

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 209—216

Aufsatzteil

4. September 1917

## Das Metallspritzverfahren, seine wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen.

Von HANS ARNOLD.

(Eingeg. 26.7. 1917.)

Seit langem kennt man zwei Verfahren, um metallische Überzüge auf anderen Körpern, insbesondere auf Metallen zu erzeugen. Das eine betrifft die Herstellung des Überzugs durch Eintauchen in geschmolzenes Metall (Feuerverzinkung, Feuerverzinnung), nach dem zweiten scheidet man die Metalle aus geeigneten Bädern mittels galvanischen Stromes ab. Zu diesen Verfahren sind in den letzten Jahren noch einige andere getreten, von denen insbesondere das Metallspritzverfahren allgemeine Aufmerksamkeit erregt hat.

Das Spritzverfahren zur Herstellung von Überzügen, auch von Metallüberzügen, ist seit langem bekannt. Während aber Farb-, Lack- und Bronze- (Tinktur-) überzüge schon vor vielen Jahren Eingang in die Technik gefunden haben, hat das Metallspritzverfahren praktische Bedeutung erst durch die Arbeiten des Schweizer Ingenieurs M. U. Schoop in Zürich gefunden. Schoop hat gemeinschaftlich mit Herrn Krennath durch seine Drahtspritzpistole einen Apparat geschaffen (Abb. 1), durch den eine technische und wirtschaftliche Verwendung des Verfahrens möglich geworden ist. Das Prinzip des

Apparates beruht bekanntlich darauf, daß Metalldraht durch eine Turbine regelmäßig vorgeschoben und in einem Düsenystem durch eine Knallgasflamme geschmolzen wird. Der geschmolzene Metalltropfen wird durch Preßluft von etwa 3 Atm. zerstäubt und auf die Unterlage aufgetrieben.

Obwohl das Verfahren in allen Ländern patentiert ist, und sich seit etwa 1913 in den meisten Ländern Gesellschaften zur Ausbeutung der Patente gegründet haben, ist über die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens bisher merkwürdig wenig bekannt geworden. Dies ist um so erstaunlicher, als seither fortlaufend durch alle Tageszeitungen der Welt eine von Schoop äußerst rührig betriebene Propaganda gemacht wird, die allerdings auch zur Verbreitung einer ganzen Reihe von unrichtigen Vorstellungen über das Verfahren und seine Anwendungsmöglichkeiten geführt und damit umgekehrt die Einführung des Verfahrens in die Industrie oft erheblich erschwert hat.

Vor einigen Wochen ist nun ein Buch von M. U. Schoop und H. Günther unter dem Titel: „Das Schoop'sche Metallspritzverfahren, seine Entwicklung und Anwendung, nebst einem Überblick über seine Stellung zu den übrigen Metallisierungsmethoden und einen Abriß seiner Patentgeschichte“<sup>1)</sup>, erschienen. Die in dem

Buch niedergelegten Anschaulungen über die wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen des Verfahrens sind nicht geeignet, die wünschenswerte Klarheit über dasselbe und seine Anwendungsmöglichkeiten zu schaffen. Es soll daher hier auf Grund mehrjähriger eigener Arbeiten und Erfahrungen der Versuch einer streng sachlichen und kritischen Würdigung unternommen werden.

Die Art, wie ein Metallüberzug zustande kommt, und seine Struktur habe ich vor kurzem an Hand von mikroskopischen Untersuchungen<sup>2)</sup> aufklären können. Ich hatte gezeigt, daß der geschmolzene Metalltropfen durch den Luftstrom von dem Draht in ähnlicher Weise abgezogen wird wie ein Stück erweichtes Glas. So erklärt sich die luftschiffartige Struktur der einzelnen Teilchen, die bei ein- und demselben Metall und bei demselben Spritzapparat gleichzeitig in sehr verschiedenen Größen zwischen 0,01 mm und 0,15 mm erzeugt werden. Abbildung 2 zeigt mehrere solche Zinkteilchen, von denen

nur eines schärfer die Struktur erkennen läßt. Das Gefüge des gespritzten Metalls ist, was ja eigentlich von vornherein durchaus wahrscheinlich war, krystallinisch und nicht amorph, wie Schoop merkwürdigweise angibt. Weitere Beweise für die krystallinische Struktur finden sich, abgesehen von der einfachen mikroskopischen Betrachtung, auch in dem Auftreten von Gleitlinien durch Deformation derselben Krystalle beim Spritzvorgang, wie z. B. Abbildung 3 an dem Schliff eines Kupferüberzugs zeigt.

Das Charakteristische für den Aufbau eines gespritzten Metallüberzugs oder Metallkörpers sind aber

die von mir als Spritzwellen bezeichneten Begrenzungslinien der einzelnen Spritzteilchen. Die Teilchen werden beim Auftreffen platt geschlagen und bilden längliche, häufig wellig gebogene Plättchen. Die Spritzwellen können nur im Quer- oder Längsschnitt auftreten, während senkrecht zum gespritzten Strahl die Teilchen als runde, unregelmäßig aufeinander gelagerte Plättchen erscheinen, ähnlich etwas verschoben übereinander gestapelten Tellern. Abbildung 4 zeigt die Spritzwellen im Querschnitt bei einem Aluminiumüberzug auf Eisen, Abbildung 5 gespritztes Eisen im Aufriß. Die zahlreichen von Schoop in seinem Buch abgebildeten mikrophotographischen Aufnahmen sind sämtlich für die Erkenntnis der Struktur der Metallüberzüge ohne Wert, da keinem der früheren Beobachter die Auffindung der für das Metallspritzverfahren charakteristischen Spritzwellen gelungen ist.

In diesem Zusammenhang wird auch die von Schoop aufgestellte Behauptung, daß die Teilchen beim Auftreffen miteinander verschweißen, widerlegt. Ein Verschmelzen oder Verschweißen tritt nur bei Metallen von niedrigem Schmelzpunkt ein, wenn durch Spritzen dicker Schichten eine Summation der Erwärmung dies ermöglicht. Bei normalen dünnen Schichten ist eine solche Verschwei-

<sup>1)</sup> Verlag der „Technischen Monatshefte“, Frankfurter Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

<sup>2)</sup> Über die Struktur von Metallüberzügen, die nach dem Metall spritzverf. hergestellt sind (Z. f. anorg. u. allgem. Chemie 99, 67 [1917]).

Bung nie zu beobachten gewesen; vielmehr gelingt es, wie die Mikrophotographien zeigen, stets, die einzelnen Teilchen nebeneinander abgegrenzt<sup>3)</sup> zu erkennen. Die mikroskopische Untersuchung gestattet lediglich den Schluß, daß die Teilchen weich auf die Unterlage auftreffen oder beim Aufprall wieder weich werden.

Abbildung 6 stellt Zinkteilchen dar, die auf Glas gespritzt sind, auf welchem die Teilchen schlecht haften. An einer Stelle sitzen dieselben fest und ziehen sich, da sie noch weich sind, zu Ringen oder Halbmorden zusammen.

Ebenso wenig wie ein Verschweißen oder Legieren tritt aber ohne besondere Nachbehandlung eine Legierung mit der Unterlage ein. Während man z. B. bei der Feuerverzinkung oder der Sherardisierung an den Grenzlinien zwischen Eisen und Zink eine Legierungsschicht im Mikroskop festzustellen vermag, hat man zwischen Eisen und Zink beim gespritzten Überzug eine deutlich erkennbare Trennungsfuge. Abbildung 7 zeigt einen dergartigen Schliff, Abbildung 8 dasselbe Metallstück in der

Wärme nachbehandelt, wobei eine legierte Schicht erzeugt wurde.

Diese Betrachtungen geben ohne weiteres die Aufklärung dafür, daß für das Metallspritzverfahren die Oberfläche des zu überziehenden Körpers aufgerauht werden muß, und zwar ist die Anwendung eines

getrieben und den größeren Partikeln angepaßt werden. Daß diese starke Aufrauhung für die Technik und im Kunstgewerbe in vielen Fällen einen Nachteil bedeutet, ist klar, und es muß daher für die Zukunft eine Verfeinerung des Korns angestrebt werden. Es kommt also bei der Vorbereitung der zu metallisierenden Fläche beim Metallspritzverfahren weniger auf die Sauberkeit und Rostfreiheit an als auf Herstellung einer Fläche, die zur Verankerung und Plombierung der Metallteilchen geeignet ist. Auch diese Voraussetzung tritt in den Ausführungen von Schoop nicht mit der wünschenswerten Klarheit hervor.

Aus den Untersuchungen folgt nun weiter, daß die Haftfestigkeit des gespritzten Überzugs, da keine Legierung eintritt, erheblich geringer ist als diejenige von feuerverzinkten oder feuerverzinnnten Überzügen. Da ferner die Spritzteilchen größer sind als die nach dem galvanischen Verfahren abgeschiedenen, so ist auch hier das Spritzverfahren zunächst noch im Nachteil. Beim Biegen trennt sich insbesondere bei stär-

keren Schichten der Überzug zu leicht von der Unterlage, was zu vielfachen Beanstandungen in der Technik Anlaß gegeben hat. Da die Temperatur der Metallteilchen immerhin erheblich höher ist als die der Unterlage, so kommt auch die verschiedene Wärmeausdehnung als störender Faktor hinzu. So erklärt es sich, daß das Ausbessern von Stellen, bei denen der gespritzte Überzug durch irgendeinen Umstand abgesprungen ist, vielfach großen Schwierigkeiten begegnet, indem beim Abkühlen das nachträglich aufgespritzte Metall von der Unterlage wieder losläßt. Sehr häufig muß dann der ganze Überzug entfernt und von neuem aufgebracht werden.

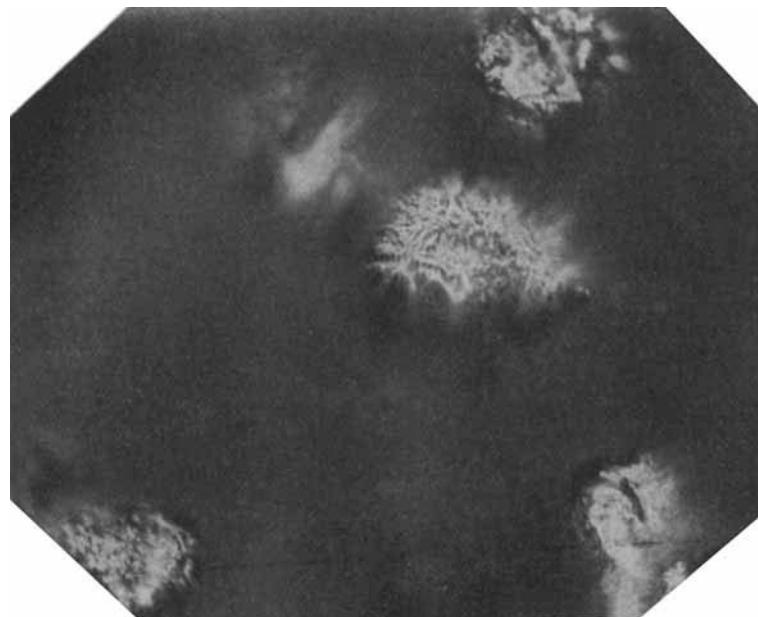


Abb. 2. Zink, 250 mal vergrößert.



Abb. 3. Kupfer, 500 mal vergrößert.

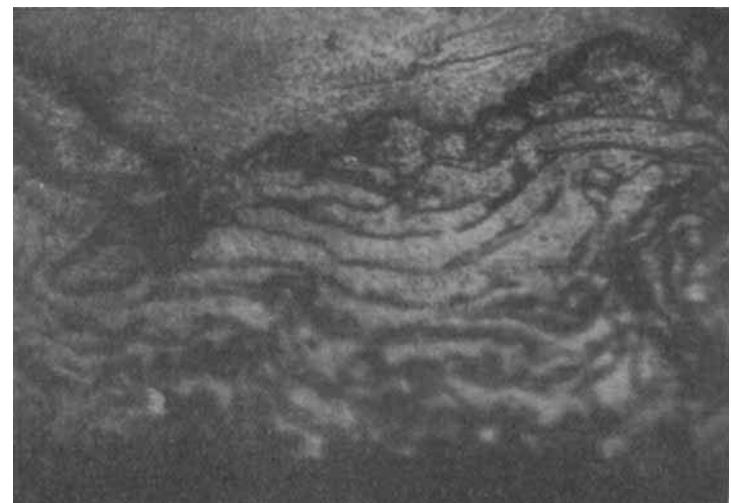


Abb. 4. Aluminium auf Eisen, 440 mal vergrößert.

Sandstrahlgebläses zweckmäßig und in den meisten Fällen sogar erforderlich, da das Beizen mit Säure zu geringe Rauhigkeit gibt. Nach den an Hand der mikroskopischen Beobachtungen und Aufnahmen gegebenen Darlegungen ist dies ohne weiteres einleuchtend, da ja die Metallteilchen sich lediglich mechanisch auf der Unterlage verankern und infolgedessen in die Vertiefungen passen müssen, wie der Schlüssel in das Schloß. Da die einzelnen Metallteilchen in derselben Spritzperiode aber, wie dargelegt, in ihrer Größe außerordentlich schwanken, so muß auch die Rauhigkeit ziemlich weit

Die nach dem Metallspritzverfahren hergestellten Metallkörper oder -überzüge sind daher nicht etwa mit Metallguß vergleichbar, sondern stellen eine Metallpappe dar, bei der die einzelnen Teilchen durch Verfilzung miteinander verbunden sind. Gespritzten Metallkörpern fehlt deshalb auch vor allem der Metallklang.

Daß die Geschwindigkeit der Metallteilchen nicht ausreicht, um ein Schmelzen oder Verschweißen zu bewirken, lehrt eine einfache Rechnung. Bezeichnet man mit  $t$  die Schmelztemperatur des Metalls, mit  $c$  die spezifische Wärme, mit  $s$  die Schmelzwärme, mit  $v$  die Geschwindigkeit des Metalls vor dem Aufprall und mit  $p$  das Gewicht eines Metallteilchens, so ergibt sich für die Energie

<sup>3)</sup> Arnold, loc. cit. S. 71.

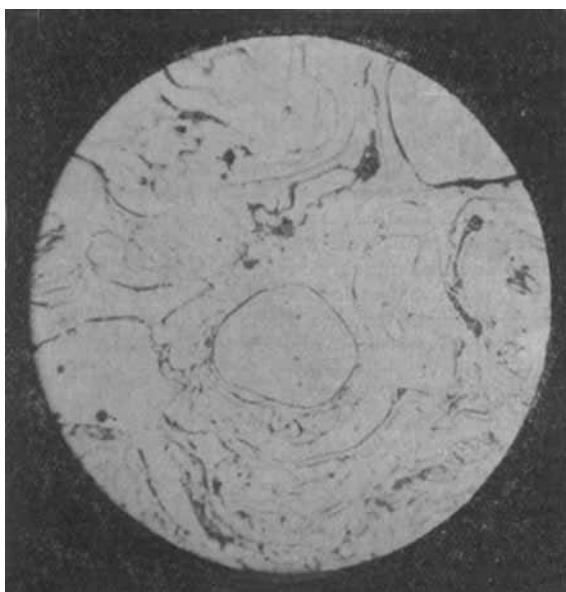


Abb. 5. Gespritztes Eisen, Spritzfläche senkrecht auf Beobachtungsrichtung und Spritzstrahlung, 250 mal vergrößert.

in calorischem Maß, die beim Aufprall vorhanden sein muß, um die Metallteilchen zu schmelzen:

$$\frac{pv^2}{2g \cdot 427} = p [c \cdot (t-70) + s].$$

Hierbei ist angenommen, daß die Temperatur der auftreffenden Metallteilchen, wie dies z. B. beim Aluminium der Fall ist,  $70^\circ$  beträgt. Hieraus folgt

$$v = 91 \sqrt{c(t-70) + s}.$$

Wertet man diese Formel aus, so ergibt sich die zur Bewirkung des Schmelzens erforderliche Geschwindigkeit für die einzelnen Metalle aus nachstehender Tabelle:

Blei	Zinn	Zink	Aluminium	Kupfer
337	446	763	1274	1046 m pro Sekunde.

Diese Zahlen zeigen zur Genüge die Unmöglichkeit des Schmelzens durch Aufprall, wenn man sich dazu noch vergegenwärtigt, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit des aufschleudernden Gases

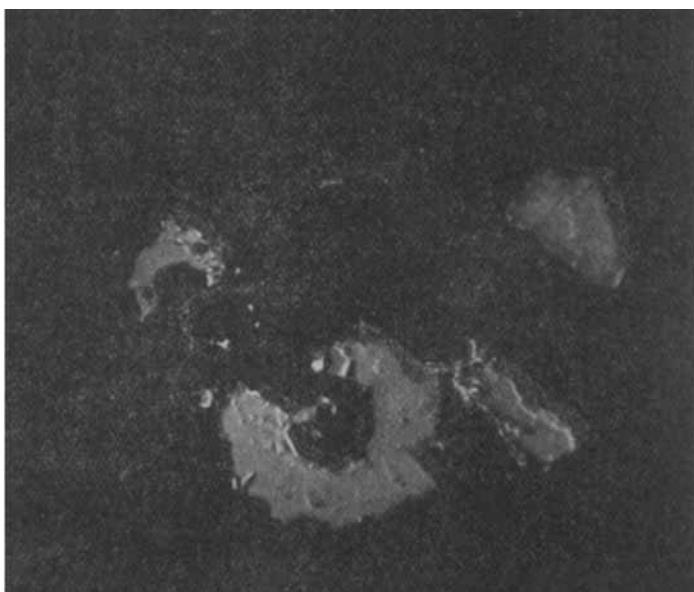


Abb. 6. Zink auf Glas gespritzt, 280 mal vergrößert.

aus einer einfachen Düse wenig höher ist als die Schallgeschwindigkeit. Ich habe nun weiterhin auch versucht, annähernd die Geschwindigkeit der Teilchen experimentell zu bestimmen. Dabei sind von vornherein folgende Überlegungen anzustellen: Um zu praktisch brauchbaren Resultaten zu kommen, muß man die Geschwindigkeit in demjenigen Abstand bestimmen, in dem man den zu metallisierenden Körper von der Düse des Apparates abhält. In verschiedenem Abstand von der Düse ist, wie ohne weiteres einleuchtet, die Geschwindigkeit infolge des Reibungswiderstandes der Luft sehr verschieden. Die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen ist auch untereinander infolge ihrer sehr verschiedenen Größe erheblich verschieden. Immerhin geben die Versuche mindestens über die Größenordnung interessante Anhaltspunkte. Der von mir benutzte Apparat ist schematisch in Abb. 9 dargestellt. Auf einer gemeinschaftlichen Achse C sitzen zwei gleichgroße, kreisförmige Metall- oder besser Glasscheiben A und B im Abstand L. Hinter der Scheibe B ist, nicht mit der Achse verbunden, ein Schirm S aufgestellt, in den mittels Schlitz gewogene und aufgerauhte Metallbleche hineingesteckt werden. Die Scheiben haben eine Reihe kreisförmiger Löcher, die voneinander alle den gleichen Abstand haben,

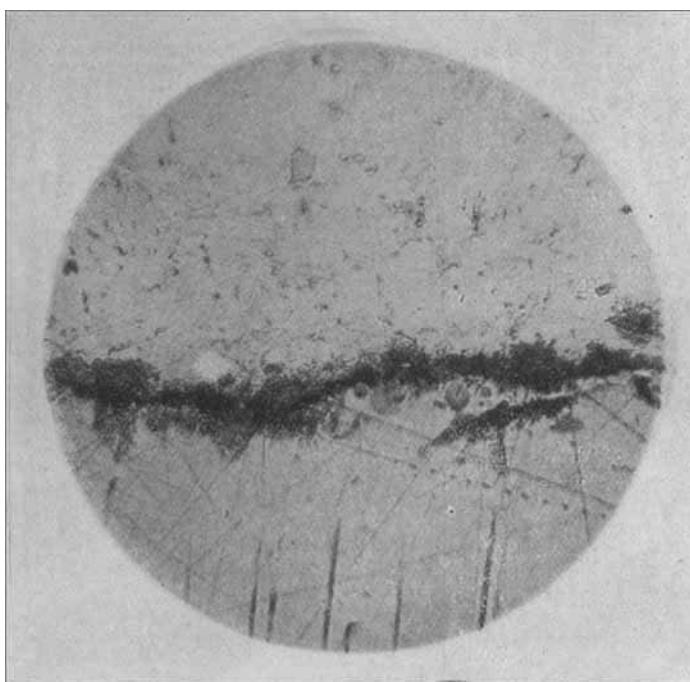


Abb. 7. Zink auf Eisen gespritzt, 500 mal vergrößert.

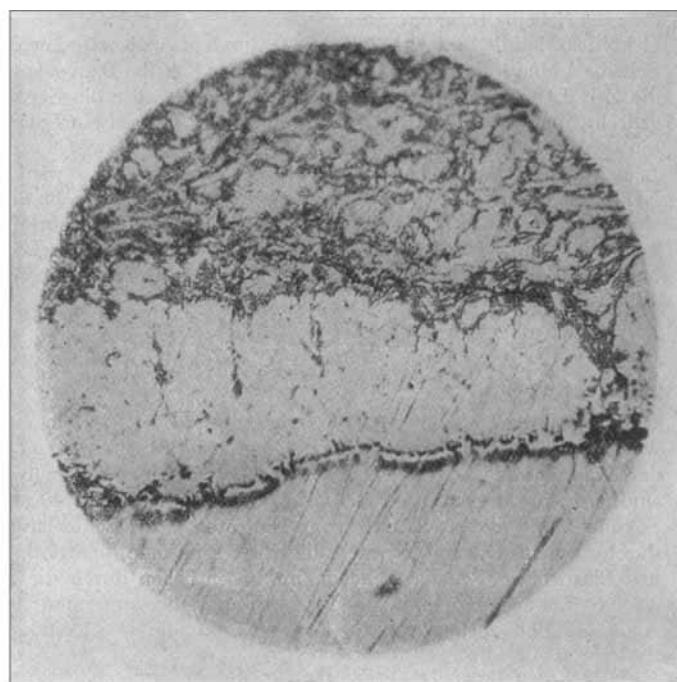


Abb. 8. Zink auf Eisen gespritzt, 500 mal vergrößert.  
(Nachbehandlung in der Wärme.)

und deren Mittelpunkt auf einem mit dem Scheibenrand konzentrischen Kreise liegt. Die Löcher sind so angeordnet, daß zwischen

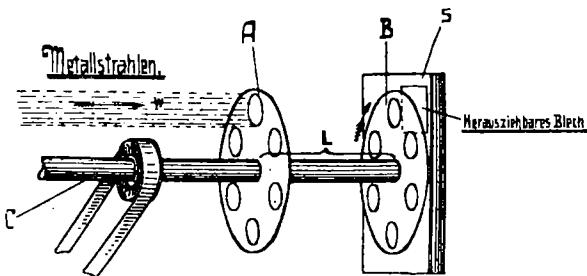


Abb. 9.

je zwei Löchern noch ein Kreis von der gleichen Größe der Löcher Raum hat. Die Scheiben sind eingefettet, damit möglichst wenig Metall beim Herauspritzen haften bleibt, und Änderungen der Loch-

eines Spritzteilchens mindestens gleich der Anfangsgeschwindigkeit eines deutschen Infanteriegescosses, 900 m, sei, ist daher unrichtig und, wie obige Ausführungen zeigen, schon aus theoretischen Gründen unzulässig.

Für die Anwendbarkeit des Verfahrens interessieren besonders zwei Eigenschaften: die Dichte der Überzüge und der Oxydgehalt. Fragt man Schoop nach der Dichte, so antwortet er merkwürdigerweise in seinen sämtlichen Publikationen mit der Gegenfrage: Was ist Dichte? Dabei führt er eine Reihe von Vergleichen gewissermaßen über die Relativität der Dichte an. Meines Erachtens handelt es sich nur um den Vergleich der Dichte gespritzter Körper mit derjenigen von geschmolzenen Metallen. Eine Gegenüberstellung der spezifischen Gewichte würde also diese Frage eindeutig erledigt haben, allerdings nicht zum Vorteil des bisherigen Metallspritzverfahrens. Die Vergleichsversuche, die in der folgenden Tabelle niedergelegt sind, wurden in der Weise ausgeführt, daß die gespritzten Metallstücke von allen Seiten geschliffen und poliert wurden, so daß die Oberfläche vollständig glatt war. Alsdann wurde das spezifische

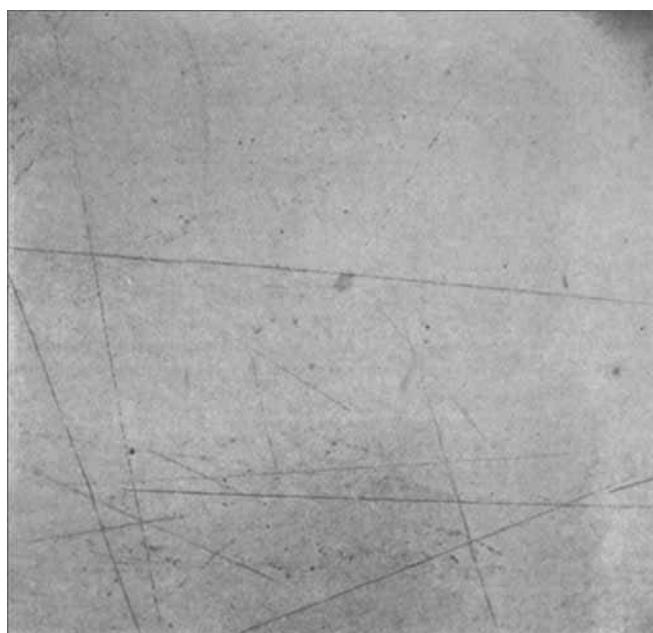
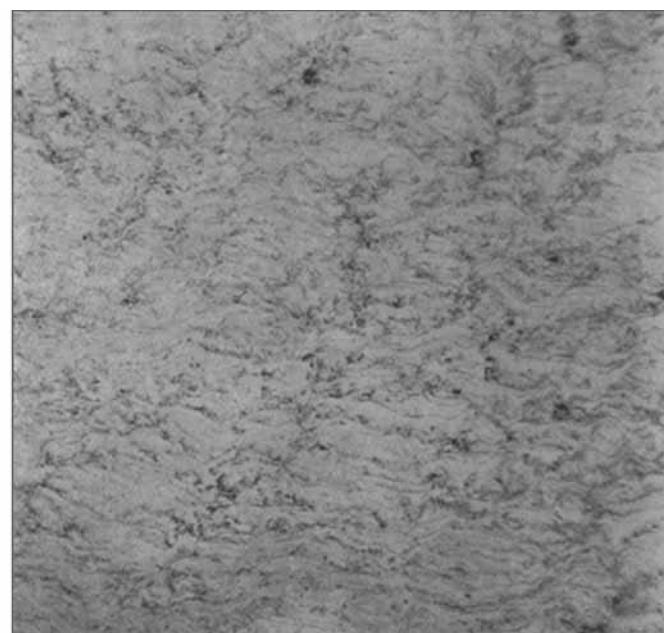


Abb. 10. Kupfer, gespritzt und poliert, 100 mal vergrößert.

Abb. 11. Kupfer, gespritzt, Ätzpolitur, Cu<sub>2</sub>O sichtbar, 100 mal vergrößert.

weite vermieden werden. Zur Messung der Geschwindigkeit läßt man die Scheibe rotieren. Ihre Geschwindigkeit pro Sekunde sei u. Geht der Metallstrahl zur Zeit t = 0 durch das oberste Loch der Scheibe A hindurch, so braucht er, um bis zur Scheibe B zu gelangen, die Zeit L/W. Während dieser Zeit haben sich aber die Scheiben gedreht, und dabei fällt der Metallstrahl nicht voll auf ein Loch der hinteren Scheibe, sondern zum Teil auf die Stelle zwischen zwei Löchern. Läßt man die Scheibe schneller rotieren, so wird der Niederschlag auf dem gebogenen Blech immer geringer, geht durch ein Minimum und erreicht dann nach einiger Zeit wieder ein Maximum. Ist T die Umlaufszeit der Scheibe, p die Anzahl der Löcher und u die Zahl der Umdrehungen, bei der der Niederschlag sein erstes Minimum erreicht, so ist

$$\frac{T}{2p} = \frac{1}{2pu} = \frac{L}{W} \quad \text{oder}$$

$$W = 2pu \cdot L.$$

Die praktischen Messungen, die nach dieser Methode angestellt wurden, zeigten, daß die Geschwindigkeiten in 10 cm Abstand von der Düse, auf den Durchschnitt der Teilchen genommen, sehr gering sind, z. B. für Messing rund 120 m pro Sekunde, für Zink 140 m pro Sekunde, und beweisen, daß vom Eintreten eines Schmelzflusses durch mechanische Energie nicht die Rede sein kann, und daß auch das Plastischwerden der Teilchen im wesentlichen durch die sukzessive Erwärmung und die Flammennähe hervorgerufen wird. Auch die Behauptung von Schoop<sup>4)</sup>, daß die Geschwindigkeit

Gewicht in bekannter Weise nach der Auftriebsmethode oder mit dem Überlaufpyknometer bestimmt.

	Spezifische Gewichte gespritzter Metalle	Spezifische Gewichte geschmolzener Metalle
Zinn	6,820 6,809 6,837	6,82
Zink	6,236 6,300 6,250 6,514	7,286 6,922
Bronze	7,81 7,771 7,749	8,76
Messing	7,237 7,526 7,209 7,323	8,299
Alumin- ium	2,262 2,335 2,309 2,344	2,54
Blei	9,764 9,768 9,750 9,812	11,362
Kupfer	7,536 7,532 7,809 7,564 7,122	8,933

<sup>4)</sup> Vgl. den Prospekt der Werke für Metallisierung, Zürich, und: „Über mein Metallspritzverfahren“, Techn. Monatshefte 4, 2 [1913].

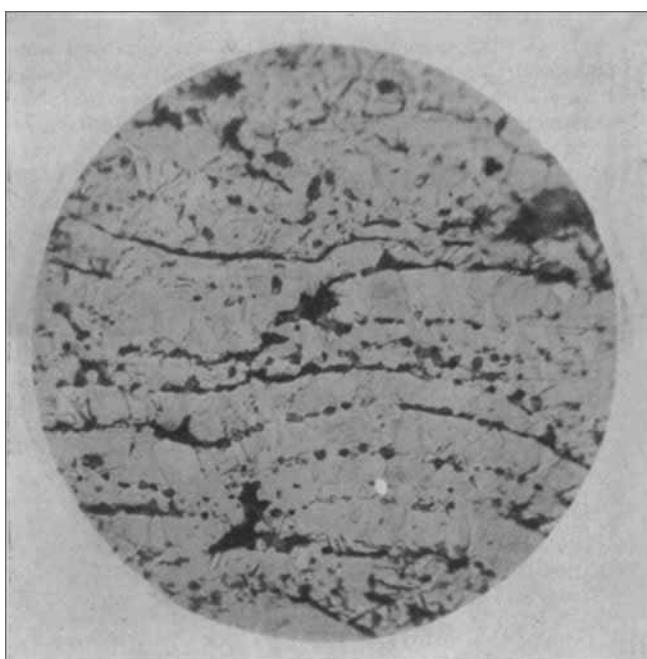


Abb. 12. Kupfer, gespritzt, im Vakuum auf 800° erhitzt, 700 mal vergrößert.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß hier zurzeit noch ein sehr wunder Punkt des Metallspritzverfahrens liegt. Aus den Dichtebestimmungen ergibt sich, daß das gespritzte Metall Hohlräume und Gaseinschlüsse aufweisen muß. Ferner macht das außerordentlich geringe spezifische Gewicht des gespritzten Metalls wahrscheinlich, daß auch erhebliche Oxydbildung stattfindet. Insbesondere das spezifische Gewicht des gespritzten Kupfers ist um rund 16% geringer als das des gegossenen. Die Schwankungen der einzelnen Werte untereinander zeigen auch, daß das Gefüge trotz gleichmäßiger Herstellung bei dem gespritzten Metall ungleichmäßig ist. Durch Glühen im Vakuum läßt sich, insbesondere beim Kupfer, eine Erhöhung der Dichte auf 8,11 erzielen.

Die Vermutung, daß beim Spritzen eine gewisse Oxydation eintritt, ließ sich nun durch Versuche bestätigen. Besonders geeignet hierfür ist Kupfer, dessen Oxydulgehalt bei mikroskopischer Beobachtung durch die bekannten blauen Perlen von Kupferoxydul leicht nachweisbar ist. Poliert man ein Stück gespritztes Kupfer, ohne es zu ätzen, so erhält man eine glatte, blanke Oberfläche, auf der

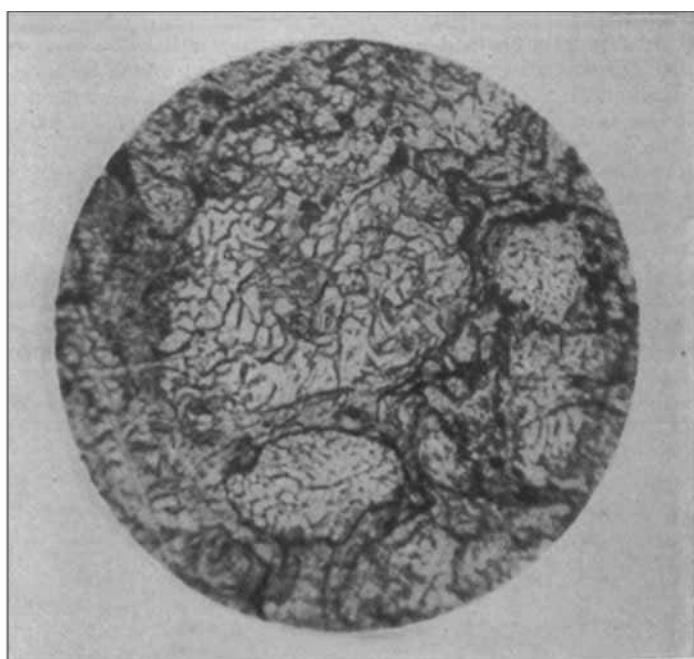


Abb. 13. Messing, gespritzt, 1200 mal vergrößert.  
( $\beta$ -Messing und Umwandlung in  $\gamma$ -Messing.)

noch nichts zu sehen ist (Abb. 10). Atzt man aber beim Polieren durch Zusatz von etwas Ammoniak den Schliff an, so werden sofort Einschlüsse von Kupferoxydul sichtbar (Abb. 11). Noch deutlicher kann man das Gefügebild entwickeln, wenn man die Probe im vollständigen Vakuum ausglüht, wobei natürlich das Vakuum auf das sorgfältigste kontrolliert werden muß, so daß kein Sauerstoff eindringen kann. Abb. 12 zeigt ein im Vakuum auf 800° erhitzen Stück Kupfer. Beim stufenweisen Erhitzen im Vakuum treten die blauen Kupferoxyduleinschlüsse besonders längs der Spritzwellen immer deutlicher hervor, über 500° beginnt das Kupferoxydul in kleinen Tröpfchen zusammenzufließen. Eine Wärmetönung bei langsamem gleichmäßigen Erhitzen, die auf eine feste Lösung des Sauerstoffs bzw. des Kupferoxyduls im Spritzkupfer hingewiesen hätte, konnte nicht festgestellt werden. Es scheint vielmehr, daß das Kupferoxydul im gespritzten, nicht erhitzen Kupfer als feinste Emulsion enthalten ist, während beim Erhitzen in bekannter Weise eine Einformung stattfindet, so daß immer deutlicher ausgebildete Kupferoxydulkristalle erscheinen.

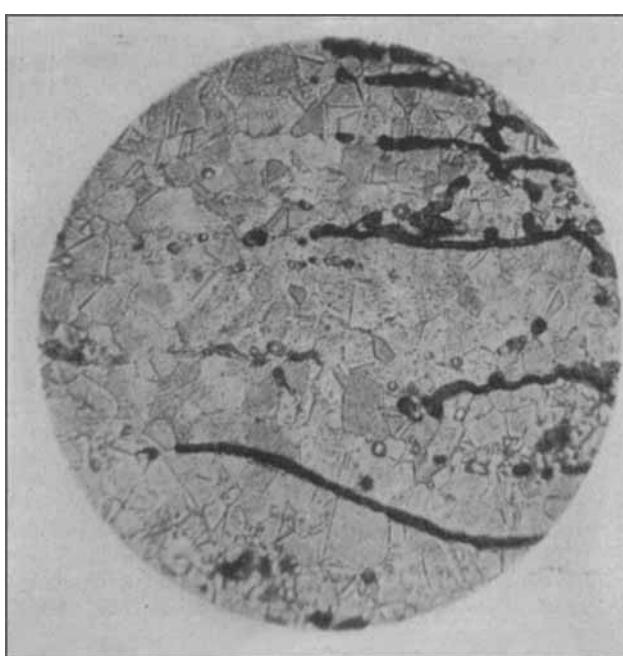


Abb. 14. Bronze, nach dem Glühen im Vakuum bei 500°, 700 mal vergrößert. ( $\alpha$ -Mischkristall.)

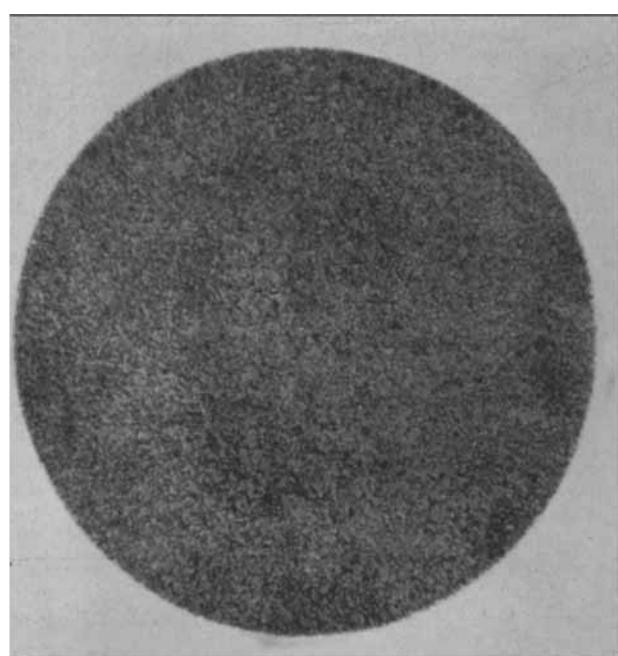


Abb. 15. Silberstahl, Anlieferungszustand, 500 mal vergrößert.  
(Körniger Perlitz.)

Die chemische Untersuchung ergab in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund im Durchschnitt einen Gehalt von etwa 0,4% Sauerstoff, entsprechend 4% Kupferoxydul. Auch bei sämtlichen anderen Metallen konnten oxydische Einschlüsse, wenn auch in geringerem Maße, teils chemisch, teils metallographisch nachgewiesen werden. In Abb. 13 und 14 gebe ich noch Aufnahmen von Messing und Bronze, bei denen auch die einzelnen Gefügeteile von Interesse sind. Das Messing wird z. B. durch den Spritzvorgang als  $\beta$ -Messing, das sich zum Teil in  $\gamma$ -Messing umgewandelt hat, abgeschieden.

Trotz aller bisherigen Ableugnung eines Eintretens der Oxydation ist diese doch von vornherein im höchsten Maße wahrscheinlich, und ist wohl auch von Schoop selbst und anderen vermutet worden, da vielfach die Verwendung indifferenter oder reduzierender Gase an Stelle der Zerstäubungsluft geraten wird<sup>5)</sup>. Allerdings hat man meiner Ansicht nach die Preßluft zu Unrecht verdächtigt. Die Oxydation tritt vielmehr in der Knallgasflamme selbst ein. Bedenkt man, daß eine gewöhnliche Bunsenflamme in ihrem Außenmantel eine Temperatur von bereits  $1800^\circ$  hat, und berücksichtigt man, daß die Knallgasflamme des Spritzapparates auch Metalle



Abb. 16. Silberstahl, verspritzt, 1200 mal vergrößert.  
(Hardenit.)

wie Kupfer und Eisen in einem Bruchteil einer Sekunde im Spritzapparat zum Schmelzen bringen muß, so leuchtet ohne weiteres ein, daß die Flamme so heiß ist, daß ein Teil des Wasserdampfes wieder dissoziert. Viktor Meyer und Langen konnten bereits bei  $1200^\circ$  Knallgas nachweisen, und Haber berechnet die Menge Knallgas in einem Liter Wasserdampf bei  $1723^\circ$  zu etwa 20 ccm<sup>6)</sup>. Dieser Sauerstoff, der aus der Dissoziation des Wasserdampfes entsteht, muß aber in statu nascendi eine gewisse Oxydation bewirken, während andererseits das Metallteilchen, sobald es aus der Flamme herauskommt, durch den infolge der Expansionskälte noch abgekühlten Luftstrom spontan abgeschreckt wird, wodurch chemische Einwirkung unmöglich wird.

Besonders bemerkenswert ist, daß Zink und Messing auch nach dem Spritzen ziemlich oxydfrei sind, jedenfalls weniger als 0,01% enthalten. Analysiert man ein übliches Handelsmessing mit 65% Kupfer nach dem Spritzen, so findet man, daß der Kupfergehalt um etwa 1½% zugenommen hat. Das Zink wirkt also offenbar reduzierend, und das gebildete leichte Zinkoxyd verfliegt. Auch das Eisen zeigt nur geringe oxydische Einschlüsse, erleidet aber beim Spritzen die interessanteste Umwandlung. Abb. 15 stellt einen Eisendraht dar, der im Anlieferungszustand perlitisches Gefüge aufweist. Nach dem Spritzen aber ist eine Umwandlung in Hardenit (Abb. 16) von außerordentlich feinkristalliner Beschaffenheit festzustellen. Es verbrennt also ein Teil des Kohlen-

stoffs während des Schmelz- und Spritzvorgangs und verhindert dadurch die Oxydation, die sonst ziemlich weit gegangen wäre. Durch Zumischung solcher Substanzen, die Sauerstoff an sich binden, läßt sich vielleicht der Übelstand des Oxydierens beseitigen.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß mit der Umwandlung von Perlit in Hardenit, der nach H a n e m a n n<sup>7)</sup> aus einer Grundmasse von Martensit und unregelmäßigen Fetzen von Perlit besteht, eine erhebliche Härtung des gespritzten Materials eingetreten sein muß. Nach Schoop ist kennzeichnend für die gespritzten Überzüge, daß sie sämtlich ziemlich hart und spröde sind. Die Messungen, die mit dem Kugeldruckapparat nach Martens-Heyn angestellt wurden, haben, wie folgende Tabelle lehrt, im Gegenteil gezeigt, daß bis auf Zinn und Stahl eine Abnahme der Härte beim Spritzen eingetreten ist.

#### Härte von gespritzten Metallen, bestimmt mit dem Kugeldruckapparat von Martens-Heyn.

	geschmolzen	gespritzt
1. Blei . . . . .	18	12,65
2. Zinn . . . . .	10,85	14,9
3. Zink . . . . .	28	19,85
4. Aluminium . . . . .	19,3	19,5
5. Messing . . . . .	55,95	39,6
6. Bronze . . . . .	35,6	32,5
7. Kupfer (Raffinat) . . . . .	46,35	29,05
8. Eisen (Flußstahl) . . . . .	72,8	82,2

Die Sprödigkeit hat andere Ursachen. Sie ist darauf zurückzuführen, daß der gespritzte Metallkörper nicht aus verschmolzenen oder verschweißten, sondern nur aus verfilzten und ineinander verankerten Teilchen besteht, die leicht auseinanderbrechen; hinsichtlich der Härte muß aber noch bedacht werden, daß, wie die Dichtebestimmung zeigt, zahlreiche Hohlräume vorhanden sind, so daß möglicherweise die einzelnen Metallteilchen härter sind als etwa gegossenes Material, daß hingegen die Stahlkugel des Apparates den ganzen Metallkörper eben infolge dieser Hohlräume leichter zusammendrücken kann. Daß der Stahl beim Spritzen härter geworden ist, hängt, wie Abb. 16 zeigt, damit zusammen, daß eine Umwandlung des Gefüges eingetreten ist. Beim Zinn scheint, obwohl sich dies bisher direkt nicht nachweisen ließ, das gleiche geschehen zu sein.

Vorstehende Untersuchungen über das Gefüge und die Eigenschaften gespritzter Metalle geben meines Erachtens die Grundlage für die Beurteilung und Weiterentwicklung des ganzen Verfahrens. Es ist erstaunlich, wie wenig sich Schoop nach dieser Seite bemüht hat, Klarheit zu schaffen, obwohl dies vielmehr im Interesse der Einführung des Verfahrens gelegen hätte als die zahlreichen Anpreisungen und Mitteilungen über immer neue Verwendungszwecke, von denen man einen Teil auf Grund genauer Kenntnis des Verfahrens von vornherein als höchst unwahrscheinlich bezeichnen könnte. Um so merkwürdiger wird die Tatsache noch dadurch, daß Schoop sein Spritzverfahren für eine bahnbrechende Erfindung hält, deren Entwicklungsgeschichte er bis zu den unbedeutendsten Einzelheiten herab genau beschreibt. (Schluß folgt.)

#### Bemerkungen zu dem Bericht von Pusch über Wasseruntersuchungen in der Gegend von Leopoldshall.

Von O. LÜNING.

(Eingeg. 9./6. 1917.)

Auf Seite 93—95 der Zeitschrift für angewandte Chemie dieses Jahres hat Dr. A. Pusch Ergebnisse von Untersuchungen von Brunnenwässern aus der Gegend von Leopoldshall veröffentlicht, welche geeignet sind, das Interesse eines jeden zu erregen, der mit der Untersuchung von Wasser aus Gegenden zu tun hat, in denen die Verunreinigung von Wässern durch Salzlager oder Kaliawässer in Frage kommen kann. Bei der großen Bedeutung der Versalzungsfragen für weitere Kreise und bei dem Gebrauch, der von derartigen Veröffentlichungen bei der Erörterung dieser Fragen erfahrungsgemäß gemacht wird, halte ich es für angebracht, an dieser Stelle auf einige nicht unbeträchtliche Unstimmigkeiten hinzuweisen,

<sup>5)</sup> Z. B. D. R. P. 258 505, 284 911.

<sup>6)</sup> Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 160.

<sup>7)</sup> Stahl u. Eisen 1912, No. 34.