

Tabelle IV.

*Säurebestimmungen in künstlichen Mischungen von Kalkseife, Natronseife, Paraffinöl
und Ölsäure.*

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Zur Lösung ver- wendet: Benzin- Alkohol (abs.)		Zu- gesetzte Menge 50 vol- proz. Alkohol	Alkoholkonz. in der unteren Schicht nach Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. 96 vol. proz. alkoh. Natron- lauge	Ver- brauch an $\frac{1}{10}$ -n. Lauge	Ölsäurezusatz			Abweichung der gefundenen Ölsäuremenge von der Theorie
		ccm	Mischungs- verhältnis				gefunden	theo- retisch		
1	0,285 g Ölsäure auf- gelöst in Paraffinöl ⁷⁾ zu 10 ccm und 2 g Kalkseife	50	9 : 1 + 30 Benzin	30	66	9,85	0,2836	2,58	2,59	0,01
2	2 g Kalkseife, 8 g Pa- raffinöl	50	9 : 1 + 30 Benzin	30	57	0	0	0	0	0
3	0,285 g Ölsäure auf- gelöst in Paraffinöl zu 10 ccm und 2 g Kalkseife	50	9 : 1 + 30 Benzin	30	66	10,19	0,2933	2,67	2,59	0,08
4	0,285 g Ölsäure auf- gelöst in Paraffinöl zu 10 ccm und 1,518 g trockener pulveriger Natronseife	100	7 : 3	30	78	10,2	0,2881	2,71	2,68	0,03

7) Spez. Gewicht 0,882 bei +15° C.

der in erheblichen Mengen vorhandenen unlöslichen, z. T. basischen Stoffe, bereits auf Zusatz von verd. Alkohol eine merkbare alkalische Reaktion der Benzolalkohollösung bei Gegenwart von Phenolphthalein erkennen läßt. Dadurch ist eine Abstumpfung eines Teiles der künstlich zu C hinzugefügten Säure möglich und die Auffindung eines Minderbetrages an zugesetzter Fettsäure, im vorliegenden Falle 0,22—0,28% gegenüber zugesetzten 2,78% erklärlich.

Um schließlich noch einen näheren Einblick in etwaige Fehler des Verfahrens zu gewinnen, wurden die in Tab. IV aufgeführten Bestimmungen freier Fettsäure an künstlichen Mischungen reiner Individuen, nämlich von reiner neutraler Kalkseife (hergestellt aus reiner neutraler Natronseife) Paraffinöl (neutral) und Ölsäure einerseits und neutraler Natronseife, Paraffinöl und Ölsäure andererseits vorgenommen.

Es zeigt sich, daß die gefundenen Werte mit der Theorie gut übereinstimmen. Hiernach empfiehlt sich, daß man für die Säurebestimmung in gewöhnlichen konsistenten Fetten 10 g Fett in 50 ccm eines Gemisches von 9 Vol. Benzin und 1 Vol. absol. Alkohol siedend am Rückflußkühler löst, die Lösung nötigenfalls heiß filtriert und mit wenig Benzinalkohol auswäscht. Das Filtrat wird im Scheidetrichter mit 30 ccm 50 Vol.-% Alkohol tüchtig geschüttelt und dann unter Zusatz von 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung bis zur Rotfärbung der unteren Schicht titriert.

Bei Kalypsofetten wendet man statt 50 ccm Benzinalkohol (9 : 1) 100 ccm Benzinalkohol (8 : 2) an und fügt nötigenfalls zur besseren Lösung noch 10 ccm Alkohol hinzu; im übrigen wird, wie oben beschrieben, weiter gearbeitet.

Bei Ausführung der Versuche sind wir von dem

Assistenten Herrn Dr. G. Meyerheim in dankenswerter Weise unterstützt worden.

[A. 128.]

Chemische und physikalische Reaktionen bei der Qualitätsstah- erzeugung, insbesondere im Elektrostahlöfen.

Vortrag, gehalten vor dem Rheinischen Bezirksverein
des Vereins deutscher Chemiker am 27. Mai 1911

von TH. GEILENKIRCHEN, Remscheid.

(Eingeg. 8./8. 1911.)

M. H.! Sie dürften alle darüber orientiert sein, daß die Kunst der Stahldarstellung, wie so viele andere Zweige der chemisch-metallurgischen Industrie aus reiner Empirie hervorgegangen sind. Die Indier, die mit ihren wunderbaren Damaszenerklingen noch die jetzigen Stahlerzeuger ins Erstaunen versetzt haben, die Erzeuger des Raffinierstahles und noch die Zeitgenossen unserer Großväter und Väter, die den Tiegelsstahl erfunden haben, sie alle wußten nichts von chemischen Formeln noch von sonstigen Deutungen chemischer und physikalischer Art, welche den entstehenden Stahlblock oder den Tiegelinhalt in ihrem Grundgefüge verändern. Nur ihr Auge war es, mit dem sie die Rohmaterialien und alle Veränderungen während ihres Werdeganges zum Fertigprodukt, wie auch schließlich dieses selbst zu werten wussten.

Dann kam die chemische Analyse. Sie gab uns wichtige Aufklärungen über die Gehalte des Stahles an fremden Körpern und ihre Einwirkung auf die Qualität; sie zeigte auch, daß die edelste Qualität, der Tiegelsstahl, sich von Handelsstahl

beliebiger Herkunft vornehmlich durch seine fast verschwindend geringen Gehalte an denjenigen Elementen unterschied, welche allgemein als Schädlinge erkannt waren, also Phosphor, Schwefel, Kupfer, Arsen. Da die anderen Stahlerzeugungsprozesse solch geringe Gehalte an Schädlingen nicht im entferntesten erzielen konnten, so lag zunächst die Annahme nahe, die Überlegenheit des Tiegelstahles in seiner chemischen Reinheit zu suchen. Der Tiegelstahlfabrikant selbst hat allerdings an diese einfache Lösung nie geglaubt, und das wohl mit Recht. Unsere englischen Zeitgenossen, die in Sheffield den Tiegelprozeß lange vor uns zu hoher Blüte gestaltet haben, haben für das, was den Stahl gut macht, das Wort „body“ erfunden; der body sollte ein gutem Stahl eigentümliches geheimnisvolles Etwas bezeichnen, das vielleicht schon im Rohmaterial vorhanden war und ihm bei zweckmäßiger Behandlung im Schmelzprozeß nicht genommen wird.

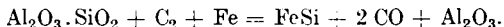
Wir modernen Hüttenleute, die wir gewohnt sind, uns bei der Herstellung und Beurteilung von Stahl aller chemischen, mechanischen, mikroskopischen und anderen Hilfsmittel zu bedienen, können uns natürlich mit einer solchen Erklärung nicht begnügen; sondern wir müssen, auch wenn wir die Berechtigung der alten body-Theorie in gewissem Sinne anerkennen wollen, dafür eine Erklärung in streng wissenschaftlich umschriebenen chemischen und physikalischen Reaktionen suchen, weil wir es in den in Betracht kommenden Hüttenprozessen mit gleichzeitig einwirkenden chemischen und physikalischen Vorgängen zu tun haben.

Solche eindeutige Lösungen der Grundfragen der Stahlerstellung und Prüfung haben wir heute noch nicht, und wenn ich Ihnen heute Aufschluß zu geben versuche über eine Anzahl von chemischen und physikalischen Reaktionen, die nur zum Teil als einwandfrei anerkannt sind, zum Teil aber rein hypothetischen Charakter haben, und weiterhin versuche, Beobachtungstatsachen mit diesen Reaktionen in Einklang zu bringen, so möchte ich damit nur einen Beitrag leisten zur Lösung einer Frage, an der die Stahlerzeuger und Verbraucher in gleichem Maße interessiert sind. Ich möchte aber auch von vornherein betonen, daß gerade der Elektrofen berufen erscheint, über manche Vorgänge bei der Stahlerzeugung Aufklärung zu geben, weil es in ihm allein möglich ist, die entsprechenden chemischen bzw. physikalischen Reaktionen ohne Beeinflussung durch irgendwelche andere störende Momente durchzuführen und, was noch wichtiger ist, zu regeln.

Jedenfalls ist in der Zeit, in der man alles Heil von der chemischen Analyse erwartete, viel gesündigt worden, und viele Trugschlüsse datieren nur aus dieser einseitigen Berücksichtigung der Analyse. Wenn ich sage „einseitig“, so will ich damit nicht nur hervorheben, daß die physikalische Beurteilung vollständig fehlte; sondern ich will auch sagen, daß die chemische Analyse nicht einmal genügt, um alle chemischen Vorgänge, welche während des Schmelzprozesses erfolgt sein können, aufzuklären. Die Analyse zeigt uns nur die Zusammensetzung des fertigen Metalles; wir können aus ihr, namentlich, wenn uns die Analyse des Rohmaterials bekannt ist, einen Rückschluß ziehen auf eine Anzahl Veränderungen, die während des Schmelz-

prozesses vor sich gegangen sind; wir können aber andererseits nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß nur diese Vorgänge erfolgt sind; vielmehr kann der Schmelzprozeß gleichzeitig von einer Anzahl Reaktionen durchsetzt werden, die sich in ihren Wirkungen in bezug auf die Analyse des Fertigmaterials gegenseitig aufheben, die man also durch die Analyse nicht nachweisen kann, die aber trotzdem einen merkbaren Einfluß auf die Qualität des Fertigerzeugnisses ausgeübt haben.

Ein vorzügliches Beispiel hierfür bietet der Tiegelstahlprozeß. Man kann im Tiegel den Einsatz ohne nicht beabsichtigte Veränderung seiner Zusammensetzung schmelzen und ausgaren; die chemische Analyse des Einsatzes und des Fertigproduktes würde also keinerlei Aufschluß über irgendwelche chemische Reaktionen während der Schmelzperiode geben, und doch vollzieht sich im Tiegel ständig eine chemische Umsetzung nicht nur zwischen den einzelnen Bestandteilen des Metallbades, sondern auch zwischen dem Tiegel selbst und dem flüssigen Einsatz, und diese Zwischenreaktionen üben einen ganz erheblichen Einfluß auf die Qualität des Produktes aus. Die Tiegel sind aus feuerfestem Ton hergestellt, dem als Magerungsmittel größere oder geringere Mengen Graphit zugesetzt sind. Die Tiegelmasse verhält sich bei einfacher Erhitzung vollkommen indifferent; wird aber der Tiegel mit Eisen gefüllt, so reduziert der Kohlenstoff in der Schmelzhitze des Eisens aus dem Ton Silicium nach der Formel:

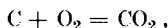


Dieses reduzierte Silicium tritt im status nascendi in das Eisen über und wirkt auf dieses in einer ganz anderen Weise ein, als es sonstwie dem Bade zugeschlagenes Ferrosilicium vermag.

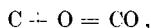
Zum größten Teile wird es von den im Stahleinsatz enthaltenen Oxyden aufgezehrt und zeigt sich daher nicht mehr in der Schlußanalyse; die Reaktion, welche eine charakteristische Eigentümlichkeit des Tiegelstahlprozesses darstellt, ist also nicht ohne weiteres zu erkennen. Auf die Art und Weise, wie das nascerende Silicium einwirkt, und ob in dieser Reaktion allein die Überlegenheit des Tiegelstahls begründet ist, darauf werde ich später zurückkommen; vorerst möchte ich Ihnen noch ein weiteres Beispiel für die Unzulänglichkeit der chemischen Analyse zur Erklärung der stattfindenden Zwischenreaktionen nennen, welches für unsere späteren Betrachtungen wichtig ist. Ich denke an den Hochofenprozeß. Dieser Prozeß ist bekanntlich ein Reduktionsprozeß, bei welchem das aufgebene Erz durch Kohlenstoff zu Metall reduziert und außerdem aus der Gangart der Erze mit den aufgegebenen Zuschlägen eine entsprechende Schlacke gebildet wird. So einfach stellt sich der Hochofenprozeß dar, wenn man Einsatz und Fertigerzeugnis, den eingeblasenen Wind und die abziehenden Gase analysiert und sich aus den tatsächlich erfolgten Umsetzungen den generellen Vorgang rekonstruiert. In Wirklichkeit verläuft aber der Reduktionsvorgang nicht so einfach, wie man ihn hier nach durch eine chemische Formel darstellen könnte; vielmehr vollziehen sich eine Anzahl Zwischenreaktionen, die für die Güte des Hochofenerzeugnisses nicht nur, sondern auch zum Teil für den aus dem

Roheisen erzeugten Stahl von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Ich möchte nur an das Verhalten des Kohlenstoffes erinnern. Die Analyse zeigt uns, daß der Kohlenstoff zum Teil vollständig zu Kohlensäure, zum Teil unvollständig zu Kohlenoxyd verbrannt wird, und daß schließlich eine geringe Menge sich mit dem entstehenden Eisen legiert.

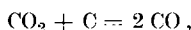
Die moderne Hüttenkunde lehrt uns aber, daß innerhalb des Hochofens die sämtlichen nachbenannten Reaktionen stattfinden können und auch stattfinden,



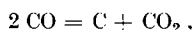
Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlensäure,



Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd,



Reduktion von Kohlensäure durch Kohlenstoff zu Kohlenoxyd,



Zerfall von Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure. In jedem Falle ist das Ergebnis ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen möchte ich nun übergehen zur Betrachtung der Konstitution des Erzeugnisses der Qualitätsstahlprozesse, von denen ich heute sprechen will, und als welche hauptsächlich Tiegel- und Elektroprozeß in Betracht kommen. Beide Prozesse liefern gleichwertigen Edlestahl; sie unterscheiden sich aber insofern, als im Tiegel ein gutes Material nur durch Umschmelzen von hochwertigem Einsatz erzeugt werden kann, während in einem guten Elektroofen die Beschaffenheit des Einsatzes für das Enderzeugnis keine Rolle spielt, wenn nur in einer dem Einsatz entsprechenden chemisch-metallurgischen Weise gearbeitet wird. Das Erzeugnis der beiden Prozesse, der Stahl, ist eine Legierung des Eisens mit Kohlenstoff, Silicium, Mangan oder anderen Elementen, die sich durch die chemische Analyse genau feststellen lassen. In den letzten Jahren hat die Chemie eine wertvolle Stütze erhalten in der Metallographie, und wir sind heute auf dem besten Wege, durch mikroskopische Untersuchung weiterhin festzustellen, in welcher Form die Elemente, über deren Anwesenheit uns die chemische Analyse Aufklärung gegeben hat, zugegen sind. Die wichtigste Tatsache, welche die mikroskopischen Untersuchungen des letzten Jahrzehntes einwandfrei festgestellt haben, ist die, daß der Kohlenstoff des Stahles niemals elementar, sondern immer als ein Eisencarbid von der Formel Fe_3C im Stahl zugegen ist, und daß ein Unterschied in dem Auftreten des Kohlenstoffes nur insofern vorhanden sein kann, als das Carbid entweder in der Grundmasse des Eisens gelöst ist oder sich ausgeschieden und zwischenmolekular abgelagert hat. Ähnlich gestalten sich auch die Verhältnisse in bezug auf die anderen Nebenbestandteile des Eisens. Mangan kann zum Teil sich direkt mit dem Eisen legieren; zum Teil tritt es aber auch an die Stelle des Eisens als analoges Mangancarbid, Mn_3C . Silicium ist wahrscheinlich zugegen in der Form von Eisensiliciden, $FeSi$ und $FeSi_2$. Phosphor bildet ein Eisenphosphid von der Zusammensetzung Fe_3P ; auch hier ist der Phosphor in zweierlei Form

nachgewiesen, die man als Phosphidphosphor und als Härtungsphosphor bezeichnet; die Annahme liegt nahe, daß es sich auch hier, ähnlich wie beim Carbid, einmal um in der Eisengrundmasse gelöstes und andererseits um molekular zwischengelagertes Eisenphosphid handelt. Schwefel ist zugegen als FeS ; enthält der Stahl genügend Mn, so vereinigt sich der Schwefel mit ihm zu MnS . Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei manchen anderen Legierungsbestandteilen des Stahles; z. B. in den Schnelldrehstählen, die mit erheblichen Mengen Chrom und Wolfram oder auch anderen analog wirkenden Elementen legiert sind, hat man es mit Doppelcarbiden zu tun, die aber bei der Erhitzung des Metalles über etwa 1200° in ihre Einzelbestandteile zerfallen, welche sich dann gleichmäßig im Eisen auflösen. Je nach der Art ihrer Anwesenheit sind dann die Eigenschaften des Stahles sehr verschiedenen. Über alles dieses kann natürlich die Analyse nur sehr wenig Auskunft geben.

Wir haben es also beim Stahl mit Legierungen zu tun, die in der Hauptsache bestehen aus Eisen, Eisencarbid, Eisensiliciden, Mangan und Mangancarbid und ev. noch Carbiden anderer Metalle, daneben noch, allerdings unerwünscht, Eisenphosphid und Eisensulfid. Diese chemischen Elemente und Verbindungen sind nun zu physikalischen Molekülen verbunden, und diese Moleküle bilden, zu Krystallen miteinander vereinigt, den Grundgefügeaufbau des Stahles.

Diese physikalische Anordnung der Moleküle zueinander braucht nun aber auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung nicht mit Notwendigkeit immer die gleiche zu sein; vielmehr kann sie für die Beschaffenheit des Stahles günstig oder ungünstig sein, und ich möchte, anknüpfend an die von den Sheffielder Tiegelstahlfabrikanten übernommene Bezeichnung, denjenigen Grundgefügeaufbau, der gute physikalische Eigenschaften des Stahles im Gefolge hat, als *body* des Stahles bezeichnen; so geben wir also dem alten Wort, das bisher nur den Charakter eines unbestimmten Etwas hatte, eine klarere und vor der Wissenschaft aufrecht zu erhaltende Bedeutung, wenn auch schließlich die Frage der günstigen physikalischen Anordnung der Grundgefügeelemente noch verhältnismäßig wenig geklärt ist. Jedenfalls geht aber aus den bisherigen Ausführungen hervor, daß es nicht nur notwendig ist, dem Stahl eine geeignete chemische Zusammensetzung zu geben, sondern daß auch auf einen günstigen physikalischen Grundgefügeaufbau hingewirkt werden muß. Die richtige chemische Zusammensetzung kann naturgemäß nur durch geeignete Auswahl des chemischen Einsatzes oder durch entsprechende chemische Reaktionen im Bade erreicht werden; bezüglich des physikalischen Aufbaues wird die Frage zu erörtern sein, ob und inwieweit die chemischen Reaktionen darauf einen Einfluß haben können, und ob die physikalischen Kräfte, welche bei der Stahlfabrikation eine Rolle spielen, also in erster Linie die Wärme und beim elektrischen Ofen auch die Elektrizität, außer ihrer spezifischen Leistung auch noch einen Einfluß auf die physikalische Anordnung der Grundgefügeelemente ausüben.

Die chemisch-metallurgische Arbeit in den Qualitätsstahlerzeugungsprozessen hat sich nun,

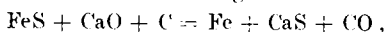
wie ich schon vorhin andeutete, jahrelang unter dem Einfluß der chemischen Analyse hauptsächlich darauf gerichtet, diejenigen Elemente, welche als Schädlinge für den Stahl erkannt waren, daraus fernzuhalten oder zu entfernen. Im Tiegelstahlprozeß ist es im geordneten Betriebe unmöglich, diese Elemente aus dem Einsatz zu entfernen, und man ist daher darauf angewiesen, phosphor- und schwefelfreien Einsatz zu wählen. Anders ist es dagegen im Elektroofen. Wie ich bereits erwähnte, ist es für den Elektroofenprozeß gleichgültig, welcher Einsatz verwendet wird, weil man darin alle schädlichen Elemente mit Leichtigkeit entfernen kann.

Die Entphosphorung geschieht im Elektroofen wie in jedem anderen Ofen nach altbekannten Grundsätzen durch eine oxydierende Schlacke bei Gegenwart von Kalk; sie läßt sich aber in ihm viel weiter durchführen, als früher in den anderen Öfen, hauptsächlich deshalb, weil man in der Lage ist, die Oxydation ohne Rücksicht auf die dabei vor sich gehende starke Sauerstoffaufnahme in das Metall beliebig weit zu treiben. In den gewöhnlichen metallurgischen Öfen ließen sich die Folgen dieser Überoxydation nicht wieder gut machen, und daher mußte man mit der Oxydation des Phosphors hier sehr vorsichtig sein, weil sonst sog. überblasene oder übergare Chargen entstehen, die nicht wieder regeneriert werden können. Im Elektroofen macht es keine Schwierigkeiten, derartige überblasene Chargen wieder vollständig zu desoxydieren:

Im übrigen muß ich auf einen Punkt zurückkommen, der oft falsch aufgefaßt wird. Der elektrische Lichtbogenofen hat in erster Linie den Charakter eines Reduktionsofens. Das Metallbad kann in ihm von jeder oxydierenden Wirkung darüber ziehender oxydierender Feuergase oder Luft abgeschlossen werden, und daher ist die Annahme richtig, daß er sich zur Durchführung von Oxydationsprozessen nicht sonderlich eignet. Das schließt aber nicht aus, daß man bei richtiger Schlackenbildung auch im Elektroofen sehr schnell, wenn auch teuer oxydieren kann; man ist dabei aber ganz allein auf die Wirkung einer kräftig oxydierenden Erzschlacke angewiesen.

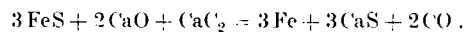
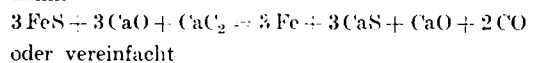
Ich komme nun zur Entfernung des Schwefels. Es ist eine bekannte Tatsache, daß im Héroult-Ofen die Entschwefelung des Stahlbades bis auf Spuren festgestellt wurde, schon lange bevor man sich über die Ursachen dieser Wirkung klar wurde. Im Martinofen geht die Entschwefelung hauptsächlich dadurch vor sich, daß der Schwefel an Mangan gebunden und als Mangansulfid verschlackt wird; man kann ferner während der Roheisenfrischung die Entschwefelung ziemlich weit durch hochbasische kalkhaltige Schlacken treiben.

Bezüglich des Elektroofens habe ich im Jahre 1908 in der Zeitschrift „Stahl u. Eisen“ festgestellt¹⁾, daß die Entschwefelung analog derjenigen im Gestell des Hochofens vor sich geht nach der Formel



daß also die Verschlackung durch Bindung des Schwefels nicht an Mangan, sondern an Calcium erfolgt. Gleichzeitig habe ich darauf hingewiesen, daß diese Entschwefelung erst dann erfolgt, wenn

Bad und Schlacke vollkommen desoxydiert sind, und wenn die Schlacke praktisch frei von Eisen ist. Zu gleicher Zeit hat Prof. Osann in Clausthal Ergebnisse von Versuchen veröffentlicht²⁾, die er in Induktionsöfen gerade beendet hatte, und zwar unter Verwendung von Silicium an Stelle von Kohlenstoff als Reduktionsmittel in der Schlacke, und die dasselbe Resultat ergaben. Im Héroult-Ofen dient als Reduktionsmittel an Stelle des Kohlenstoffes das Calciumcarbid, das sich im Lichtbogen aus dem Kalk der Schlacke und darauf geworfenem Kohlenpulver bildet. Die Formel ist dann:



Im ersten Augenblick muß Ihnen dieser Vorgang etwas unwahrscheinlich vorkommen, weil er voraussetzt, daß in ein und derselben Schlacke sich das Calciumcarbid aus seinen Elementen bilden und wieder in seine Elemente zerfallen soll. Trotzdem spielt sich der Vorgang wie beschrieben ab und erklärt sich leicht wie folgt:

Auf die Schlackendecke wird Kohlenstoff aufgebracht, der das indirekte wirkende Reagens ist; er reduziert unter dem Lichtbogen den Kalk und bildet mit ihm das Carbid.

Es ist undenkbar, daß der auf die Schlacke geworfene Kohlenstoff eine Wirkung auf das Metallbad ausübt, da er mit ihm nicht in Berührung kommt. Das im Eisen gelöste FeS löst sich entsprechend seiner Lösungsfähigkeit in der Schlacke; in dieser findet die Reaktion statt; neues FeS wird in ihr gelöst und umgesetzt und so fort, bis alles FeS in CaS übergeführt ist; die Bildung von CaC_2 in der Schlacke erweist sich übrigens durch den starken Acetylengeruch, der bei der Befeuchtung der Schlacke auftritt. Diese Erklärung der Entschwefelung ist in der Literatur unwidersprochen geblieben und heute allgemein anerkannt.

Ich muß nur beiläufig noch auf eine andere Theorie der Entschwefelung zurückkommen, die hin und wieder ganz schüchtern behauptet worden ist, sich aber neuerdings in dem Taschenbuch für Eisenhüttenleute der „Hütte“ vorfindet, nämlich die Theorie der direkten Entschwefelung durch Silicium. In den hohen Temperaturen des Elektroofens soll sich hiernach der Schwefel mit Silicium zu einem Silicid SiS verbinden, welches als weißer Rauch entweicht. Ich kann an diese Theorie nicht glauben; denn erstens haben wir unsere Entschwefelung immer durchgeführt, auch wenn keine Spur Silicium im Bade vorhanden war, und zweitens müßte, wenn diese Theorie richtig wäre, erst recht eine kräftige Entschwefelung in denjenigen Prozessen erfolgen, in denen das Metallbad mit Silicium in statu nascendi durchsetzt wird, also zunächst im Tiegelstahlprozeß. Wie ich bereits erwähnte, ist das aber durchaus nicht der Fall. Dann haben wir in neuerer Zeit den Elektroprozeß auf saurem Herd ausgebildet, bei welchem wir, wie im Tiegelprozeß, eine Aufnahme von aus der Herdmasse reduziertem Silicium in statu nascendi haben. Auch hier findet keine

¹⁾ „Über die Entschwefelung im Héroult-Verfahren.“ Stahl und Eisen 1908, Nr. 25, S. 873.

²⁾ „Die Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen.“ Stahl und Eisen 1908, Nr. 29, S. 1017.

Entschwefelung statt, während doch nach der obigen Formel das Silicium sich begierig mit Schwefel verbinden und verdampfen müßte. Nur beiläufig möchte ich erwähnen, daß es uns allerdings auch gelungen ist, auch im sauren Ofen zu entschwefeln, aber in einer ganz anderen Art und Weise, die gerade das Gegenteil von der Entschwefelung durch Silicium bedeutet; leider ist es mir versagt, Ihnen über diesen Punkt nähere Mitteilungen zu machen.

Bezüglich des Kupfers und Arsens kann ich Ihnen nur mitteilen, daß es bisher nicht gelungen ist, noch auch wohl gelingen dürfte, diese Elemente, wenn sie im Einsatz vorhanden sind, zu entfernen; dagegen ist bekanntlich wiederholt festgestellt worden, daß das Kupfer ausschließlich in seiner Schwefelverbindung schädlich werden kann, so daß also ein Kupfergehalt bei Schwefelreinheit nichts schadet. Ähnlich liegen die Verhältnisse in bezug auf Arsen, dessen an sich ungünstige Wirkung durch gleichzeitigen Schwefelgehalt erheblich verschlimmert wird. Bei Schwefelfreiheit ist gleichfalls der Einfluß geringer Mengen von Arsen nicht sehr gefährlich, wenn es ja auch immer besser ist, das Arsen ganz zu vermeiden; jedenfalls muß aber bemerkt werden, daß die Arsengehalte in unserem gewöhnlichen Stahl im allgemeinen so gering sind, daß man daher keine Beunruhigungen zu befürchten hat.

Endlich muß ich noch auf einige Schädlinge zurück kommen, die man in jüngerer Zeit vielfach für geringere Qualität verantwortlich gemacht hat: Das sind die Gase. Sie werden heute noch nicht durch laufende Analyse bestimmt; die Bestimmungsmethoden sind durchweg nicht sehr einfach, und es liegt auch kein Material über wirklich ausgeführte, einwandfreie Bestimmungen vor. Gerade deshalb sind sie aber vielfach in solchen Fällen, wo die Analyse keine erheblichen Gehalte an den eben beschriebenen Schädlingen ergab, und wo trotz sonst gleicher Analyse das Erzeugnis ganz verschiedene Eigenschaften hatte, für die geringere Qualität verantwortlich gemacht worden.

Die Gase, welche im Stahl vorkommen können, sind Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff; alle können sie in zweierlei Form auftreten, und zwar einerseits mit dem Stahl legiert und andererseits als okkludierte, zwischenmolekular abgelagerte Gase, die zur Gasblasenbildung Anlaß geben.

Die genannten Gase können in mit Gas geheizten Öfen oder im Konverter aus dem Gas bzw. der Luft in das Stahlbad aufgenommen werden; Wasserstoff bildet sich aus dem darüberstreichenden oder mit der Luft durchgeblasenen Wasserdampf durch Zersetzung mit dem rotglühenden Eisen. Das Kohlenoxyd im Stahl entsteht erst sekundär durch Verbrennung des Kohlenstoffes des Stahles mit sich ausscheidendem Sauerstoff.

Die Blasenbildung, welche durch späte Ausscheidung der okkludierten Gase während des Gießens entsteht, d. h. also, wenn die sich zu größeren Blasen vereinigenden Gase nach ihrem Steigen an die Oberfläche des Gußblockes auf bereits erstarrte Wände treffen und sich nicht mehr ausscheiden können, ist eine mehr oder weniger rein gießtechnische Erscheinung, welche zwar unangenehme Folgen hat, aber die Qualität der eigentlichen Stahlsustanz nicht berührt. Von den legierten Gasen kommen

nur Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Betracht. Der Einfluß des Sauerstoffes ist bekannt; er macht den Stahl rotbrüchig; es ist aber möglich, ihn durch eine durchgreifende Desoxydation zu entfernen. Wasserstoff macht den Stahl spröde, faulbrüchig; aber auch er wird leicht entfernt, da er sich bei der Abkühlung des Eisens in zwei verschiedenen Temperaturstufen automatisch abscheidet. Über die Einflüsse des Stickstoffes sind die Meinungen in der Fachwelt noch sehr geteilt; gerade ihm werden beim Fehlen anderer Erklärungen manche schlechte Eigenschaften des Stahles zugeschrieben. Ich kann auf diese Frage hier nicht näher eingehen; ich will aber nur erwähnen, daß in einem Falle, wo beim Tiegelstahlprozeß die Gelegenheit zur Aufnahme von legiertem Stickstoff in reichem Maße gegeben ist, und auch sicher eine solche Aufnahme erfolgen würde, wenn der Stickstoff überhaupt legierungsfähig wäre, nämlich beim Ausschmelzen des Stahles mit animalischer Kohle, die sehr stickstoffhaltig ist, eine Beeinträchtigung der Stahlqualität mit Bestimmtheit nicht erfolgt.

Somit haben wir im Tiegelstahlprozeß ebenso wenig wie im Elektroofen Gelegenheit zur Gasaufnahme. Beim Tiegelprozeß wird der Einsatz in einem geschlossenen Gefäß erhitzt, so daß der Stahl mit den Feuergasen nicht direkt in Berührung kommt. Inmerhin findet ein Hindurchdiffundieren der Feuergase durch die Tiegelwandung hindurch statt, aber die auf diese Weise aufgenommenen Gase werden durch die Einwirkung des naszierenden Siliciums sofort wieder ausgeschieden und somit unschädlich gemacht. Im Elektroofen aber wird das Metall unter Ausschaltung jedweden Einflusses von Feuergasen ausgeschmolzen; es liegt also hier durchaus kein Grund zu ihrer Aufnahme vor.

Diese Tatsache nun, daß gerade in diesen beiden Qualitätsstahlprozessen außer dem geringen Gehalt an den festen Schädlingen auch die Beeinflussung durch aufgenommene Gase fehlt, könnte die Annahme nahe legen, und sie ist auch tatsächlich des öfteren in der Literatur ausgesprochen worden, daß die überlegene Qualität des Tiegel- und Elektrostaals auf das Fehlen dieser durch die heutige Analyse nicht nachweisbaren Elemente zurückzuführen ist. Ohne die Berechtigung dieser Annahme zu bestreiten und ohne auch wirklich diesen Elementen ein schädliche Wirkung abzusprechen, muß ich doch hervorheben, daß zum mindesten diese Tatsache nicht ausreicht, um die Überlegenheit des Qualitätsstaals allein zu erklären; vielmehr muß diese Überlegenheit in erster Linie dem physikalischen Gefügebau des Stahles, sagen wir also ruhig dem „body“, zugeschrieben werden.

Tatsächlich läßt sich im kristallinen Gefügebau dieser Unterschiede nachweisen, und zwar für den geübten Beobachter mit bloßem Auge erkennbar. Allerdings lassen sich hier die Unterschiede nicht mit Worten auseinandersetzen; ich will Ihnen aber doch wenigstens eine Probe vorführen, die die Unterschiede im kristallinen Gefügebau ganz kraß hervortreten läßt: Das ist die *Kerbdruckprobe* mit gehärteten Probe-
stücken.

Redner erörtert an Hand einiger Proben diese Untersuchungsmethode und zeigt, daß Stähle verschiedener Herkunft, aber mit gleicher Ana-

lyse weitgehende Unterschiede im Bruchgefüge aufweisen können. Die Proben sind alle gleichmäßig aus den Temperaturstufen von 760, 800 und 850° abgeschreckt; während der Stahl mit günstigem Gefügebau in allen drei Stufen gleichmäßig schönes feinkörniges Randgefüge mit zähem Kerngefüge zeigt, weisen die minder guten oder schlechten Proben bei 850° und auch schon bei 800° ein rohes Bruchgefüge im Gegensatz zu dem guten Gefüge der bei 760° gehärteten Probe auf. Hand in Hand damit zeigt sich bei minder gutem Stahl ein schneller Abfall in der zulässigen Kerbdruckbelastung; so ist z. B. bei gutem Gefüge die Bruchbeanspruchung der bei 800° gehärteten Probe = 95% und der bei 850° gehärteten Probe = 90% der Bruchbelastung der bei 760° gehärteten Probe; bei minder guten Stahlsorten zeigt sich aber häufig bei den bei 800 und 850° gehärteten Proben ein Abfall auf etwa 50—20% der Bruchlast, unter Umständen auch noch darunter.

Wodurch können nun diese Unterschiede hervorgerufen werden? Fingerzeige dazu sind uns im Tiegelstahlprozeß schon gegeben. Zunächst ist die grundlegende Reaktion des Tiegelstahlprozesses wie gesagt die Reduktion von Silicium, welches in das Bad eintritt. Dieses naszierende Silicium übt nach zwei Richtungen hin einen Einfluß aus: Einerseits verhindert es die Aufnahme von Oxyden, und andererseits beeinflußt es zweifellos in wohlütigem Sinne den Gefügebau. Die Einwirkung des naszierenden Siliciums erklärt aber noch lange nicht alles; denn sonst müßte der Tiegelstahl in seinen Eigenschaften immer gleich gut sein, was aber durchaus nicht der Fall ist. Erstens ist es im Tiegel unmöglich, aus schlechtem, d. h. wenn auch analytisch gutem, so doch in seiner Gefügebesechaffenheit schlechtem Einsatz guten Stahl zu erzeugen, und zweitens kann man den guten Einsatz auch im Tiegel verderben und schlechten Stahl daraus machen. Dann aber kommt als drittes und wichtigstes Moment die Tatsache hinzu, daß der gute Tiegelstahl in seinem Grundgefüge ganz verschiedenartig ausfallen kann, wenn die Art des Einsatzes verschieden ist. Wir kennen verschiedene Tiegelstahlverfahren, von denen die folgenden fünf die wichtigsten sind:

1. Zementstahl mit einem bestimmten Kohlenstoffgehalt wird im Tiegel einfach umgeschmolzen.
2. Die erwünschte Schlußanalyse wird erzielt durch Gattieren von reinem Roheisen und reinem Frischeisen.
3. Nach dem Uchatiusverfahren wird reines Roheisen mit reinem Erz zusammengeschmolzen und unter Reduktion des Erzes durch den Kohlenstoff des Roheisens Stahl erzeugt.
4. Weiches Eisen wird mit Holzkohlenpulver zu einem Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt geschmolzen.
5. Dasselbe Verfahren wird mit flüssigem im Martinofen vorgereinigtem weichen Eisen durchgeführt.

Nach jedem dieser Verfahren kann man guten Tiegelstahl erzeugen; seine Grundgefübesechaffenheit ist aber in jedem einzelnen Falle auch bei gleicher Analyse nicht die gleiche.

Ein ähnlicher Vorgang läßt sich auch bei jedem gewöhnlichen Stahlerzeugungsprozeß feststellen: Es

ist eine bekannte Tatsache, daß das Erzeugnis des Konverters oder Martinofens andere physikalische Eigenschaften aufweist, je nachdem das Roheisen nur bis zu dem gewünschten Gehalt entkohlt oder vollständig bis zu weichem Eisen heruntergefrischt und dann wieder rückgekohlt wird.

Müssen diese Tatsachen uns schließlich nicht den Gedanken nahelegen, daß auch die Art und Weise, wie der Kohlenstoff zum Stahl tritt, einen grundlegenden Einfluß auf die Eigenschaften bzw. auf den Gefügebau des Stahles ausübt? Daß auch der Kohlenstoff entweder in statu nascendi oder als molekularer Kohlenstoff an das Metall herantreten und hierdurch eine verschiedenartige Gruppierung der Eisen- und Eisencarbidmoleküle zueinander herbeiführen kann? Wenn uns nicht die Metallographie schon Aufschluß darüber gegeben hätte, daß der Kohlenstoff des Stahles nur als Eisencarbid vorhanden sein kann, so würde vielleicht die Annahme naheliegen, daß nur dann, wenn der Kohlenstoff im status nascendi an das Eisen herantritt, eine Carbidbildung vor sich ginge, daß aber im anderen Falle eine einfache Auflösung von Kohlenstoff im Metallbad stattfände. Diese Annahme ist natürlich ausgeschlossen, und es kann nur angenommen werden, daß die Carbidmoleküle eine andere Krystallisationsgruppierung zueinander annehmen, je nachdem, wie der Kohlenstoff dem Metall zugeführt wird.

Wir wollen die einzelnen charakterisierten Tiegelschmelzverfahren einmal näher daraufhin ansehen. Beim Zementstahl haben wir eine durch langanhaltendes Glühen von Eisenstäben in Holzkohlenpulver herbeigeführte Wanderung von molekularem Kohlenstoff, der sich also mit Eisen zu Eisencarbid verbindet, welches dann mit dem Eisen eine bestimmte molekulare Gruppierung einnimmt.

Bei den Prozessen, in denen weicher Einsatz mit Holzkohle aufgekohlt wird, muß der molekulare Kohlenstoff erst im Tiegel selbst in Carbid übergeführt werden und dann sich mit Eisenmolekülen zu Krystallen vereinigen. Beim Gattieren von Roheisen und Flußeisen haben wir dagegen schon eine bestimmte Menge Eisencarbid im Roheisen aufgelöst — ich möchte diese Kohlenstoffform hier als Roheisenkohlenstoff bezeichnen — und dazwischen Moleküle aus reinem Eisen oder Carbid; es kommt also hier im wesentlichen darauf an, die vorhandenen Carbidmengen in der ganzen Stahlmasse zu verteilen.

Im Uchatiusprozeß endlich haben wir den Roheisenkohlenstoff in der Metallmasse verteilt; während des Prozesses wird ein Teil davon durch den Sauerstoffgehalt des Erzes oxydiert, und der Rest muß sich mit dem entstehenden metallischen Eisen wieder entsprechend legieren. Es gehört nicht viel dazu, um aus diesen Erörterungen sich den Begriff grundverschiedener physikalischer Gruppierungen der Krystallelemente zu konstruieren.

Ich möchte jetzt nur noch auf eines hinweisen. Ich habe vorhin mit Absicht die Bezeichnung „Roheisenkohlenstoff“ im Gegensatz zu dem zur Kohl lung benutzten elementaren Kohlenstoff gebraucht und will jetzt versuchen, zu ergründen, ob dieser Roheisenkohlenstoff vielleicht eine andere physikalische Gefübe gruppierung hervorrufen kann, wie der reine Kohl lungskohlenstoff.

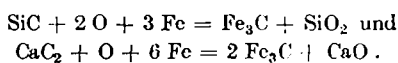
Vielleicht haben wir doch bei dem Kohlungsprozeß im Hochofen eine Einwirkung von naszierendem Kohlenstoff auf das Eisen, noch ehe es in die Schmelzung eintritt; vielleicht ist doch die alte Theorie von Sir Lowthian Bell berechtigt, der behauptete, daß der Kohlenstoff des Roheisens nicht, wie heute angenommen wird, erst im Hochofengestell vom flüssigen Eisen aus dem Koks aufgenommen wird, sondern daß wir es hier mit dem Kohlenstoff zu tun haben sollen, der in den höheren Regionen des Hochofens bei etwa 300–400° sich nach der Formel $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, in Gegenwart von Eisenerzen zersetzendem Kohlenoxyd bildet, und der sich in fein verteiltem Zustande zwischen die Erzteilechen ablagert. Es muß also angenommen werden, daß dieser naszierende Kohlenstoff sich schon gleich nach seiner Reduktion mit dem entstehenden Eisen zu Carbid verbindet, welches sich dann später in schmelzendem Eisen erst löst. Vielleicht auch geht der Vorgang, wie ihn Lowthian Bell auffaßte, aus Gründen, die wir noch nicht übersehen können, nur im Holzkohlenhochofen vor sich, während im Kokshochofen eine direkte Auflösung von Koks im Gestell erfolgt; hierdurch würde sich dann die molekulare Verschiedenheit zwischen Holzkohlen- und Koksroheisen erklären.

Ich will keinesfalls das, was ich soeben sagte, als eine Theorie aufstellen; es soll nichts weiter sein, als die Zusammenstellung einiger Vermutungen bezüglich der Vorgänge im Hochofen, die wir heute noch nicht zu deuten vermögen; ich möchte aber nur eben darauf hinweisen, daß auf diese Weise doch vielleicht die Möglichkeit einer Erklärung gefunden werden kann für Tatsachen, für die die Chemie eine Erklärung versagt. Ich mußte Sie aber bitten, mir auf dieses Gebiet zu folgen, weil ich gezwungen bin, bezüglich einiger Vorgänge im Elektrofen, die sonst nicht erklärbar sind, auf die Beeinflussung des Gefügebau durch naszierenden Kohlenstoff hinzuweisen.

Die Gesichtspunkte, nach denen im Elektrostahlöfen, wenigstens im Héroultöfen, gearbeitet wird, haben in den letzten beiden Jahren ganz erhebliche Änderungen erfahren, und zwar sind wir zu der Erkenntnis gekommen, daß es nicht in erster Linie darauf ankommt, den Stahl bis auf verschwindende Spuren von Schwefel und Phosphor zu befreien, sondern ihm den günstigen, gutem Tiegeltahl entsprechenden, physikalischen Grundgefügebau zu erteilen. Die dahingehenden Bestrebungen sind durchaus von Erfolg gekrönt gewesen. Bei der älteren Arbeitsweise, bei der der Stahl unter weißer, absolut metalloxydfreier Schlacke ausgeschmolzen wurde, hat man einen günstigeren Gefügebau erreicht, wenn man die Temperatur allmählich vom Schmelzpunkte des Stahles aus bis zu den höchsten, mit Rücksicht auf die Ofenhaltbarkeit möglichen Temperaturen steigerte. Aber rationell war das nicht. Ein gleicher Weise technisch und wirtschaftlich gutes Verfahren wurde erst dann ausgebildet, als man dazu übergegangen war, den Stahl anstatt auf basischem, auf saurem Elektrofenherd auszugaren. Wir sind dabei von der Idee ausgegangen, auch im Elektrofen die Bedingungen des sauren Tiegelprozesses zu schaffen, d. h. unter Reduktion von Silicium aus dem sauren Herdmaterial den Stahl unter

dem Einfluß naszierenden Siliciums auszuschmelzen. Der Erfolg blieb nicht aus: Der Gefügebau des auf diese Weise erschmolzenen Stahles war demjenigen des besten Tiegelstahles gleich, wenn nicht überlegen; nur machte die bedeutende Siliciumaufnahme den Stahl für die meisten Zwecke unbrauchbar. Durch planmäßige Weiterarbeit wurde nun ein Verfahren herausgefunden, bei dem die Einwirkung des naszierenden Siliciums vollständig zurücktritt hinter anderen Vorgängen, wahrscheinlich der Einwirkung von naszierendem Kohlenstoff, und welches mit gleich guten Resultaten auf saurem wie auf basischem Herd durchführbar ist. Der schon fertige Stahl wird hierbei unter gleichzeitiger ständiger Einwirkung von Kohlenstoff und Sauerstoff, letzterem in Form von sauerstoffhaltigen Schlacken, ausgeschmolzen, und erst kurz vor Beendigung des neuen Verfahrens wird der im Stahl noch vorhandene Sauerstoff durch geeignete Desoxydationsmittel zerstört.

Wie erklärt sich nun hieraus eine so hervorragende Einwirkung auf die Qualität des Stahles? Die Erklärung wird zu suchen sein, wie schon erwähnt, in der Einwirkung von naszierendem Kohlenstoff, indem durch diesen Prozeß im Elektrofen die geeigneten Verhältnisse geschaffen wurden, den ursprünglich molekular vorhandenen Kohlenstoff in naszierenden zu verwandeln. Dieses kann man sich in der Weise erklären, daß im sauren Ofen unter Einfluß des Lichtbogens aus dem eingetragenen Kohlenstoff und der Kieselsäure des Ofenfutters bzw. der Schlacke Siliciumcarbid gebildet wird. Im basischen Ofen tritt an die Stelle des Siliciums das Calcium, aus dem sich Calciumcarbid bildet. Diese Carbide zersetzen sich wieder unter dem Einfluß des im Metall aufgelösten Sauerstoffes in der Weise, daß das Silicium bzw. Calcium sich oxydieren, wodurch die gebundene Carbidkohle frei wird und in statu nascendi an das Eisen herantritt. Die letzten Vorgänge spielen sich dann etwa nach folgenden Formeln ab:



Ob bei dem Vorgang im sauren Ofen auch naszierendes Silicium seinen Einfluß ausübt, mag dahingestellt sein; jedenfalls kommt dieser Einfluß im basischen Ofen nicht in Betracht.

Auch für diese Theorie will ich eine über den Rahmen einer Hypothese hinausreichende Anerkennung von Ihnen nicht verlangen; wir sind heute eben noch zu weit entfernt von der wirklich einwandfreien Beurteilung der Vorgänge in den höheren Temperaturen des elektrischen Ofens; die Beurteilung der Vorgänge wird noch erschwert dadurch, daß es sich bei ihnen um Zwischenreaktionen handelt, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben, so daß die Endgleichung außerordentlich einfach ist, und durchaus keine Deutung einer Einwirkung auf den physikalischen Aufbau gestattet. Was aber als Tatsache bestehen bleibt, das ist die gewaltige Überlegenheit des Erzeugnisses beim Ausschmelzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenstoff und Sauerstoff gegenüber dem unter oxydfreier Schlacke ausgeschmolzenen Stahl, und diese Tatsache ist ganz besonders interessant unter dem Gesichtspunkt, daß das einzige Element, welches, rein

äußerlich betrachtet, gegenüber dem älteren Prozeß eine Rolle spielt, der Sauerstoff ist, und daß gerade dieses Element, welches Jahrzehnte hindurch nicht ganz mit Unrecht als der schlimmste Feind des Stahls angesehen wurde, hier in die Dienste der Qualitätsstahlerzeugung gezwungen worden ist.

Der saure und basische Prozeß geben in dieser Art gleichwertige gute Resultate; sie behalten ihre bekannte Eigenart und sind jeder für sich an seinem Platze geeignet. Wo es darauf ankommt, im Elektroofen noch zu entphosphoren und zu entschwefeln, wird der basische Prozeß angebracht sein; wo das nicht der Fall ist, der saure, weil bei ihm die Umwandlungskosten wesentlich geringer sind.

Bisher habe ich mich nun darauf beschränkt, die Erklärung für die Beeinflussung des physikalischen Gefügebauwerkes lediglich in chemischen Reaktionen zu suchen. Es bleibt nun noch die Frage zu erörtern, ob und inwieweit physikalische Reaktionen einen Einfluß darauf ausüben können. Hier können nur die Wärme und beim elektrischen Ofen auch die Elektrizität in Betracht kommen. Bezüglich der letzteren haben wir uns schon daran gewöhnt, in ihr nichts anderes zu sehen, als die Wärmequelle, also eine direkte Einwirkung der elektrischen Energie auf die Qualität des Stahles als nicht vorhanden anzunehmen. An dieser Auffassung halten wir auch fest, und wir schreiben der Elektrizität als physikalischer Energieform keine andere Wirkung zu, als die der Möglichkeit einer außerordentlich leichten Regelbarkeit. Von gewissen rein mechanischen Wirkungen der Elektrizität, also gewissen vielfach beobachteten Strömungserscheinungen im Metallbad, durch die eine Vergleichmäßigung des geschmolzenen Bades herbeigeführt wird, will ich hier nicht weiter reden, weil sie zweifellos keine Einwirkung auf die Qualität im Sinne meiner Ausführungen ausübt. Auch chemische Wirkungen des elektrischen Stromes sind nicht nachgewiesen worden.

Es bleibt also nur noch die Einwirkung der Wärme. In bezug hierauf ist von dem besten Kenner des physikalischen Gefügebauwerkes, dem leider viel zu früh verstorbenen Thallner, eine interessante Theorie aufgestellt worden, die er im vergangenen Jahre dem Internationalen berg- und hüttenmännischen Kongreß in Düsseldorf in einer Abhandlung vorgelegt hat³⁾, über die ich auf dem Kongreß referierte, und die ich Ihnen in ihren Grundzügen vorführen will. Thallner führte den günstigen Gefügebau darauf zurück, daß der gute Stahl aus Krystallelementen mit einer möglichst geringen Atomkonzentration, aber mit möglichst vielen Berührungsflächen mit gegenseitiger Kohäsion zusammengesetzt sei, und daß umgekehrt das Charakteristikum eines schlechten Gefügebauwerkes in seiner großen Atomkonzentration bestehe. Nun soll nach Thallner die Wirkung der Wärme dahin gehen, daß unter dem Einfluß des Wärme-

druckes, d. h. eines durch die Wärme hervorgerufenen Expansionsbestrebens der schwingenden bzw. rotierenden Molekülgruppen eine Zerlegung der physikalischen Moleküle in kleinere Gruppen von immer geringerer Atomkonzentration erfolge, die schließlich bei den denkbar höchsten Temperaturen bis zu einer Zerlegung in einzelne Atome gehe, und daß die Gruppen schließlich mit derjenigen Atomkonzentration in die Krystallisation eintreten, welche am Schluß des Aussmelzprozesses vorhanden war. Aus diesen Erwägungen heraus, die Thallner aus seinen jahrzehntelangen Beobachtungen und Untersuchungen beim Tiegelstahlprozeß herleitete, war die Arbeitsweise geboren, die ich Ihnen vorhin charakterisierte, die allmählich ansteigende Zufuhr der elektrischen Energie und im Gefolge davon die zielbewußte langsame Steigerung der Temperatur bis zu den höchsten Stufen. Wie gesagt, trat der gewünschte Erfolg ein; das Verfahren ist indessen inzwischen durch die neueren Verfahren überholt worden.

Der gute Erfolg des Verfahrens spricht immerhin für die Richtigkeit der von Thallner aufgestellten Theorie; es muß nun nur noch untersucht werden, inwiefern die anderen von mir angeführten Hypothesen mit der Thallnerschen Theorie in Einklang stehen. Zunächst möchte ich betonen, daß diese Theorie bezüglich der Wärmezufuhr sich durchaus mit den Verhältnissen in den älteren Qualitätsstahlprozessen deckt. Beim Zementierprozeß sowohl wie beim Tiegelstahlprozeß findet eine langsame, aber kontinuierliche Steigerung der Temperatur bis zu den höchsten erwünschten Wärmegraden statt, und wenn wir uns nochmals auf den Boden der Bellschen Theorie von der Kohlenstoffaufnahme in das Roheisen aus nascierendem Kohlenstoff stellen, so sehen wir, daß auch hier der Kohlenstoff von seiner Bildungstemperatur bei etwa 400° langsam bis zur Schmelztemperatur angewärmt wird.

Diese Tatsachen stehen also mit der Thallnerschen Theorie vollkommen im Einklang; dagegen scheinen meine vorherigen Ausführungen über den Einfluß der nascierenden chemischen Gefügebestandteile auf den ersten Blick nicht damit übereinzustimmen. Scheinen aber auch nur; denn wenn wir der Sache etwas näher auf den Grund gehen, so ergibt sich eine überraschende Übereinstimmung.

Was ist denn eigentlich nascierender Kohlenstoff oder nascierendes Silicium? Chemische Elemente, die sich aus einer molekularen Verbindung mit anderen Elementen in Atomform lösen und nun noch keine Gelegenheit gehabt haben, sich mit gleichartigen Atomen wieder zu Molekülen zu verbinden; also mit anderen Worten: eine Zerlegung chemischer Moleküle in ihre Atome kann als der Grund der günstigen Beeinflussung des Gefügebauwerkes angesehen werden. Und bei der Thallnerschen Theorie handelt es sich im letzten Grunde um eine Zerlegung von, sagen wir physikalischen Molekülen in ihre Atome.

Sie sehen also, wie sich hier die anscheinend sehr weit auseinandergehenden Theorien berühren. Natürlich ergibt sich hier eine Lücke insofern, als nach der chemischen Theorie lediglich die atomistische Abscheidung von Nebenbestandteilen des

³⁾ „Über Beziehungen zwischen thermischem Effekt, metallurgischen Vorgängen und Krystallisation im basischen und sauren Elektroschmelzverfahren.“ Berichte der [Abteilung für theoretisches Hüttenwesen des internationalen berg- und hüttenmännischen Kongresses. Düsseldorf 1910, S. 153.]

Eisens erfolgen soll, nach der physikalischen Theorie dagegen die Zerlegung der ganzen Eisenmasse in ihre Atome. Aber was hindert uns schließlich, anzunehmen, daß die Vorgänge nach beiden Theorien nebeneinander verlaufen, und dann würde sich eben durch Verbindung der beiden Theorien als grundlegende Notwendigkeit für die Erzeugung eines Stahles von günstigem Gefügebau ein Verfahren irgendwelcher Art, gleichgültig, ob chemisch oder physikalisch, ergeben, bei welchem die einzelnen chemischen Gefügebestandteile, soweit sie nicht schon günstig gruppiert sind, möglichst weitgehend in ihre Atome aufgelöst werden und aus diesem Zustande heraus zu neuen physikalischen Molekülgruppen zusammenkrystallisieren.

Mit meiner Theorie bin ich fertig; ich muß es Ihnen vollständig überlassen, sich eine eigene Überzeugung zu verschaffen und meine Hypothesen nur insoweit anzuerkennen, als Sie Ihr chemisch-technisches Gewissen nicht daran hindert.

Eines ist aber tatsächlich richtig, und das ist die gewaltige Überlegenheit desjenigen Stahles, der nach unserem neuen sauren Verfahren zur Erzielung eines günstigen Gefügebau erschmolzen ist, gegenüber dem nach dem älteren Verfahren unter Ausschaltung von Sauerstoff erschmolzenen. Der günstige physikalische Gefügebau vermag die Schäden auszugleichen, welche durch schädigende chemische Elemente, wie Schwefel, Phosphor, Arsen, hervorgerufen werden, so daß der im gewöhnlichen Konverter oder im Martinofen erschmolzene Handelsstahl nicht mehr weiter von den darin noch enthaltenen Schädlingen befreit zu werden braucht, sondern lediglich zur Erreichung eines günstigen Gefügebau im elektrischen Ofen nachraffiniert wird, um dadurch zu einem ganz wertvollen Qualitätsmaterial zu werden.

Diese Tatsache ist von ganz hervorragender Bedeutung für die Großindustrie. Als vor etwa fünf Jahren die Resultate der ersten auf wirklich technischer Basis arbeitenden Elektrostahlanlagen bekannt wurden, hat sich in der Fachpresse ein lebhafter Meinungsaustausch darüber entsponnen, welche Rolle der Elektroofen in der Zukunft spielen würde, und man war im allgemeinen mit Recht der Ansicht, daß er nur für gewisse in geringeren Mengen erzeugte Qualitäten eine Bedeutung erlangen, und daß er in der Großindustrie so lange keinen Platz finden könne, als nicht ein Elektrostahlverfahren gefunden würde, bei dem es möglich ist, in ganz kurzer Zeit und unter Aufwendung ganz geringer Mehrkosten große Mengen Elektrostahl heranzuschaffen.

Heute, nach kaum fünfjähriger Entwicklung der Elektrostahlerzeugung, ist es uns in Remscheid gelungen, das hierzu geeignete Verfahren der Welt in unserem *sauren* Verfahren zur Verfügung zu stellen. Wir nennen das Verfahren *saure*, weil es aus der Analogie mit dem sauren Tiegelstahlprozeß hervorgegangen ist; es kann aber sowohl auf basischem wie auf saurem Herd durchgeführt werden. Der Prozeß auf saurem Herd ist aber immer noch um ein Drittel billiger als derjenige auf basischem Herd, und ist daher für die Großindustrie, wo es, wie gesagt, keinesfalls auf weitere Entfernung von chemischen Schädlingen ankommt, das gegebene Verfahren. In dem sauren Ofen wird der Tho-

masstahl in großen Öfen bei den Stromkosten, wie sie auf großen Hüttenwerken durch die Ausnutzung der Hochofengase gegeben sind, unter Aufwand von 4–5 M für Raffinationskosten⁴⁾ in ein Produkt verwandelt, welches höherwertig ist, als Martinstahl. Die Umwandlungskosten sind aber unter vielen Verhältnissen geringer, als die Differenz zwischen den Erzeugungskosten von Thomas- und Martinstahl.

M. H.! Elektrostahl, besser und billiger als Martinstahl! In diesem kurzen Worte liegt wohl die ganze zukünftige Entwicklung der Großisenindustrie begründet, welche aber, das muß ich besonders hervorheben, nicht nur ein Zukunftstraum ist, sondern heute bereits kräftig eingesetzt hat. Auf Gesellschaft Deutscher Kaiser in Bruckhausen ist ein 25 t-Héroultofen im Bau, nachdem ein einjähriger Betrieb mit zwei 6 t-Öfen den Beweis für die Güte und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in vollem Maße ergeben hat. Dieser Ofen, welcher Ende dieses Jahres in Betrieb kommt, wird eine Tagesleistung von 12–15 Chargen, also etwa 300 bis 400 t täglich haben und also voraussichtlich jährlich 80–100 000 t Elektrostahl auf den Markt bringen. Außer diesem einen Ofen haben wir in Deutschland fünf weitere Öfen von 20–22 t im ernstesten spruchreifen Projekt.

Wir werden also voraussichtlich etwa Mitte nächsten Jahres eine Anzahl solcher großer Öfen im Betrieb haben, und da auch die anderen großen Hüttenwerke sich dieser Entwicklung nicht verschließen können, so ist damit zu rechnen, daß etwa in 2–3 Jahren, also 7–8 Jahre, nachdem die erste industrielle Elektrostahlanlage der Welt dem Betriebe übergeben wurde, die Elektrostahlerzeugung ein Gemeingut der ganzen deutschen Großindustrie geworden sein dürfte. Wenn ich diese Tatsache hier feststelle, so darf ich das wohl mit freudiger Genugtuung tun; denn daß diese Entwicklung, die selbst in unserer raschlebigen Zeit einzig dasteht, einen solchen Verlauf nehmen konnte, ist auf unsere eigene zielbewußte Arbeit zurückzuführen. Und zum Schluß werden Sie mir wohl gestatten, meine persönliche Meinung dahin zu äußern, daß der Träger dieser Entwicklung zum Großbetriebe in der Zukunft fast ausschließlich der durch mich vertretene Héroultofen sein wird, wie er ja heute bereits an Zahl alle anderen Ofensysteme zusammen überflügelt hat. [A. 143.]

Naturfarbige Photographien.

Von E. LEWY, Steinbeck.

(Eingeg. 9.9. 1911.)

Bekanntlich gibt es ein photographisches Kopierpapier, das sog. Ausbleichpapier, welches, unter einem farbigen Transparent belichtet, das Original in seinen natürlichen Farben zeigt. Wenn nun das Ausbleichverfahren, welches sicherlich den aussichtsreichsten und gangbarsten Weg zur Erzeugung naturfarbiger Kopien darstellt, bisher prak-

⁴⁾ Inzwischen in großen amerikanischen Öfen durchgeführte Schmelzungen haben gezeigt, daß diese Raffinationskosten in der Praxis noch um 30–40% unterschritten werden.