

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:

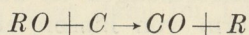
$$1,2 : 2,37 = \sqrt{1} : \sqrt{p},$$

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 kohlenstoffhaltigem 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*).

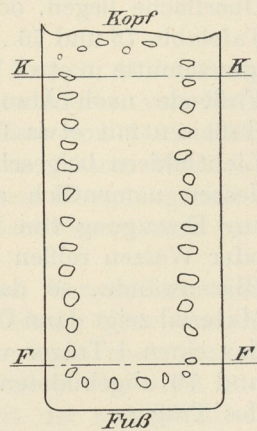


Abb. 434.

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 Gasentwicklung 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 (*L₄ 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.