei einigermaßen großen Blöcken die Verhältnisse praktisch wesentlich anders, weil die Bedingung, daß das flüssige Eisen in allen Teilen seiner Masse gleichzeitig erstarrt, unmöglich eingehalten werden kann. Die Erstarrung beginnt an den Stellen, wo die Wärme unmittelbar abgeleitet wird, also an den Wänden der eisernen Gußform (Kokille), und setzt sich von diesen aus allmählich nach innen fort. Der Block erhält rasch eine erstarrte Kruste und man kann die Blockform von dem Blocke bereits zu einer Zeit abheben, wo der innere Kern des Blocks noch flüssig ist.

363. Für die Bildung von Gasblasen in erstarrten metallischen Stoffen gibt es noch andere Quellen, als die Löslichkeit des Metalls gegenüber Gasen. Als Endergebnis der oxydierenden (frischenden) Wirkung in den Vorrichtungen zur Erzeugung schmiedbaren Eisens (Martinofen, Bessemer- oder Thomasbirne) bilden sich in dem flüssigen Metall flüssige oxydische Stoffe. Bei der auf das Frischen folgenden Desoxydation und Kohlungsperiode werden mangan- und kohlenstoffhaltige Zusätze zum flüssigen Eisenbad gegeben, wobei sich zwischen dem Sauerstoff der oxydischen Stoffe und dem vom Eisenbade aufgenommenen Kohlenstoff die Reaktion



abspielt. Hierin bedeutet R irgendein an Sauerstoff gebundenes Metall, z. B. Eisen, Mangan oder beide zugleich. Dieser mit Kohlenoxydentwicklung verknüpfte Vorgang geht anfangs rasch, später bei wachsender Verdünnung des Sauerstoffgehaltes des Bades immer langsamer vor sich (Ledebur, L_1 25). Die Kohlenoxydentwicklung kann sich unter Umständen bis in die Gußform und bis in die Erstarrungsperiode des Metalls in der Blockform fortsetzen. War die Desoxydation des Metalls im Ofen ungenügend, so kann die Reaktion in der Blockform so heftig werden, daß das Metall wegen der starken Kohlenoxydentwicklung aufschäumt und wie ein Teig in die Höhe geht.

Es ist nun wohl anzunehmen, daß ähnlich wie die Gaslösungen in Wasser auch die Gaslösungen in flüssigen Metallen bei der Abkühlung nicht augenblicklich den Gasüberschuß abgeben, der über das der jeweiligen Temperatur entsprechende Lösungsvermögen hinausgeht, sondern daß sie diesen Überschuß als übersättigte Lösungen festhalten. (Unterkühlung 130 usw.) Die Unterkühlung wird dann leicht durch Eindringen fester Körper, durch Bewegung der Flüssigkeit usw. aufgehoben, so daß die mit Gas übersättigte Flüssigkeit, die anfangs ruhig war, plötzlich aufschäumt. Es sei nur an das Verhalten von kohlenensäurehaltigem Wasser erinnert, das beim Stehen in einen scheinbaren Gleichgewichtszustand übergeht, beim Rühren aber plötzlich wieder Gasentwicklung zeigt. Die Gasentwicklung ist dann an den Gefäßwänden oder an eingetauchten festen Körpern meist besonders lebhaft.

Danach ist zu erwarten, daß sich bei der Abkühlung des flüssigen Metalls die gelöste Gasmenge nicht ohne weiteres nach der dem stabilen Gleichgewicht entsprechenden Linie DC der Abb. 433 ändert, die die Gaslöslichkeit im flüssigen Metall bei verschiedenen Temperaturen angibt. Es werden sich vielmehr metastabile Gleichgewichte, z. B. nach der Linie DC' , einstellen. Wenn aber durch irgendeinen äußeren Anstoß (Bewegung, Entwicklung eines anderen Gases) bei irgendeiner Temperatur t' die Unterkühlung aufgehoben wird, so scheidet sich der Gasüberschuß EE' plötzlich aus dem flüssigen Bade unter lebhafter Gasentwicklung aus. Ein solcher Anstoß kann in einem ungenügend desoxydierten flüssigen Eisen durch Wiederaufleben der mit der Reaktion $RO + C = CO + R$ verbundenen Kohlenoxydentwicklung infolge der lebhaften Bewegung beim Gießen und bei der Berührung mit den Wänden der Blockform gegeben werden.

Ebensogut kann aber die Sachlage auch umgekehrt sein. Die Kohlenoxydbildung infolge fortgesetzter Desoxydation kann nahezu zu einem Stillstand kommen, wenn wegen Mangel an Bewegung des flüssigen Bades die RO -Teilchen den Kohlenstoff in ihrer Umgebung aufgezehrt haben. Tritt nun infolge der Temperaturabnahme Wasserstoffentwicklung und damit Bewegung in der flüssigen Masse ein, so können die Kügelchen von RO wieder mit kohlenstoffhaltigen Stellen der Flüssigkeit in Berührung treten, so daß aufs neue Kohlenoxydentwicklung ausgelöst wird. Vielleicht erklärt sich auf diese Weise, daß kurz nach dem Gießen das Metall in der Blockform zunächst ruhig steht und Steigen (Aufschäumen) des Eisens erst nach einiger Zeit, dann aber meist sehr plötzlich einsetzt.

Inwieweit Eisen gegenüber Kohlenoxyd Lösungsvermögen besitzt, ist noch nicht festgestellt. Bestünde Löslichkeit des Kohlenoxyds im Eisen, so würde auch noch dieses Gas eine ähnliche Rolle spielen können wie der Wasserstoff.

Man tappt hier überall noch im Dunkeln. Trotz aller der zahlreichen Erfahrungen, die die Praxis im Einzelfall aufgehäuft hat, fehlt es an einem wissenschaftlichen Band, das alle die Einzelercheinungen in unzweideutiger Weise umfaßt und vorausbestimmen läßt.

Nach den obigen Auseinandersetzungen ist zu erwarten, daß das in den erstarrten Eisenlegierungen in Form von Blasen eingeschlossene Gas vorwiegend

aus Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht. Gelegenheit zur Sättigung des flüssigen Metalls mit Wasserstoff ist in den metallurgischen Öfen stets gegeben, da ja der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf von dem flüssigen Eisen in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Der letztere bildet Oxyde, die in die Schlacke gehen oder im Eisenbad verbleiben. Der Wasserstoff wird vom Eisen aufgelöst.

Die Versuche haben die Erwartung bestätigt. Nach Müller (*L₅ 25*) bestehen die Gasgemische im erstarrten Stahl vorwiegend aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd. Er gewann das Gas dadurch, daß er die Stahlproben unter Wasser anbohrte, die durch das Zerspanen entweichenden Gase auffing und untersuchte. Der Wasserstoffgehalt war bei schmiedbaren Eisenlegierungen etwa 55 bis 92, der Stickstoffgehalt 45 bis 6, der Kohlenoxydgehalt 0 bis 2 Raumprocente. Durch Erhitzen bei 1100 C° in der Luftleere fand Boudouard (*L₅ 26*) bei verschiedenen Handeisenarten durchschnittlich etwa 40 Raumprocente Wasserstoff, 20 Raumprocente Kohlenoxyd und als Rest Stickstoff neben geringen Mengen Kohlendioxyd. Hierbei ist es aber möglich, daß sich die Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase durch Einwirkung der eingeschlossenen oxydischen Verbindungen auf den Kohlenstoff des Eisens unter Bildung von Kohlenoxyd verändert hat. Die Gasausbeute aus den verschiedenen Eisensorten betrug etwa 6 ccm auf 1 ccm Eisen bei Verwendung von dünnen Drähten und Blechen und stieg bei Verwendung feiner Feilspäne in einem Falle bis auf 16 ccm auf 1 ccm Eisen. (Vgl. auch *L₅ 27, 28.*)

364. Im Anschluß an den idealen Fall der Erstarrung in Abs. 362, wo vorausgesetzt wurde, daß die ganze Masse des Eisens in der Blockform zu gleicher Zeit erstarre, sollen nun die davon abweichenden praktischen Verhältnisse etwas näher besprochen werden.

a) Nach dem Guß gibt das flüssige Material die Wärme an die Wände der Blockform und an die Luft ab. Die Abkühlung geht am schnellsten längs der Wände der Form vor sich, infolgedessen wird dort auch am lebhaftesten Gas abgegeben. In dem Maße, wie die Erstarrung von der Formwand nach innen vorschreitet, kann der bei der Erstarrung freiwerdende Gasüberschuß nur nach der Blockmitte zu abgeschoben werden; die Gasblasen treten dort in das flüssige Metall über, werden von den aus diesem aufsteigenden Blasen mit nach oben genommen und entfernt. Die erstarrende Kruste dringt immer weiter nach innen vor und ebenso die Zone Z, in der die Gasausscheidung am lebhaftesten ist. Schließlich hat sich aber an der oberen Blockfläche (Kopf des Blocks) infolge fortschreitender Abkühlung eine Kruste gebildet, die den aufsteigenden Gasblasen Widerstand entgegengesetzt und sie am Austritt aus dem Block verhindert. Die Folge davon ist, daß der Gasdruck im Innern des Blocks steigt, und infolge des dadurch vergrößerten Gaslösungsvermögens die Gasentwicklung aus dem flüssigen Kern aufhört. Die in der augenblicklichen Zone Z bereits früher gebildeten Blasen werden durch den Gasdruck zwischen die senkrecht zu den Blockwänden nach innen wachsenden Kristallsäulen hineingepreßt und am Aufsteigen verhindert; es bleibt somit in dieser Zone Z ein Blasenkranz stehen. Weitere Gasentwicklung findet nicht statt, wenn die erstarrte Deckkruste des Blocks genügend Widerstand leistet, daß der Gasdruck im Blockinnern so hoch werden kann, daß auch das feste und abkühlende Metall die in ihm vorhandene Gasmenge noch gelöst zu halten vermag. Der Block zeigt dann im Längsschnitt das Aussehen wie in Abb. 434 (Wahlberg-Brinell, *L₄ 88*).

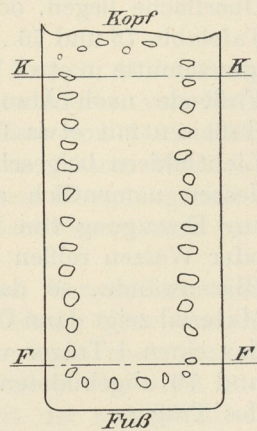


Abb. 434.

In den Tafelabb. 73 und 74, Taf. XV, ist je ein Viertel eines Querschnitts durch einen von mir untersuchten Thomasflußeisenblock in etwa $\frac{2}{3}$ facher Größe abgebildet. Tafelabb. 73 entspricht einem Schnitt *K* am Kopfende, Tafelabb. 74 einem Schnitt *F* am Fußende des Blocks (S. Abb. 434). Die Ätzung erfolgte mittels Kupferammoniumchlorid. Die ganz schwarzen Stellen sind Gasblasen, die dunklen Stellen sind phosphorreiche Seigerungen. Die äußere hellere Kruste (Rand) ist frei von größeren Gasblasen. Sie enthält nur senkrecht zu den Blockflächen verlaufende Ketten von Gasbläschen. Ebenso wie die Gasblasen durch die von außen her allmählich vordringende erstarrte Kruste nach der Blockmitte hin gedrängt werden, geschieht dies auch mit den bei niederen Temperaturen noch flüssigen Seigerungen, die sich an denselben Stellen anreichern wie die Gasblasen. Besonders lehrreich ist in Tafelabb. 73 die dunkle Grenzzone *g* zwischen Rand und dem seigerungsreichen Blockinneren (Kern), in der Gasblasen und Seigerungen besonders stark auftreten.

b) Ist die Gasentwicklung an den Wänden der Gußform sehr energisch (vielleicht infolge zu heißen Gießens oder aus anderen in den Eigenschaften der Legierung liegenden Gründen), so wird dadurch die flüssige Masse durcheinandergerrührt, so daß immer wieder frisches heißes Metall nach den Wänden der Form gelangt und so dort infolge der Abkühlung die Gasentwicklung ständig im Gange bleibt. Durch die rührende Wirkung der Gasentbindung wird die Bildung der äußeren erstarrten Kruste verzögert, weil die hohe Temperatur durch immer neu herantretendes heißes Metall aus dem Innern erhalten bleibt und die Temperatur des ganzen flüssigen Inhaltes der Form nahezu ausgeglichen wird. Infolgedessen wird sich, wenn einmal die Erstarrungszone erreicht ist, die Erstarrung sogleich über eine sehr dicke Oberflächenkruste erstrecken, und aus dieser können dann die während der Erstarrung abgegebenen Gasblasen nicht mehr nach dem noch flüssigen Inneren vorgetrieben werden, weil der Weg dahin zu lang ist. Sie bleiben deshalb in der erstarrten Kruste an der Stelle ihrer Entstehung, also längs der Formwände, eingeschlossen. Weitere Gasentwicklung wird dann dadurch gehindert, daß der Blockkopf inzwischen ebenfalls eine erstarrte Kruste gebildet hat, und so das im Innern befindliche Gas infolge des gesteigerten Druckes im erstarrten Metall in Lösung bleibt. Der Block zeigt dann Randblasen, die dicht unter der Oberfläche liegen, oder in diese ausmünden. Dies wird veranschaulicht durch die Tafelabb. 75 und 76., Taf. XVI. Sie entsprechen wiederum einem Viertel des Blockquerschnitts in etwa $\frac{2}{3}$ facher Größe, und zwar Tafelabb. 75 am Kopfende und 76 am Fußende nach Ätzung mit Kupferammoniumchlorid. Das Material ist Martinflußeisen mit etwa 0,4% Kohlenstoff. Die chemische Zusammensetzung ist den Lichtbildern beigeschrieben. Der Block ist zu heiß gegossen und zeigt infolgedessen namentlich am Kopfende starke Randblasenbildung. Er wird dadurch zur Erzeugung von Walz- oder Schmiedestücken unbrauchbar. Beim Schmieden oder Walzen reißen die Randblasen auf, Sauerstoff dringt ein und oxydiert die Blasenwände, so daß diese nicht zusammenschweißen können. Das gewalzte Material zeigt dann Überlappungen und Aufspaltungen, wie in Tafelabb. 77, Taf. XVI das einen I-Träger von 160 mm Höhe darstellt, der aus dem in den Tafelabb. 75 und 76 abgebildeten Block gewalzt ist. Tafelabb. 77 entspricht dem Kopfende des Trägers.

Die Tafelabb. 78 und 79, Taf. XVII, stellen in etwa $\frac{2}{3}$ facher Größe geätzte Querschnitte durch Kopf und Fuß eines Blockes dar, der 13 Minuten später aus derselben Pfanne mit demselben Martineisen gegossen wurde, wie der den Tafelabb. 75 und 76, Taf. XVI, entsprechende Block. Er ist mit der richtigen Gießtemperatur gegossen und deswegen namentlich in den Teilen nach dem Fuß zu blasenfrei. Nur im Kopfende sind noch einige Blasen vorhanden.

c) Setzt sich die Desoxydation und die damit verbundene Kohlenoxydentwicklung noch in der Blockform kräftig fort, so daß das Metall kocht und steigt, so wird infolge der lebhaften Bewegung auch der überschüssige Wasserstoff ständig mit ausgetrieben. Die kräftige Bewegung bedingt auch Ausgleich der Temperatur und verhindert das Ansetzen erstarrter Krusten am Blockkopf. Hat sich dort bereits eine dünne Kruste gebildet, so hält sie zwar eine Zeitlang dem Gasdruck stand; dieser wächst aber infolge der fortgesetzten Gasbildung beständig, bis schließlich die Kruste wieder zertrümmert und das flüssige Metall hindurchgedrückt wird. Wegen der plötzlichen Druckentlastung setzt dann die Gasentwicklung wieder besonders lebhaft ein. Diese Vorgänge setzen sich so lange fort, bis schließlich das Metall die Erstarrungstemperatur erreicht hat. Da wegen der beständigen Bewegung des Bades die Temperatur an allen Stellen des Metalls nahezu gleich ist, so wird auch der ganze Forminhalt sehr rasch von außen nach innen erstarren. Die noch in ihm im Aufsteigen begriffenen Gasblasen werden festgehalten und eingeschlossen. Der erstarrte Block zeigt dann in seiner ganzen Ausdehnung sowohl am Rand, wie im Kern, am Kopf wie am Fuß Gasblasen, wie die Waben in einem Bienenstock.

365. Welche von den drei Arten der Blasenbildung *a* bis *c* eintritt, hängt wesentlich von der chemischen Zusammensetzung der zu gießenden Eisenlegierung, in hohem Maße aber auch von der Größe des Blockes ab. Bei gleichem Material aus derselben Pfanne können sich die Verhältnisse mehr zugunsten der einen oder der andern Art der Blasenbildung verschieben, je nachdem der Block größer oder kleiner ist.

Man sucht durch Regelung der chemischen Zusammensetzung der Legierung Einfluß auf die Blasenbildung zu gewinnen. Man hat die Erfahrung gemacht, daß gewisse Zusätze zu den Eisenlegierungen, wie z. B. Mangan, Silizium und Aluminium, die Gasblasenbildung vermindern, also auf die Entstehung dichter Blöcke hinwirken. Nach Brinell (*L*₄ 88) ist die Wirkung des Siliziums nach dieser Richtung fünfmal und die des Aluminiums etwa 90 mal so stark als die des Mangans. Nach seinen Untersuchungen, die sich auf Eisen-Kohlenstoff-Legierungen der verschiedensten Zusammensetzung erstrecken, die im sauren Martinofen hergestellt wurden, gibt die Beziehung

$$D = \text{Mn} + 5,2 \text{ Si} + 90 \text{ Al}$$

den sogenannten „Blasendichtheitsgrad“ *D*. Darin bedeuten Mn, Si, Al den Prozentgehalt der Legierung an dem betr. Stoff. Unter den besonderen von Brinell untersuchten Verhältnissen gibt *D* = 2 blasenfreie Blockgüsse von 240 × 240 mm Querschnittskante in nahezu kalter eiserner Blockform von 50 mm Wandstärke mit warmer, aber nicht überwarmer Gießhitze und bei einem Phosphorgehalt von 0,024 bis 0,029%. Bei *D* = 1,16 entstehen Blöcke mit Randblasen nach b) und bei *D* = 0,28 Blöcke nach Art a).

Bei Blöcken, die zur Herstellung von Walzerzeugnissen Verwendung finden, sucht man ferner durch künstliche Beschleunigung der Bildung einer erstarrten Kruste am Blockkopf durch Auflegen einer eisernen Platte kurz nach dem Guß Einfluß auf die Art der Blasenbildung zu gewinnen. Dadurch wird dem Blockkopf die Wärme schneller entzogen, als wenn er nur mit der atmosphärischen Luft in Berührung stände. Die Kopfkruete wird dicker und vermag höheren Gasdrücken zu widerstehen, so daß schließlich der Rest des Gases infolge des gesteigerten Druckes im festen Metall gelöst bleibt. Wegen der Lunkerbildung darf von diesem Mittel nur mit Vorsicht Gebrauch gemacht werden (370).

Bei Formgüssen aus schmiedbarem Eisen (Stahlformguß), die in Formen aus feuerfester Masse gegossen werden, sind die Verhältnisse bei der Erstarrung

wesentlich andere, als bei den in eisernen Formen gegossenen Blöcken. Während bei letzteren zu heißes Gießen vermieden werden muß, ist beim Stahlformguß höhere Gießtemperatur namentlich dann notwendig, wenn verhältnismäßig dünnwandige Stücke von verwickelter Gestalt gegossen werden sollen. Würde hierbei zu kalt gegossen, so nähert sich das Metall infolge der starken Abkühlung an den Formwänden schnell der Erstarrungszone, wird dabei trägeflüssig und vermag die in ihm entstandenen Gase nicht mehr abzustößen. Der Guß wird dann blasig, wie in Tafelabb. 80, Taf. XVIII, das ein Bruchstück eines aus Stahl gegossenen Grubenwagenrades darstellt.

Beim Schmelzen von schmiedbarem Eisen im Tiegel zum Zweck der Herstellung von Tiegelstahl (zuweilen auch Gußstahl genannt) ist nicht zu vermeiden, daß Oxyde des Eisens im Tiegel entstehen, da die zum Einschmelzen verwendeten Stücke schmiedbaren Eisens mit Hammerschlag, teilweise auch mit Rost bedeckt sind, und sich ferner beim Einsetzen zwischen den einzelnen Stücken Luft befindet, deren Sauerstoff bei Steigerung der Temperatur vom Eisen zu oxydischen Verbindungen gebunden wird. Da die Beschickung des Tiegels außerdem einen bestimmten Kohlenstoffgehalt besitzt, so wird während und nach dem Einschmelzen die in Abs. 363 besprochene Reaktion zwischen den Oxyden RO und dem Kohlenstoff unter Kohlenoxydbildung eintreten. Gießt man nun den Tiegelinhalt bald nach dem Schmelzen zu einem Block, so ergibt sich starke Blasenbildung, wie in Tafelabb. 81, Taf. XVIII (Querschnitt und Bruch, Vergr. etwa $\frac{1}{2}$). Wird dagegen, wie es beim Tiegelschmelzen üblich ist, die geschmolzene Eisenlegierung im Tiegel längere Zeit bei hoher Temperatur erhalten („Abtöten“ des Stahls), so kann die Reaktion $RO + C = R + CO$ im Tiegel zu Ende kommen, und im gegossenen Block ist dann kein Grund mehr zur Kohlenoxydentwicklung vorhanden. Außerdem scheint aber auch durch die längere Einwirkung des kohlenstoffhaltigen Eisens im Tiegel auf die Tiegelwand Silizium in die Legierung übergeführt zu werden, das nach Abs. 365 der Blasenbildung entgegenwirkt. Das Ergebnis ist dann ein gesunder Block, wie in Tafelabb. 82, Taf. XVIII. Der Block ist aus der gleichen Beschickung wie der in Tafelabb. 81 gegossen, aber nach dem Abtöten.