

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Köster

2

Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen

Erster Teil

Zunderfeste Legierungen

Von

Dr. Ing. W. Hessenbruch

Hanau a. M.

Mit 231 Abbildungen



Berlin

Verlag von Julius Springer

1940

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

Copyright 1940 by Julius Springer in Berlin.

ISBN 978-3-642-98576-8 ISBN 978-3-642-99391-6 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-99391-6

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1940

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist auf Grund eingehender Berührung des Verfassers mit allen Fragen der Herstellung und Verwendung hitzebeständiger Heizleiterlegierungen entstanden. Es beschränkt sich jedoch nicht auf die Heizleiterlegierungen sondern versucht das gesamte Gebiet der zunderfesten Legierungen im Zusammenhang zu behandeln. Dabei wurde Wert darauf gelegt, neben den praktischen Erfahrungen auch immer die wissenschaftlichen Grundlagen soweit als möglich heranzuziehen, so daß das Buch sowohl für den Praktiker wie auch für den auf diesem Gebiet wissenschaftlich arbeitenden von Interesse sein wird.

Das Buch wendet sich sowohl an den Metallurgen wie an die Kreise der Elektrowärme, seien es die Konstrukteure und Benutzer von Elektroöfen oder die Hersteller von Elektrowärmegegeräten.

Neben der Sammlung der Erfahrungen über zunderfeste Legierungen bringt das Buch zum erstenmal eine zusammenfassende Darstellung über die Wirkung kleiner Beimengungen auf die Zunderfestigkeit. Dieses Gebiet hat ganz neue Möglichkeiten zur Herstellung hitzebeständiger Legierungen eröffnet, und es ist daher nicht verwunderlich, wenn die nächste Zeit hierin noch weitere Erfahrungen und Ergänzungen der heute bestehenden Vorstellungen über die Wirkungen dieser Beimengungen bringen wird.

Der Heraeus-Vacuumschmelze und Herrn Dr. Rohn bin ich zu großem Dank verpflichtet, daß ich das reiche Erfahrungsmaterial dieser Firma bei der Zusammenstellung dieses Buches benutzen durfte. Herrn Dr. Rohn danke ich im übrigen für manche Ratschläge sowie sein dem Buch während der ganzen Entstehungszeit erwiesenes Interesse und die eingehende Durchsicht der Handschrift. Herrn Professor C. Wagner, Darmstadt, verdanke ich die Durchsicht des ersten Kapitels und manche wertvollen Anregungen dazu.

Die eigenen Untersuchungen wurden in der Hauptsache von Herrn Dr. K. Schichtel und Fr. E. Horst durchgeführt, denen ich auch an dieser Stelle dafür herzlich danke. Die Niederschrift sowie alle schriftlichen Arbeiten und Korrekturen besorgte meine Frau, ohne deren Hilfe das Buch neben meiner Tätigkeit im Betrieb nicht entstanden wäre. Fr. Dr. Ch. Francke danke ich für ihre Hilfe beim Lesen der Korrekturen.

Hanau a. M., im Dezember 1939.

W. Hessenbruch.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Die physikalisch-chemischen Vorgänge der Deckschichtenbildung . . .	1
II. Aufbau der Oxydhäute bzw. Deckschichten	17
III. Verfahren zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit	38
1. Optische Bestimmung der Dicke von Anlaufschichten	40
2. Bestimmung der Gewichtszunahme	42
3. Bestimmung der Gewichtsabnahme	45
4. Bestimmung der zur Reaktion benötigten Gasmenge	49
5. Bestimmung der Zerstörungszeit drahtförmiger Proben	50
a) Lebensdauer kennziffer von hitzebeständigen Werkstoffen für Heizwiderstände	56
b) Lebensdauer kennziffer von hitzebeständigen Werkstoffen für Industrieöfen	57
6. Bestimmung der Widerstandsänderung in der Wärme und Kälte	65
7. Sonstige Verfahren	68
IV. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Zunderbeständigkeit	74
Die wichtigsten Legierungsgruppen der hitzebeständigen Metallegie- rungen	74
a) Chrom-Eisen-Legierungen	74
b) Chrom-Nickel-Legierungen	79
c) Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen	87
d) Aluminium-Eisen-Legierungen	93
e) Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen	96
f) Silizium-Eisen-Legierungen	99
g) Chrom-Silizium-Eisen-Legierungen	100
h) Hitzebeständige Kupferlegierungen	102
V. Der Einfluß kleiner Beimengungen auf die Hitzebeständigkeit . . .	105
VI. Die Reaktion hitzebeständiger Metalle und Legierungen mit Gasen, Dämpfen usw. (außer Luft bzw. Sauerstoff)	118
1. Der Angriff durch Verbrennungsgase	118
2. Der Angriff durch Wasserstoff	124
3. Der Angriff durch Wasserdampf	134
4. Der Angriff durch Stickstoff	136
5. Der Angriff von Säuredämpfen und Halogenen	146
6. Der Angriff von schwefelhaltigen Gasen	147
7. Der Angriff geschmolzener Salze auf hitzebeständige Legierungen	160
8. Der Angriff von Schlacken, Emailen, Glasuren, Glas und anderen Silikaten auf hitzebeständige Legierungen	163
9. Der Angriff von keramischen Stoffen auf hitzebeständige Legie- rungen	171
10. Der Angriff geschmolzener Metalle auf hitzebeständige Legierungen	184
VII. Besondere Anwendungen zunderfester Legierungen	192
1. Heizleiterlegierungen	192
2. Gußlegierungen	215
a) Chrom-Nickel-Eisen-Gußlegierungen	216
b) Chrom-Eisen-Gußlegierungen	218
c) Hitzebeständiges Gußeisen	222
3. Zündkerzenelektroden	226
4. Hitzebeständige Legierungen für Thermoelemente	230
5. Zahnstifte aus Unedelmetallen	237
VIII. Einfluß des Herstellungsverfahrens für hitzebeständige Legierungen . .	240
Namenverzeichnis	248
Sachverzeichnis	250

I. Die physikalisch-chemischen Vorgänge der Deckschichtenbildung.

Blanke Metallstücke reagieren bei hohen Temperaturen mit Gasen, z. B. erhitzter Luft, meist sehr schnell (L. Frommer und M. Polanyi¹; G. Tammann und W. Köster²). In welchem Umfang eine Reaktion eintritt, ist eine Frage des Zersetzungsdruckes der gebildeten Verbindung und des Teildruckes des reagierenden Gases in der Atmosphäre. Ist der Zersetzungsdruck eines Oxydes größer als der Teildruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre, so tritt keine Oxydation ein. Wir bezeichnen

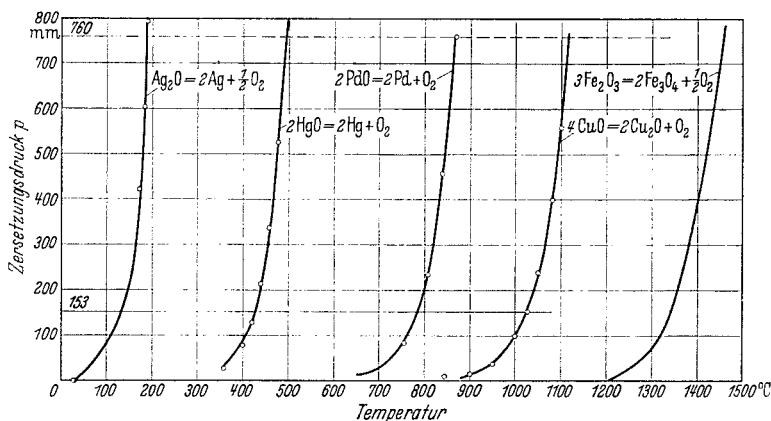


Abb. 1. Zersetzungsdruck leicht dissoziierender Oxyde.

solche Metalle als edel. Abb. 1 stellt die Dissoziationsdrucke einer Anzahl von Oxyden dar. Silberoxyd hat z. B. bei etwa 135°C , Palladiumoxyd bei etwa 785°C den Sauerstoffdruck der Atmosphäre erreicht. Oberhalb dieser Temperaturen können sich die Oxyde solcher Metalle an Luft nicht mehr bilden. Rhodium oxydiert bei 600 bis 700° und sein Oxyd zerfällt wieder infolge Überschreitung des Sauerstoffteildruckes der Luft bei 1100 bis 1200°C .

Ist der Zersetzungsdruck der entstehenden Verbindung kleiner als der Teildruck des reagierenden Gases in der Atmosphäre, aber das Reaktionsprodukt flüchtig, so geht die Reaktion so lange weiter, bis ein Gleichgewichtszustand des Reaktionsproduktes in der umgebenden Atmosphäre mit dem Metall erreicht ist. Osmium ist von den Platinmetallen

¹ Frommer, L. u. M. Polanyi: Z. physik. Chem. **137**, 201 (1928).

² Tammann, G. u. W. Köster: Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922).

am leichtesten oxydierbar. Das Osmiumtetroxyd OsO_4 ist bereits bei Zimmertemperatur leicht flüchtig. Ähnlich verhält sich das Rutheniumtetroxyd RuO_4 . Es bildet sich aber erst oberhalb 600 bis 700° C und verflüchtigt sich ab 900 bis 1000° C. Platin bildet kein eindeutig bestimmtes Oxyd. Jedenfalls geht seine Verdampfung auch über das Oxyd vor sich. Das gleiche gilt vom Iridiumdioxyd IrO_2^* . Zahlreiche Beispiele für flüchtige Reaktionsprodukte gibt es unter den Chloriden. Kupfer reagiert

z. B. bei hohen Temperaturen mit Chlor augenblicklich. Das entstehende Kupferchlorid verdampft.

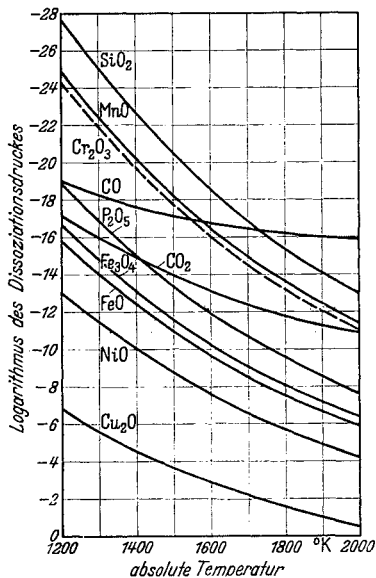


Abb. 2. Zersetzungsdruck schwer dissoziierender Oxyde.

Bei allen nichtflüchtigen Verbindungen, bei denen der Zersetzungsdruck den Teildruck des betreffenden Gases nicht erreicht, tritt eine Veränderung der metallischen Oberfläche auf. Dies gilt für die meisten Oxyde der Metalle Eisen, Nickel, Chrom, Aluminium und Silizium, bei denen die Zersetzungsdrucke bei hohen Temperaturen noch recht klein sind. Abb. 2 gibt in logarithmischer Darstellung die Zersetzungsdrucke einer Reihe von Oxyden wieder (P. B. Michaeloff-Michejeff¹). (Wir wollen uns der Einfachheit halber und wegen der überragenden Bedeutung des Sauerstoffs für die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen zunächst nur mit der Oxydation von Metallen befassen, und den Einfluß anderer Gase später getrennt besprechen.)

Die bei der Oxydation von Metallen an der Oberfläche entstehenden Oxydschichten beeinflussen den weiteren Verlauf der Reaktion entscheidend. Die ersten Oxydschichten von einigen Atomen Dicke bilden sich bereits bei Raumtemperatur und konnten in gewissen Fällen experimentell nachgewiesen werden, z. B. durch Auflösung des Metalls in einer mit Jod gesättigten 10%igen Lösung von Kaliumjodid (U. R. Evans²). Die sich bildenden Deckschichten trennen in steigendem Maße das Metall und das reagierende Gas. Der weitere Verlauf der Oxydation ist jetzt nicht mehr so sehr eine Frage der chemischen Verwandtschaft zwischen Metall und Gas als der Diffusion des Gases und des Metalls durch die Deckschicht.

* Freundliche Mitteilung von Herrn Dr. Ruthardt, Hanau.

¹ Nach Michaeloff-Michejeff, P. B.: Stahl u. Eisen 54, 664 (1934).

² Evans, U. R.: J. chem. Soc. 1927, Teil 1, 1020; 1929, 2651.

Bei niedrigen Temperaturen sind die Oxydationsvorgänge einiger wichtiger Metalle wie Eisen, Nickel, Kupfer von G. Tammann und Mitarbeitern¹ untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, daß bei der Bildung von Anlaufsichten, die den Strom elektrolytisch leiten, z. B. AgCl, AgBr, AgJ, CuCl, CuBr, CuJ, Cu₂S, PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂, der Angriff nach einem parabolischen Gesetz abnimmt (G. Tammann und H. Bredemeyer²). Bei den Oxyden des Kupfers, Nickels, Eisens, Zinks, Kadmiams, Zinns und Bleis nimmt der Angriff dagegen schneller nach einem exponentiellen Gesetz ab, welches man ausdrücken kann:

$$\frac{dy}{dt} = v_0 e^{-by}.$$

Hierin ist:

y = Schichtdicke
 t = Zeit

v_0 = Konstante
 b = Konstante.

Für die Oxydation von Eisen bei etwa 330° C und die Oxydation von Nickel bei 450—625° C erwies sich das exponentielle Gesetz als vorzüglich erfüllt. Bei Kupfer zeigten sich oberhalb 330° C bereits Abweichungen (G. Tammann und W. Köster³; O. Bauer, O. Kröhnke und G. Masing⁴).

Bei niedrigen Temperaturen und dünnen Schichten entstehen manchmal instabile Oxydformen. Vielleicht ist es hierauf zurückzuführen, daß nur bei niedrigen Temperaturen das exponentielle Gesetz beobachtet wurde, dessen Konstanten bisher nicht plausibel belegt werden konnten (C. Wagner⁵).

Geht man zu höheren Temperaturen über, so ist auf Grund zahlreicher Arbeiten (N. B. Pilling und R. E. Bedworth⁶; S. Dunn⁷; W. Feitknecht⁸; F. J. Wilkins⁹) sichergestellt worden, daß die Oxydation einer großen Zahl von Metallen nach dem parabolischen Gesetz abklingt:

$$x^2 = k \cdot t.$$

x = Gewichtszunahme
 k = Konstante
 t = Zeit.

Pilling und Bedworth wiesen darauf hin, daß eine wesentliche Vorbedingung hierzu allerdings ist, daß das gebildete Oxyd dicht ist

¹ Tammann, G. u. Mitarb.: Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922); **128**, 179 (1923); **144**, 64 (1925).

² Tammann, G. u. H. Bredemeyer: Z. anorg. Chem. **144**, 64 (1925).

³ Tammann, G. u. W. Köster: Z. anorg. Chem. **123**, 196, 224 (1922).

⁴ Bauer, O., O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 1, S. 105/111.

⁵ Wagner, C.: Handbuch der Metallphysik, Leipzig 1939.

⁶ Pilling, N. B. u. R. E. Bedworth: J. Inst. Met. **29**, 529 (1923).

⁷ Dunn, S.: Proc. Roy Soc., Lond. (A) **3**, 211 (1926).

⁸ Feitknecht, W.: Z. Elektrochem. **35**, 142/151 (1929).

⁹ Wilkins, F. J.: Z. Elektrochem. **35**, 500/501 (1929).

und festhaftet. Diese Forderung ist praktisch erfüllt, wenn das Oxyd ein gleiches oder größeres spezifisches Volumen besitzt als das Metall. Dann ist:

$$\frac{W \cdot d}{w \cdot D} \geq 1.$$

W = Molekulargewicht des Oxyds D = Dichte des Oxyds
 w = Atomgewicht des Metalls d = Dichte des Metalls.

Zahlentafel 1 (nach Pilling und Bedworth sowie Fischbeck¹) zeigt, für welche Metalle diese Bedingung erfüllt ist.

Zahlentafel 1. Übersicht über die Fähigkeit der Metalle, mit trockenem Sauerstoff Deckschichten zu bilden. Die Zahlen geben die Volumquotienten an. Bei den fettgedruckten Metallen wurden Anlaufschichten nachgewiesen, welche die Oxydation verlangsamen.

Li 0,57	Be 1,71								
Na 0,58	Mg 0,85	Al 1,38							
K 0,65	Ca 0,69				Cr 1,97	Mn 1,75	Fe 2,23	Ni 1,64	Co 1,78
Cu 1,71		Zn 1,44							
Rb 0,46	Sr 0,73		Zr 1,56		Mo 3,01				Pd 1,60
		Cd 1,19	Sn 1,31	Sb 1,50					
Cs 0,86	Ba 0,71	La 1,11	Ce 1,24		W 3,50				
		Tl 2,38	Pb 1,40	Bi 1,29					

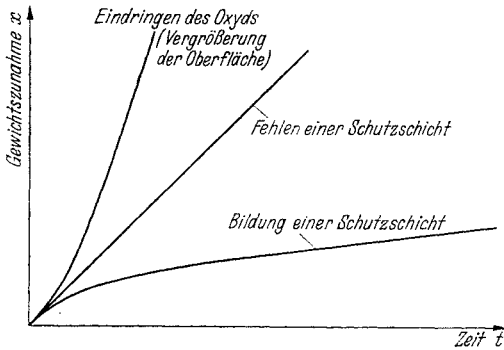


Abb. 3. Schema der verschiedenen Zunderungsarten.

gut erklärt, warum Kalium mit Brom augenblicklich heftigst reagiert ($\frac{W \cdot d}{w \cdot D} = 0,95$), während Natrium jahrelang unter Brom aufgehoben werden kann ($\frac{W \cdot d}{w \cdot D} = 1,36$).

Die Erfahrung lehrt, daß auch noch der Fall eintreten kann, daß die Reaktion zwischen Metall und Gas nicht schichtförmig, sondern an

Ist $\frac{W \cdot d}{w \cdot D} < 1$, so wird das Oxyd rißig und bröckelig und die Oxydation wird praktisch kaum vermindert. Dies ist z. B. bei Kalzium und Magnesium der Fall. In einigen Fällen (z. B. bei Aluminium) kann der Schutz der Deckschicht so gut sein, daß die Oxydation praktisch aufhört. K. Fischbeck² weist darauf hin, daß die Regel z. B. auch

¹ Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. 39, 316 (1933).

² Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. 44, 324 (1938).

gewissen Stellen schneller vor sich geht, wobei z. B. an Oberflächenfehlern das Oxyd in das Metall eindringt unter Vergrößerung der Reaktionsfläche (Phasengrenze) zwischen Oxyd und Metall. Unter solchen Umständen kann eine Beschleunigung der Reaktion mit der Zeit eintreten. Es ergeben sich somit die in Abb. 3 dargestellten grundsätzlichen Möglichkeiten der Gewichtszunahme x eines Metalls bei Reaktion mit einem zweiten Stoff bei einer bestimmten Temperatur im Laufe der Zeit t .

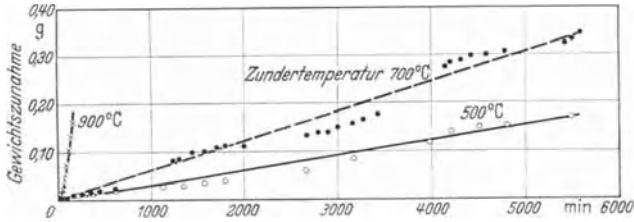


Abb. 4. Zunderisothermen des Wolfram (Scheil).

E. Scheil¹ hat geglaubt, daß die Regel von Pilling und Bedworth nicht allgemeingültig sein könne, da z. B. bei Wolfram bei Temperaturen unterhalb der Flüchtigkeit des Oxyds auch ein Oxyd entsteht, dessen Volumen größer ist, als das des Metalls, daß aber trotzdem keine Schutzwirkung des entstehenden Oxyds vorhanden ist. Abb. 4 zeigt Zunderisothermen des Wolframs, aus denen sich ein mehr oder

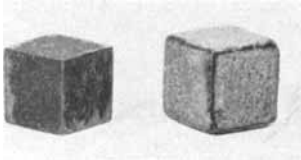


Abb. 5. Verzunderungsproben aus Chrom-Nickel 80/20 und Eisen (nat. Größe).



Abb. 6. Verzunderungsprobe aus Wolfram (Scheil).

weniger lineares Zeitgesetz ableiten läßt. Die starke Oxydation bei 900° dürfte auf die Flüchtigkeit des Oxyds zurückzuführen sein.

Die Oxydation von Wolfram ist ferner von S. Dunn² untersucht worden. Dunn fand das parabolische Anlaufgesetz bestätigt. Ehe nicht eine Klärung dieser Unstimmigkeiten vorliegt, darf man wohl sagen, daß die Regel von Pilling und Bedworth im allgemeinen zutrifft.

E. Scheil wies darauf hin, daß bereits das Aussehen eines verzundernten Metallstückes einen gewissen Rückschluß auf die Gesetzmäßigkeit

¹ Scheil, E.: Z. Metallkde. **29**, 209/214 (1937).

² Dunn, S.: J. chem. Soc., **1929**, 1149.

des Zundervorganges zuläßt. Abb. 5 zeigt 12 Stunden bei 1000° geglühte Würfel von 1 cm Kantenlänge aus Chrom-Nickel und Eisen. Trotz der Verschiedenheit der Oxydationsgeschwindigkeit zeigen diese Proben übereinstimmend eine gewisse Abrundung der Kanten und eine verhältnismäßig glatte Oberfläche. Die von Scheil übernommene Abb. 6 zeigt einen entsprechenden Zunderkörper aus Wolfram. Offenbar ist keine Schutzwirkung zustande gekommen, so daß die Reaktion an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Zunder weitergegangen ist. Dadurch wird das Oxyd schalenförmig von dem Metallstück abgehoben.

Das lineare Zeitgesetz des Zunders ist sicherlich die Ausnahme. Bei den meisten Metallen kommt es zu mehr oder weniger zusammenhängenden, schützenden Oxydhäuten. Es gilt dann das parabolische Gesetz. Die neueren Untersuchungen (C. Wagner und Mitarbeiter¹) haben dies bestätigt.

Wenn erst eine haftende Oxydschicht auf dem Metall entstanden ist, hat man es also mit zwei Grenzflächenreaktionen zu tun, der Reaktion an der Grenzfläche Oxyd—Gas und an der Grenzfläche Oxyd—Metall. Reaktionen zwischen Metall und Sauerstoff können also nur eintreten, wenn entweder der Sauerstoff zum Metall oder das Metall zum Sauerstoff diffundiert. Man hat ursprünglich immer den ersten Fall angenommen (Jordis und Rosenhaupt²; P. P. Fedotjev und T. N. Petrenko³), bis L. B. Pfeil⁴ auf Grund seiner Experimente zu dem Schluß kam, daß bei der Oxydation von Eisen das Eisen aus der Metallphase durch das Oxyd hindurch diffundiert, und der eigentliche Oxydationsvorgang an der Phasengrenzfläche Oxyd—Gas stattfindet.

K. Fischbeck⁵ und C. Wagner¹ haben diese Vorstellung dann noch ausgebaut und auf Grund von Versuchen mit Sulfiden und Oxyden den Nachweis erbracht, daß bei der Oxydation der Metalle nicht neutrale Metallatome durch die Oxydschicht diffundieren, sondern positiv geladene Metallionen und Elektronen.

Die Diffusion von Metallatomen oder -ionen kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Typen erfolgen. Wenn der Konzentrationsausgleich im Sinne der Abb. 7 vor sich geht, bei dem jeweils ein Atom A durch ein Atom B und umgekehrt ersetzt wird, so spricht man von einem „Konzentrationsausgleich in Substitutions-Mischkristallen“. Diese Art des Konzentrationsausgleiches ist bei Metallpaaren mit vollkommen mischbaren Bestandteilen, z. B. Gold-Silber, Kupfer-Nickel und ähnlichen die normale Form der Fremddiffusion. Hierher gehören auch alle Fälle von Selbstdiffusion.

¹ Wagner, C. u. Mitarb.: Z. physik. Chem. (B) **21**, 25 (1933); **32**, 447 (1936); **40**, 455 (1938). — Wagner, C.: Handbuch der Metallphysik. Leipzig 1939.

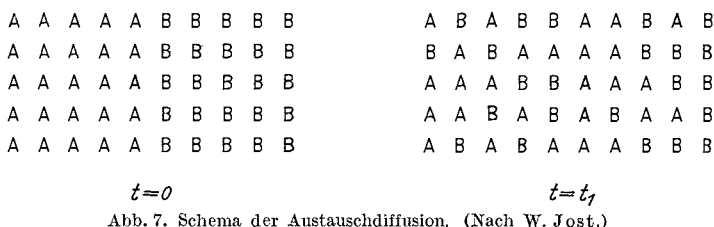
² Jordis u. Rosenhaupt: Z. anorg. Chem. **21**, 50 (1908).

³ Fedotjev, P. P. u. T. N. Petrenko: Z. anorg. Chem. **157**, 165 (1926).

⁴ Pfeil, L. B.: J. Iron Steel Inst. **119**, 501/560 (1929).

⁵ Fischbeck, K.: Z. Metallkde. **24**, 313 (1932). — Z. Elektrochem. **39**, 328 (1933).

Tritt die Diffusion dagegen auf den Zwischenräumen des Atomgerüsts des Grundmetalls ein, so ergibt sich schematisch dargestellt das Folgende (Abb. 8): Im Falle A gleicht sich ein Konzentrationsunterschied zwischen einem Einlagerungs-Mischkristall und einem reinen



Metall aus, im Falle B wird ein Einlagerungs-Mischkristall neu aus den Stoffen A und B gebildet.

Bei diesem „Konzentrationsausgleich in Einlagerungs-Mischkristallen“ ist also eine Diffusion nur möglich, wenn für die diffundierenden

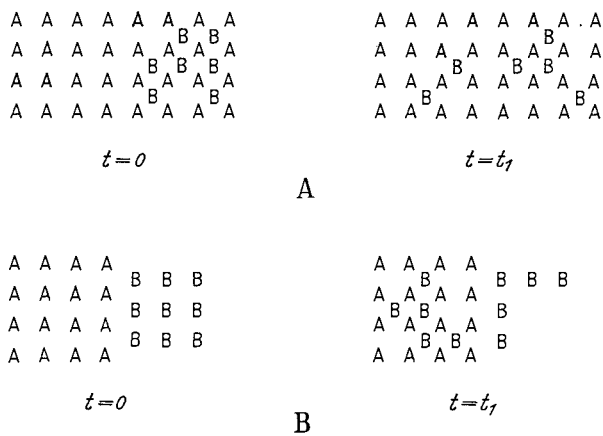


Abb. 8. Schema der Einlagerungsdiffusion. (Nach W. Jost.)

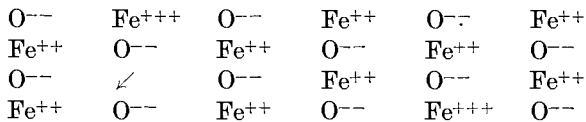
Atome oder Ionen auf den Zwischenräumen zwischen den Atomen des anderen Bestandteils genügend Platz für eine Einlagerung ist. Die letztere Art des Konzentrationsausgleiches ist hauptsächlich beobachtet worden beim Eindringen nichtmetallischer Komponenten in Metalle, wie Kohlenstoff und Stickstoff in Eisen, Wasserstoff in Eisen, Nickel, Palladium usw. Wenn ein Stoff in dem anderen nur in sehr beschränkter Menge löslich ist, so ist meist mit einer Einlagerung dieser Menge, bzw. mit der Entstehung von Einlagerungs-Mischkristallen zu rechnen, z. B. Blei in Gold. In solchen Fällen findet dann auch die Diffusion als Konzentrationsausgleich in Einlagerungs-Mischkristallen statt.

Durch die Abb. 7 und 8 soll nichts über den Diffusionsmechanismus ausgesagt werden. Die Abbildungen sollen gewissermaßen den Zwischen- oder Endzustand des betreffenden Konzentrationsausgleiches angeben.

Die vorstehenden Überlegungen setzen einen idealen Aufbau der Stoffe voraus, der jedoch in Wirklichkeit nicht vorhanden ist.

Smekal¹, Wagner u. a.² haben darauf hingewiesen, daß der Aufbau der Stoffe im allgemeinen Lockerstellen, bzw. Fehlordnungserscheinungen aufweist, die bei der Diffusion eine bedeutende Rolle spielen können. Sie erleichtern die Wanderung von Ionen und Metallatomen beträchtlich. C. Wagner hat die Arbeitshypothese aufgestellt, daß nicht nur in Oxydschichten, sondern auch in Substitutions-Mischkristallen die Diffusion über Fehlordnungszustände erfolgt.

Im Falle der Oxydation des Eisens ist diese Erscheinung experimentell belegt. Beim Eisenoxydul, dem sog. Wüstit, ist nach R. Schenck und Th. Dingmann³ eine der beiden Ionenarten in geringerer Zahl vorhanden, als es dem idealen Gitteraufbau des Oxyds entspricht. Man hat im allgemeinen diese Zusammensetzung als einen Sauerstoffüberschuß gedeutet (C. Benedicks und H. Löfquist⁴, R. Schenck und Th. Dingmann³, L. B. Pfeil⁵, H. Schenck u. E. Hengler⁶, R. Vogel und E. Martin⁷, E. R. Jette und F. Foote⁸). E. R. Jette und F. Foote⁹ haben an Hand von Dichtemessungen und röntgenographischen Bestimmungen gezeigt, daß das Mißverhältnis von Eisen zu Sauerstoff im Eisenoxydulgitter auf unbesetzte Stellen im Fe⁺⁺ Gitter zurückzuführen ist. Um trotzdem die Elektronenneutralität des Oxyds zu erklären, wird angenommen, daß ein Teil der Eisenionen in 3-wertiger Form vorliegt: (E. R. Jette und F. Foote⁹, C. Wagner und E. Koch¹⁰, C. Wagner¹¹).



¹ Smekal, A.: Physik. Z. **26**, 707 (1925). — Jost, W.: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 40. Leipzig 1937.

² Wagner, C u. W. Schottky: Z. physik. Chem. (B) **11**, 163 (1931).

³ Schenck, R. u. Th. Dingmann: Z. anorg. Chem. **166**, 113 (1927).

⁴ Benedicks, C. u. H. Löfquist: Z. VDI **71**, 1576/1577 (1927).

⁵ Pfeil, L. B.: J. Iron Steel Inst. **123**, 237/258 (1931).

⁶ Schenck, H. u. E. Hengler: Arch. Eisenhüttenw. **5** 209/214 (1931/32).

⁷ Vogel, R. u. E. Martin: Arch. Eisenhüttenw. **6**, 109/111 (1932/33).

⁸ Jette, E. R. u. F. Foote: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div. **105**, 276/289 (1933).

⁹ Jette, E. R. u. F. Foote: J. phys. Chem. **1933 I**, 29/36.

¹⁰ Wagner, C. u. E. Koch: Z. physik. Chem. (B) **32**, 439 (1936).

¹¹ Wagner, C.: Arch. Eisenhüttenw. **11**, 442/454 (1937/38).

Ähnlich wie beim Eisenoxydul liegen die Verhältnisse nach den Arbeiten von G. Hägg u. J. Sucksdorf¹ und G. Hägg und A. L. Klingström² für FeS und FeSe. Diese Darstellungen geben uns eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß tatsächlich in den Oxydschichten, bzw. den Sulfidschichten nicht der Sauerstoff oder Schwefel, sondern das Metall diffundiert, so daß in Wirklichkeit die Oxydation jeweils an der Außenseite der Probe, d. h. also z. B. der Grenzfläche Oxyd-Luft, stattfindet. Die Metallionen haben gegenüber dem Ionenradius des Sauerstoffs einen wesentlich geringeren Durchmesser, so daß auch dadurch die Diffusion der Metallionen im Gegensatz zu der Diffusion der Sauerstoffionen wahrscheinlich ist.

Diese Wagnersche Theorie der Anlauf- bzw. Oxydationsvorgänge gestattet die Nachprüfung durch das Experiment auf Grund der Bestimmungen von Überführungszahlen. Eine unmittelbare Prüfung fand bei der Bildung von Cu₂O statt. C. Wagner und H. Dünwald³ haben die elektrische Leitfähigkeit von Cu₂O in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck sowie die Überführungszahl gemessen. In einer späteren Arbeit (C. Wagner und K. Grünwald⁴) wurde die Anlaufkonstante k in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für die Oxydation von Kupfer zu Kupferoxydul bei 1000° C mittels einer Thermo- waage untersucht. Die auf Grund der Rechnung bzw. der Versuche ermittelten Konstanten stimmen gut überein:

PO ₂ (Atm.)	Rationelle Anlaufkonstante k (Äqu. · cm ⁻¹ · sec ⁻¹)	
	beobachtet	errechnet
3 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻⁹
2,25 · 10 ⁻³	3,1 · 10 ⁻⁹	3,4 · 10 ⁻⁹
1,45 · 10 ⁻²	4,5 · 10 ⁻⁹	4,8 · 10 ⁻⁹
8,30 · 10 ⁻²	6,2 · 10 ⁻⁹	6,6 · 10 ⁻⁹

Man kann sich die Wagnersche Arbeitshypothese der Anlaufvorgänge auch so vorstellen, als hätte man ein elektrisches Element (s. Ersatzschaubild⁵) dessen EMK gleich der freien Energie der Umsetzung $\text{Me} + \text{O} = \text{Me O} + x \text{ cal}$ ist, und dessen EMK durch die Elektronenleitung in der Anlaufschicht geschlossen wird. Faßt man die Anlauf- oder Oxydschicht als ein arbeitendes elektrisches Element auf, welches durch die Elektronenleitung $n_3 \cdot x$ geschlossen ist, so ergibt sich bei einer Dicke ξ und einem Querschnitt q ein Widerstand von

$$W_a = \frac{\xi}{q \cdot n_3 \cdot x}$$

¹ Hägg, G. u. J. Sucksdorf: Z. physik. Chem. (B) **22**, 444 (1933).

² Hägg, G. u. A. L. Klingström: Z. physik. Chem. (B) **22**, 453 (1933).

³ Wagner, C. u. H. Dünwald: Z. physik. Chem. (B) **22**, 212 (1933).

⁴ Wagner, C. u. K. Grünwald: Z. physik. Chem. (B) **40**, 455 (1938).

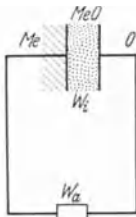
⁵ Nach Jost, W.: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 149. Leipzig 1937.

Beiderseits der Oxydschicht befinden sich unangreifbare Elektroden. Ersetzt man die Schicht durch eine gleichdimensionierte Schicht mit rein elektrolytischer Leitung, so ist der Widerstand

$$W_i = \frac{\xi}{q} \cdot \frac{1}{(n_1 + n_2) x}.$$

So läßt sich nun zeigen, daß $E_{kl} = (n_1 + n_2) \cdot E_0$ ist. Dadurch ist es möglich aus Messungen der EMK der Anlaufschicht den Anteil der elektrolytischen Leitung zu bestimmen, wenn E_0 aus anderen Daten bekannt ist.

Wir haben also eine elektrochemische Theorie der Metallkorrosion durch Gas bei hohen Temperaturen vor uns (C. Wagner¹).



E_{kl} Klemmenspannung, E_0 EMK der Kette, n_1 und n_2 Überführungszahlen der Kationen bzw. Anionen, n_3 Überführungszahlen der Elektronen, x spez. elektr. Leitfähigkeit der Oxydschicht, ξ Dicke der Oxydschicht, q Querschnitt der Oxydschicht.

Abb. 9. Ersatzschaubild für den Anlaufvorgang.

Wenn ein Metall verschiedene Oxydphasen zu bilden vermag, so ist auch dadurch notwendigerweise eine weitere Wanderungsmöglichkeit der Ionen gegeben. Es treten weitere Grenzflächen auf. Für das Auftreten verschiedener Oxydstufen spielt der Dissoziationsdruck bei der betreffenden Temperatur eine große Rolle. Die Oxyde mit höherem Sauerstoffgehalt sind meist nur bei niedriger Temperatur oder bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen der Gasphase beständig. Von den technisch wichtigen Metallen bilden vor allen Dingen das Eisen und das Kupfer mehrere Oxyde.

Beim Eisen werden die drei Oxyde FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 gebildet. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 hat bereits bei Temperaturen von 1000 bis 1200° einen merklichen Zersetzungsdruck. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kupfer, bei dem das Kupferoxyd CuO leicht in das Kupferoxydul Cu_2O übergeht (s. Abb. 1).

Es kommt noch dazu, daß beim Auftreten mehrerer Oxyde die einzelnen Oxyde meist nicht den theoretischen Sauerstoffgehalt haben, sondern einen gewissen Sauerstoffüberschuß oder -unterschluß² besitzen und dadurch eine weitere Wanderungsmöglichkeit der Ionen und Elektronen vorhanden ist.

Leider ist die Zahl der bekannten binären Zustandsbilder zwischen Metallen und ihren Oxyden sehr gering. Eines der am besten bekannten Schaubilder dieser Art ist das zwischen Eisen und seinen Oxyden. L. B. Pfeil³ hat gezeigt, daß die tatsächlich beim Eisen auftretenden Oxyde entsprechend angeordnet sind, d. h. auf dem Eisen sitzt zunächst

¹ Wagner, C.: Z. angew. Chem. **49**, 735 (1936).

² Wagner, C. u. K. Grünwald: Z. physik. Chem. (B) **40**, 455 (1938).

³ Pfeil, L. B.: J. Iron. Steel Inst. **119**, 501 (1929).

eine Schicht, die eine große Menge Oxyd in fester Lösung enthält. Dann kommt die Zone, die dem Eisenoxydul FeO entspricht, und mit ihren benachbarten Phasen einen gewissen kontinuierlichen Übergang zeigt.

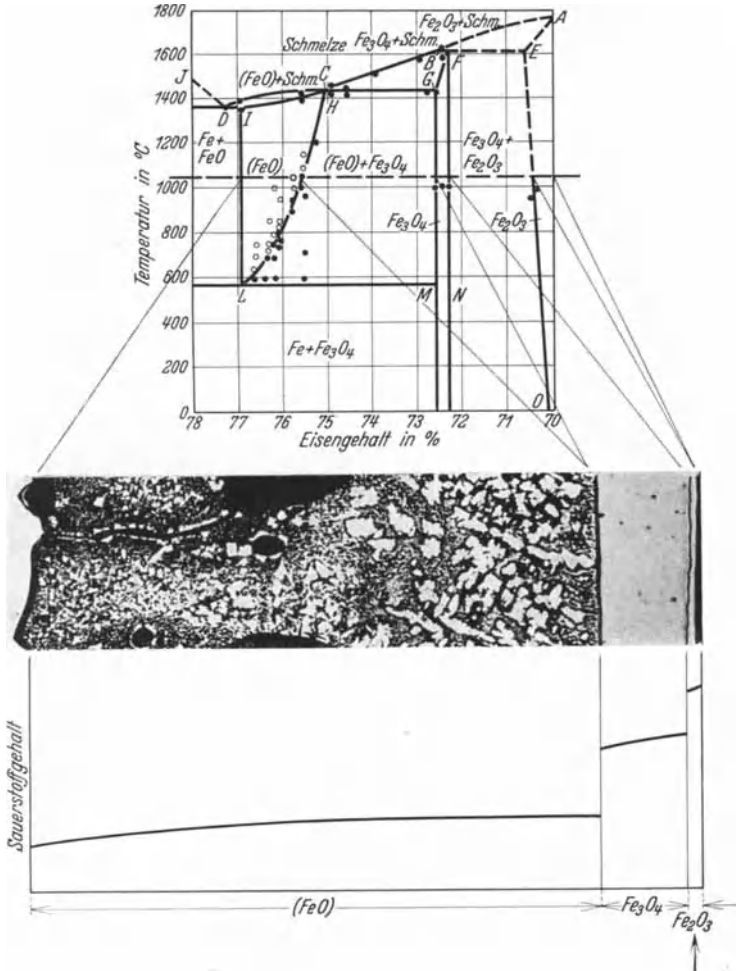


Abb. 10. Zusammenhang von Oxydbildung mit dem FeO -Schaubild. (Nach Pfeil und Heindlhofer und Larsen.)

Darauf schließt sich die Fe_3O_4 -Phase an, und ganz außen, unmittelbar in Berührung mit dem Sauerstoff, das Eisenoxyd Fe_2O_3 . Abb. 10 gibt die Gegenüberstellung des Zustandsbildes Eisen-Sauerstoff und des wirklich gebildeten Oxyds nach K. Heindlhofer und B. M. Larsen¹

¹ Heindlhofer, K. u. B. M. Larsen: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **21**, 868 (1933).

wieder. Man erkennt daraus, daß tatsächlich experimentell das Vorhandensein aller drei Oxydphasen mit ihren Übergängen gefunden werden konnte. Über die Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen Oxydstufen auftreten, entscheidet die Diffusionsgeschwindigkeit. Sowohl beim Eisen wie beim Kupfer ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen am größten in den Oxyden mit dem geringsten Sauerstoffgehalt. Das stimmt mit der Erfahrung überein. Wie die Abb. 10 zeigt, macht die Oxydschicht, die der Eisenoxydulstufe entspricht, 85—90% der Gesamtdicke des Oxyds aus.

W. Jost¹ hat eine Berechnung für die Schichtdicken der verschiedenen Oxydstufen beim Auftreten mehrerer Oxyde angegeben. Diesen

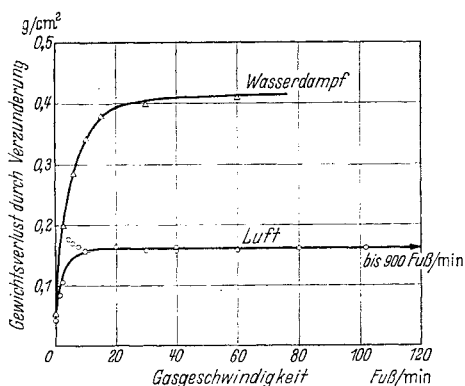


Abb. 11. Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Oxydation des Eisens.

(Nach Murphy, Wood u. Jominy.)

Betrachtungen liegt natürlich die Voraussetzung zugrunde, daß tatsächlich Gleichgewicht zwischen den einzelnen Oxydstufen eingetreten ist. Eine weitere Voraussetzung ist, daß der Sauerstoffteildruck in der Atmosphäre groß genug ist, daß sich die einzelnen Oxydstufen bilden können.

Daß tatsächlich ein Einfluß des Sauerstoffdruckes in der Atmosphäre vorliegt, haben z. B. D. W. Murphy, W. P. Wood und W. E. Jominy² nachgewiesen. Abb. 11 gibt die Gewichtsabnahme des Eisens durch die Verzunderung

in g/cm^2 wieder für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten des oxydierenden Mittels. In diesen Versuchen wirkten Luft, Wasserdampf und Kohlensäure auf einen Stahl mit 0,19% C, 0,53% Mn, 0,18% Si, 0,020% S und 0,016% P bei einer Temperatur von 1250°C ein. Man erkennt aus der Abbildung, daß erst oberhalb einer gewissen Durchflußgeschwindigkeit die Menge des gebildeten Oxyds konstant wird. Bei Oxydationsversuchen mit Wasserdampf fanden K. Fischbeck und F. Salzer³ bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 5 und 50 cm/min eine Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit ähnlich wie W. E. Jominy und D. W. Murphy⁴.

¹ Jost, W.: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 166. 1937.

² Murphy, D. W., W. P. Wood u. W. E. Jominy: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 19, 193/232 (1931/32).

³ Fischbeck, K. u. F. Salzer: Z. Elektrochem. 41, 158 (1935).

⁴ Jominy, W. E. u. D. W. Murphy: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 18, 19 (1930/31). Die Arbeiten von Murphy-Jominy enthalten keine genaue Angaben über den Partialdruck von Kohlensäure und Wasserdampf, so daß sie für quantitative Untersuchungen und Berechnungen nicht herangezogen werden können (C. Wagner).

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn der Sauerstoffteildruck der Atmosphäre durch Mischung mit einem indifferenten Gas, z. B. Stickstoff, vermindert wird. So konnten G. Tammann und W. Köster¹ zeigen, daß bei Kupfer und Nickel die Anlaufgeschwindigkeit von dem Gehalt an Sauerstoff, bei Kupfer bei 260° und bei Nickel bei 340°, stark abhängig ist. Bei Eisen war bei 331° eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nicht nachzuweisen. Das dürfte seinen Grund darin haben, daß dieses Metall bereits bei den geringsten Sauerstoffmengen in der Atmosphäre oxydiert.

N. B. Pilling und R. E. Bedworth (s. S. 3) beobachteten, daß bei der Oxydation von Kupfer der Sauerstoffteildruck wesentlich ist. Bei 800° war die Oxydationsgeschwindigkeit stark vom Sauerstoffdruck abhängig, solange dieser kleiner als 0,3 mm Hg war. Oberhalb 0,3 mm war der Einfluß des Sauerstoffdruckes gering.

Bei Untersuchungen der Verzunderung des Kupfers konnte W. Feitknecht² ebenfalls den Einfluß des Sauerstoffdruckes bei den Versuchen bei 1020° feststellen. Oberhalb $p_{O_2} = 138$ mm war die Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffteildruck unabhängig, während unterhalb dieses Druckes eine Abhängigkeit beobachtet wurde. Diese Zahl stimmt gut mit dem Zersetzungsdruck des Kupferoxyds und Übergang in Kupferoxydul zusammen, welche für die Temperatur von 1020° von Roberts und Smyth zu 140,7 mm, von Foote und Smith zu 143 mm angegeben wurde (Landolt-Börnstein). Unterhalb 138 mm Quecksilber war bei den Versuchen von Feitknecht also noch kein Kupferoxyd gebildet worden. C. Wagner und K. Grünewald haben den Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Oxydation von Kupfer neuerdings (s. S. 9) untersucht. Sie zeigten, daß Kupferoxydul im Gegensatz zu Zinkoxyd Sauerstoffüberschuß besitzt. Die Größe dieses Überschusses ist an der Phasengrenze Oxyd/Gas stark vom Druck abhängig. Wenn eine neue CuO-Phase über der Cu_2O -Phase entsteht, ist der Sauerstoffüberschuß an der Phasengrenze Cu_2O/CuO vom Sauerstoffteildruck unabhängig.

Der Sauerstoffdruck der Atmosphäre wird also überall dort von Einfluß sein, wo die Ionen- und Elektronenleitung auf Grund von Metallunterschluß oder Sauerstoffüberschuß im Oxyd geschieht. Wenn das Oxyd Metallüberschuß besitzt, wie beim Zink, so ist praktisch keine Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck vorhanden.

In Metallen, die allotrope Umwandlungen durchmachen, sind die Atome im Umwandlungsintervall besonders beweglich. Je nach der Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung durchlaufen wird, bleiben bei Temperaturen kurz oberhalb der Umwandlung mehr oder weniger Störstellen zurück, die zu einer Beschleunigung der Reaktion an den

¹ Tammann, G. u. W. Köster: Z. anorg. Chem. **123**, 218 (1922).

² Feitknecht, W.: Z. Elektrochem. **35**, 142 (1929).

Phasengrenzen führen können. Mit steigender Temperatur und steigender Dauer der Temperung gehen diese Fehlstellen jedoch zurück. Meist liegt oberhalb und unterhalb der Umwandlung eine verschieden große Reaktionsgeschwindigkeit vor. Dies gilt z. B. für die verschiedenen allotropen Modifikationen des Eisens.

K. Fischbeck und F. Salzer¹ untersuchten die Verzunderung des Eisens in reinem Sauerstoff, in Wasserdampf, feuchter Kohlensäure, Stickoxyd und schwefliger Säure. Während sie bei den Untersuchungen mit Wasserdampf und feuchter Kohlensäure in strömendem Gas arbeiteten, wurde bei NO, SO₂ und O₂ ein statisches Untersuchungsverfahren angewandt. Aus einer Gasbürette wurde dem Ofen eine bestimmte Menge des Gases zugeführt und aus der Abnahme des Gasvolumens der zeitliche Verlauf der Oxydation bestimmt. Abb. 12 zeigt die Versuchsanordnung.

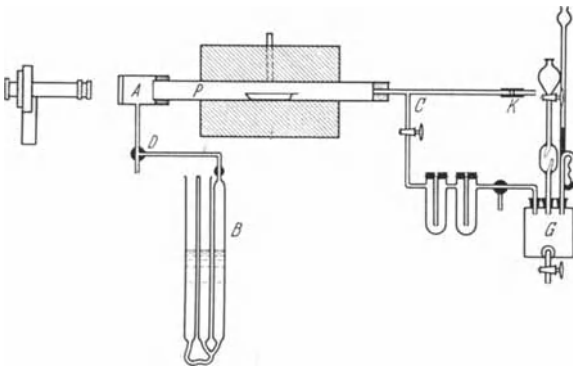


Abb. 12. Versuchsanordnung zur Oxydation von Eisen durch NO, SO₂ und O₂. (Nach Fischbeck.)

In dem Porzellanrohr *P* befand sich die Probe in einem Schiffchen. Das eine Ende des Rohres war durch einen Stutzen *C* mit dem Gasentwicklungsgefäß *G* verbunden. Dazwischen eingeschaltet waren einige Reinigungsvorrichtungen für das Gas, die je nach der Art des Gases entsprechend gewählt wurden. Die Temperatur wurde durch eine planparallele Platte an dem Verschluss *A* des Porzellanrohres auf der anderen Seite gemessen. Dieser Verschluss ist über einen Dreiwegehahn *D* mit der Bürette *B* verbunden.

C mit dem Gasentwicklungsgefäß *G* verbunden. Dazwischen eingeschaltet waren einige Reinigungsvorrichtungen für das Gas, die je nach der Art des Gases entsprechend gewählt wurden. Die Temperatur wurde durch eine planparallele Platte an dem Verschluss *A* des Porzellanrohres auf der anderen Seite gemessen. Dieser Verschluss ist über einen Dreiwegehahn *D* mit der Bürette *B* verbunden.

K. Fischbeck und F. Salzer konnten mit Ausnahme des Versuches mit SO₂ nachweisen, daß beim Umwandlungspunkt ein Sprung in der Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens eintritt, und zwar tritt beim Übergang von α -Eisen zum γ -Eisen eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Dasselbe gilt auch für Chromstähle, wie W. Oertel und W. Landt² gezeigt haben. Die Abb. 13 und 14 geben zwei der beweiskräftigsten Kurven von K. Fischbeck und F. Salzer wieder. Beim Mangan konnte ebenfalls eine Unstetigkeit der Gewichtszunahme bei den Umwandlungspunkten gefunden werden, wenn auch kein scharfer Sprung wie beim Eisen vorhanden war.

¹ Fischbeck, K.: Metallwirtsch. 14, 733, 753 (1935).

² Oertel, W. u. W. Landt: Stahl u. Eisen 57, 764/766 (1937).

Es ist darauf hingewiesen worden, welche begünstigende Rolle Lockerstellen im Oxyd für die Diffusion des Metalls durch das Oxyd spielen können und damit für den Anlauf- und Oxydationsvorgang. Ähnliche Bedeutung haben die Lockerstellen in der Metallphase für die Phasengrenzreaktionen. Da durch die Kaltbearbeitung der Metalle das spezifische Gewicht vermindert wird, müssen hierdurch künstliche Lockerstellen im Metall in vermehrter Zahl gebildet werden, die ähnliche Wirkung haben, wie die auf Fehlordnung des Gitteraufbaus beruhenden Lockerstellen.

Fonda und Mitarbeiter¹ haben an Wolframeinkristallen gezeigt, daß Thorium im kaltverformten Draht schneller diffundiert als im geglähten. W. Seith und A. Keil² konnten zwar im reinen Blei keine Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung finden, in Blei mit 0,3% Au war dagegen eine Beschleunigung der Diffusion durch Kaltbearbeitung mittels Verdrehen vorhanden. Auch R. F. Mehl³ weist auf die Beschleunigung der Diffusion durch die Entstehung von Lockerstellen bei der Kaltbearbeitung hin. Bei den hitzebeständigen Metallen und Legierungen ist ein Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Oxydationsgeschwindigkeit meist nicht zu beobachten, weil die Rekristallisation weit unterhalb der Gebrauchs- bzw. Prüftemperaturen eintritt.

Die Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit im Metall oder der Legierung unter der Oxydhaut bekommt eine gewisse Bedeutung, wenn z. B. ein Bestandteil der Legierung an der Grenzfläche Metalloxyd—Luft

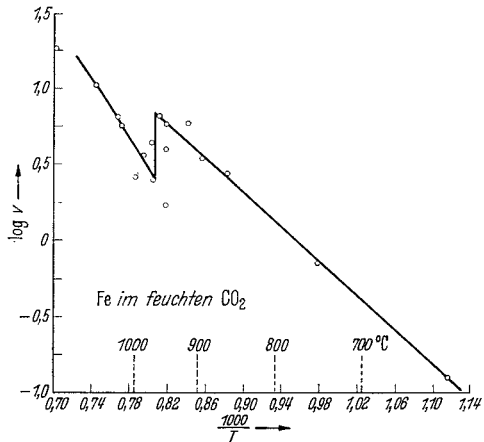


Abb. 13. Oxydation von Eisen im feuchten CO₂-Strom (Fischbeck).

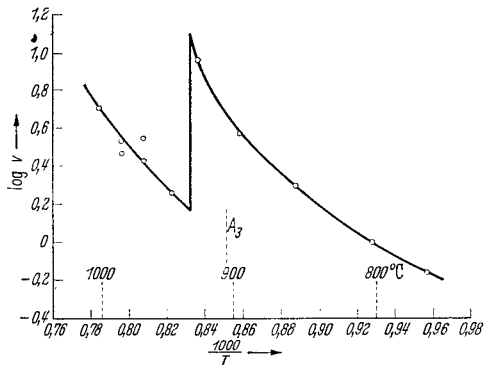


Abb. 14. Oxydation des Eisens durch Stickoxyd (Fischbeck).

¹ Fonda, G. R., A. H. Young u. A. Walker: Physics 4, 1 (1933).

² Seith, W. u. A. Keil: Z. Metallkde. 25, 104 (1933).

³ Mehl, R. F.: Amer. Inst. Min. Met. Ing. Techn. Publ. 726 (1936).

in besonders großem Maße verbraucht wird und die Verarmung dieses Elements in den unter dem Oxyd liegenden Schichten der Legierung durch Diffusion aus dem Innern der Legierung wieder ausgeglichen werden muß.

Die Korngrenzen kann man gewissermaßen als grobe Lockerstellen ansehen. Es ist daher verständlich, wenn die Korngrenzen einen Einfluß auf die Diffusion ausüben. Allerdings gehen die Anschauungen über den Einfluß der Korngrenzen auseinander. C. Zwickler¹ fand in fein-

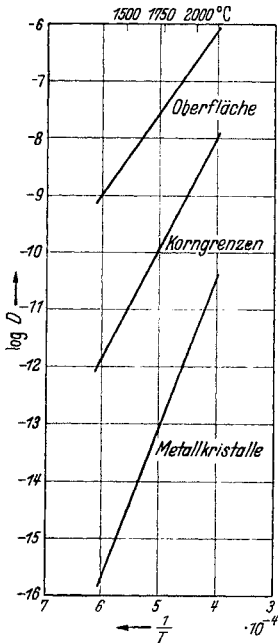


Abb. 15. Diffusion von Thorium in Wolfram nach Langmuir.

kristallinem Wolfram die Diffusionsgeschwindigkeit viermal so groß als im Einkristall. Nach G. Edmunds ist in Zinkeinkristallen eine Kupferdiffusion nicht zu beobachten, in vielkristallinem Zink dagegen diffundiert Kupfer schnell. Beim Entzinken von Messing spielen die Korngrenzen ebenfalls eine große Rolle. So beschreibt R. F. Mehl, daß die Entzinkung auf den Korngrenzen schneller vorschreitet, als im Korninneren.

I. Langmuir² hat sich in einer grundlegenden Arbeit mit dem Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit an der Oberfläche eines Metallkörpers und an den Korngrenzen, bzw. im Metallinneren befaßt. Abb. 15 gibt die Abhängigkeit der Diffusionskonstante D von der Temperatur für diese drei Fälle bei der Diffusion von Thorium in Wolfram wieder. Man erkennt, daß in allen drei Fällen mit steigender Temperatur die Diffusionskonstante stark ansteigt, und daß die Oberflächendiffusion um ein Vielfaches größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit auf den

Korngrenzen und diese wieder um ein Vielfaches größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit im Kristallinneren.

Bei hitzebeständigen Legierungen läßt sich deutlich beobachten, daß die Korngrenzen bevorzugt oxydiert werden (Abb. 16). Offenbar dringt der Luftsauerstoff hier schneller vor und vergrößert die reagierende Oberfläche sehr stark. Ähnliche Beobachtungen lassen sich beim Aufkohlen von Legierungen machen. Die Korngrenzen sind zuerst von Karbiden besetzt, die unter Umständen den Angriff weiterer Gase (z. B. des Schwefels als H_2S oder SO_2) begünstigen.

Die auf Metallen bei hohen Temperaturen entstehenden Deckschichten sind kristallin, bei geeigneten Wachstumsbedingungen sogar grobkristallin

¹ Zwickler, C.: Physica 7, 189 (1927).

² Langmuir, I.: J. Franklin Inst. 217, 543 (1934).

Da die Diffusionsgeschwindigkeit infolge der Anisotropie der Kristalle vektoriell verschieden ist, kann die Orientierung der Oxydkristalle einen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausüben (C. Wagner¹). Die Diffusionsgeschwindigkeit in den regulären Oxyden FeO, Fe₃O₄

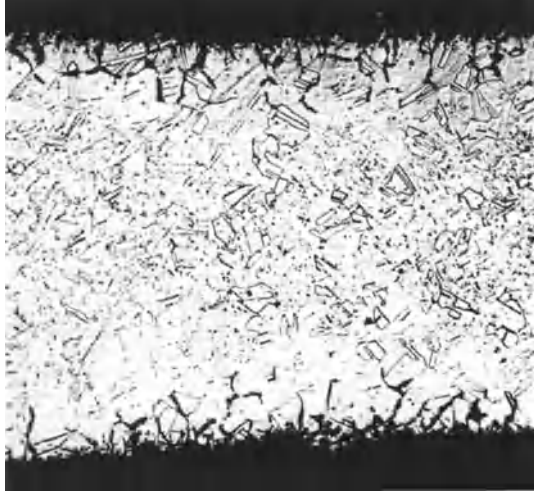


Abb. 16. Bevorzugte Oxydation der Korn Grenzen.

CoO, NiO, Cu₂O ist in allen Richtungen gleich. Bei der Entwicklung und dem Wachstum dieser Oxyde spielt die Orientierung daher keine Rolle.

II. Aufbau der Oxydhäute bzw. Deckschichten.

Es ist aus den vorstehenden Ausführungen klar geworden, daß für hitzebeständige Legierungen die Ausbildung einer dichten, festhaften Oxydhaut ausschlaggebend ist. Bei Vorhandensein mehrerer Elemente, also in Legierungen, ist es von der Bildungswärme je Äquivalent Sauerstoff abhängig, welches Oxyd sich bildet (E. Scheil²). Die Elemente mit der größten Bildungswärme des Oxyds oxydieren zunächst und können auch z. B. bei weiterem Herandiffundieren aus dem Innern der Drähte Oxyde mit kleinerer Bildungswärme reduzieren. Ist der Sauerstoffteildruck in der Atmosphäre klein, so kann nur eine Oxydation solcher Elemente eintreten, deren Oxyde einen noch kleineren Sauerstoffdruck haben³.

¹ Wagner, C.: Handbuch der Metallphysik. Leipzig 1939.

² Scheil, E.: Z. Metallkde. **29**, 209 (1937).

³ Grunert, A., W. Hessenbruch u. K. Schichtel: Elektrowärme **5**, 3 (1935). — Price, L. E. u. G. J. Thomas: J. Inst. Met., Lond. **63**, 21/65 (1938).

Die Frage der Bildungswärme und die Frage etwa vorhandener Löslichkeit der Oxyde in der Legierung oder untereinander, der Schmelzpunkt der Oxyde und Oxydgemische, ihr kristalliner Aufbau sowie ihr Wachstum sollen in diesem Kapitel besprochen werden. In allen den Fällen, wo das sich bildende Oxyd eine gewisse Löslichkeit in dem darunter liegenden Metall hat, tritt eine Durchsetzung der Oberfläche mit Oxyden ein. Da die Löslichkeit der Oxyde bei höheren

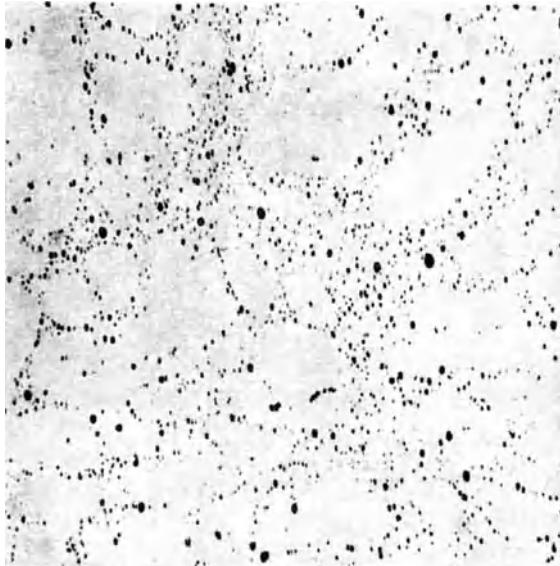


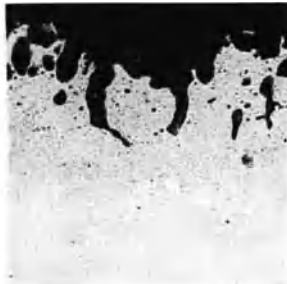
Abb. 17. Eisen mit 0,059 % O_2 .

Temperaturen meist wesentlich größer ist als bei niedrigeren, sieht man in den abgekühlten, oxydierten Metallstücken das Oxyd zum Teil in wieder ausgeschiedener Form als feine Tröpfchen oder mehr oder weniger zusammenhängende Oxydeinschlüsse.

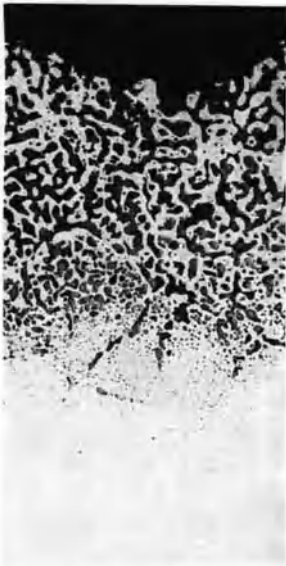
Die Löslichkeit des festen Eisens für FeO ist in einer großen Zahl von Arbeiten untersucht worden¹. Demnach beträgt die Menge des vom festen Eisen aufgenommenen Sauerstoffs $< 0,05\%$. Abb. 17 zeigt ein Eisen mit etwa $0,06\% O_2$. Man erkennt in dieser Aufnahme, daß die Korngrenzen, bzw. ihre Nachbarschaft, einen größeren Betrag an Oxyd enthalten. Es scheidet sich in diesen, bzw. in den Außenbezirken der Körner ein fast eutektisches Phasengemenge (Eisen—Eisenoxydul) ab. Nach außen zu wird das Netzwerk immer dichter und geht schließlich in ein mehr oder weniger verästeltes Oxyd über.

¹ Siehe die Zusammenstellung der Ergebnisse bei M. Hansen: Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 705. Berlin: Julius Springer, 1936.

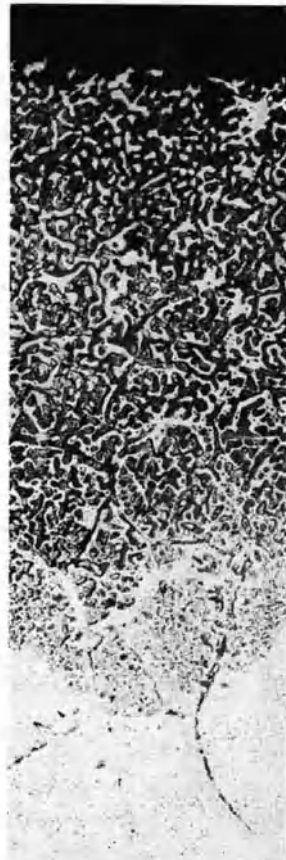
Diese wohl auch mit „Verbrennungserscheinung“ bezeichnete Durchsetzung mit Oxyd bei Legierungen, die kein fest haftendes und dichtes Oxyd bilden, ist von H. Schrader eingehend untersucht worden¹. Bei



ungeätzt Vergr. 35
a) Kohlenstoffstahl mit 0,15% C.



ungeätzt Vergr. 35
b) Ni-Stahl mit 3% Ni, 0,15% C.



ungeätzt Vergr. 35
c) Ni-Stahl mit 6% Ni, 0,15% C.

Abb. 18 a—b. Einfluß von Nickel auf das Auftreten von Verbrennungserscheinungen in den Stahlrandschichten. (Nach H. Schrader.)

diesen Versuchen wurden allseitig geschliffene Proben von 30 mm Durchmesser und 30 mm Länge benutzt, die bei 1200° in oxydierenden Ofengasen, gewonnen aus der Verbrennung eines Leuchtgas-Luft-Gemisches, geglüht wurden. Die Glühdauer betrug 2 bzw. 8 Stunden und lag damit in der Größenordnung, wie sie beim Anwärmen von legierten Stählen

¹ Schrader, H.: Techn. Mitt. Krupp 2, 136/142 (1934).

angewandt wird. Außer der Beurteilung der entstehenden Oberflächenschicht, wurde der an den Stahlproben haftende Zunder durch Abklopfen entfernt, um gleichzeitig über die Menge des entstehenden Zunders ein Urteil zu gewinnen.

Schrader zeigte, daß eine Änderung des Kohlenstoffgehaltes zwischen 0,15 und 1% keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Menge und Ausbildung des in der Oberfläche eingelagerten Eisenoxyds hat.

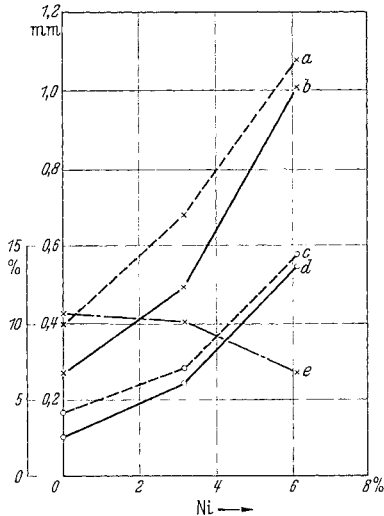


Abb. 19. Einfluß von Nickel auf die Verbrennungserscheinungen von Stahl. (Nach Schrader.)

- | | |
|---|-----------------------------|
| a Zunder in punktförmiger Einlagerung | } nach 8 Stunden Glühdauer; |
| b grobe Zunderäste | |
| c Zunder in punktförmiger Einlagerung | } nach 2 Stunden Glühdauer; |
| d grobe Zunderäste | |
| e Gewichtsverlust in % nach 8stündiger Glühung. | |

Ein Mangangehalt bis zu 3% beeinflusst die Löslichkeit des Oxyds, bzw. das Eindringen desselben ebenfalls nicht.

Einen außergewöhnlich starken Einfluß hat ein Zusatz von Nickel, wie die Abb. 18 zeigt. Man sieht, daß ein Zusatz von 3% Nickel die Tiefe der mit Oxyd durchsetzten Randschicht bereits verdoppelt hat, und bei 6% ist eine weitere Verdoppelung der Eindringtiefe eingetreten. Man kann dabei deutlich zwei Zonen unterscheiden. Die eine Zone, die dem gesunden Metall benachbart ist, enthält feine, tropfenförmige Ausscheidungen. Die äußere Zone besteht zu schätzungsweise 50% aus Oxyd. Nickel beeinflusst also offenbar die Löslichkeit des Sauerstoffs bzw. Eisenoxyduls in Eisen beträchtlich.

Bei Kobalt, dessen chemische Verwandtschaft mit dem Nickel ähnliche Verhältnisse vermuten läßt, ist zwar

anfänglich auch eine Verbreiterung der Eindringzone zu erkennen. Oberhalb etwa 3% Co bleibt die Dicke der mit Oxydul durchsetzten Schicht praktisch gleich. In der Art und dem Aufbau unterscheidet sich das auf Kobaltstählen entstehende Oxyd nicht von dem der Nickelstähle.

Eine von Oxyd durchsetzte Oberflächenschicht, wie bei Nickel- und Kobaltstählen, führt zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Wärmebehandlung des Stahls, weil diese Schicht einreißt, und die Risse sich dann auch unter Umständen in das gesunde Metall fortsetzen. Bei der innigen Verästelung des Oxyds in dem Stahl ist zu erwarten, daß eine Entfernung des Zunders in der Kälte nicht leicht ist. Und in der Tat zeigen die Versuche von Schrader, daß die Menge des entfernten Zunders (bestimmt als Gewichtsverlust in Prozenten des Ausgangsmaterials) nach achtstündigem Glühen, trotz der stark steigenden Eindringtiefe,

abnimmt (s. Abb. 19). Diese Abbildung gibt die in Abb. 18 wiedergegebene Verzunderung der Oberflächenschicht von Nickelstählen in graphischer Darstellung wieder. Die strich-punktierte Kurve zeigt, daß der Zunderverlust mit steigendem Nickelgehalt abnimmt. Selbst wenn man also die an der Oberfläche durch die Verbrennung entstandene Oxydschicht entfernt, bleibt in der Oberfläche des Metalls eine gewisse Menge des Oxyds zurück, die dann nachträglich zu einer Verschlechterung der Oberfläche solcher Legierungen führt.

Es ist erstaunlich, daß bei kupferhaltigen Stählen, trotz der metallurgischen Ähnlichkeit von Kupfer und Nickel die Zunderschicht sich grundsätzlich von der der Nickelstähle unterscheidet. Das liegt wohl daran, daß das Kupfer nur in ganz geringem Maße in Eisen löslich ist im Vergleich zum Nickel, und dadurch wohl auch das Lösungsvermögen des Eisens für Eisenoxydul nicht wesentlich beeinflußt. Aus den Schraderschen Versuchen ist sogar zu entnehmen, daß manchmal eine gewisse Abnahme des Eindringens von FeO zu beobachten ist, jedoch sind die Unterschiede sehr gering.

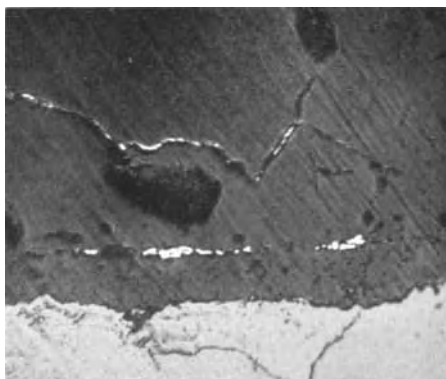


Abb. 20. Kupferabscheidungen beim Verzundern von Cu-haltigem Stahl. (Nach Michaeloff-Michejeff.)

Bei den Kupfer- und Nickelstählen ist neben dem Eindringen des Oxyds eine Ansammlung von metallischem Kupfer, bzw. Nickel zu beobachten, wie dies auf Grund des wesentlich edleren Verhaltens dieser beiden Elemente gegenüber dem Sauerstoff im Verhältnis zum Eisen zu erwarten ist. Beobachtungen solcher Anreicherungen von Kupfer sind außer in der mehrfach erwähnten Arbeit von L. B. Pfeil¹ von P. B. Michaeloff-Michejeff wiedergegeben worden². Abb. 20 gibt Kupferabscheidungen in einem Stahl mit 0,5% Kupfer wieder nach einer 720stündigen Glühung bei 500° in oxydierender Atmosphäre. Man erkennt, daß die Abscheidung des Kupfers parallel zu der Trennungsfläche Oxyd—Metall liegt. Nach L. B. Pfeil ist diese Anreicherung in der Gegend der ursprünglichen Metalloberfläche zu suchen.

Die Entstehung von metallischem Kupfer und Nickel ist darauf zurückzuführen, daß der Sauerstoffteildruck der Oxyde dieser Metalle gegenüber dem Sauerstoffteildruck des Eisenoxyduls wesentlich größer

¹ Pfeil, L. B.: Iron Steel Inst. **119**, 501/560 (1929).

² Michaeloff-Michejeff, P. B.: Stahl u. Eisen **54**, 363/364 (1934).

ist. Dadurch geben die bereits gebildeten Oxyde des Nickels und Kupfers an das Eisen solange ihren Sauerstoff ab, bis ein Gleich-

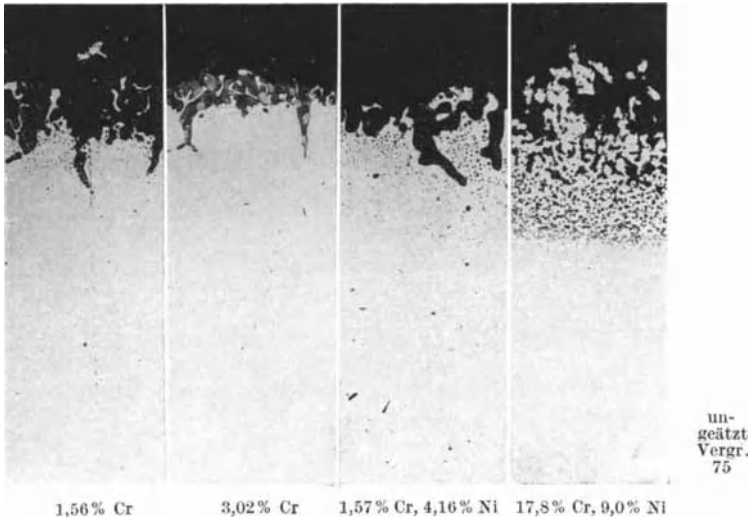


Abb. 21 a.

gewicht, entsprechend dem Zersetzungsdruck der verschiedenen Oxyde bei der betreffenden Temperatur eingetreten ist.

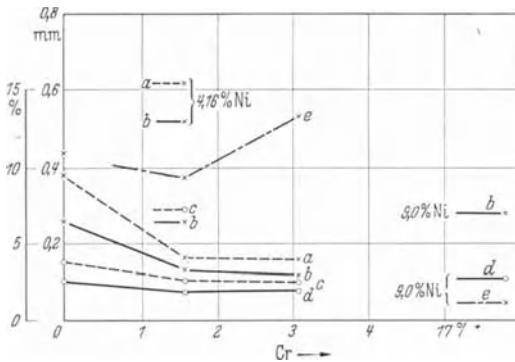


Abb. 21 b.

Abb. 21a u. b. Einfluß von Chrom auf die Verbrennungserscheinungen von Stahl. (Nach Schrader.)
 a Zunder in punktförmiger Einlagerung } nach 8 Stunden
 b grobe Zunderäste } Glühdauer;
 c Zunder in punktförmiger Einlagerung } nach 2 Stunden
 d grobe Zunderäste } Glühdauer;
 e Gewichtsverlust in % nach 8stündiger Glühung.

ähnlich. Auch bei diesen Stählen tritt bei Temperaturen von 1200° mit steigendem Legierungszusatz eine Verminderung des Eindringens der Oxyde ein. Zusätze von etwa 3% Si und 3% Al vermindern die

Pfeil hat diese Umsetzung experimentell dadurch belegt, daß er im Vakuum ein Gemisch von Nickeloxyd und Eisenoxydulglühte. Dadurch wurde das Nickeloxyd reduziert unter Bildung von metallischem Nickel, solange bis das Eisenoxydul 28% Sauerstoff entsprechend dem Eisenoxyduloxyd Fe₃O₄ enthielt.

Silizium- und Aluminiumstahl verhalten sich hinsichtlich der Ausbildung der Zunderschicht

Dicke der Eindringsschicht des Eisenoxyduls, ohne die Art der Oxydulschlüsse zu ändern. Bei Zusatz von Chrom tritt ebenfalls eine geringe Verminderung der Aufnahme von Oxydul ein. Sowie zu den Chromstählen aber wieder Nickel zugesetzt wird, tritt eine ähnliche Erscheinung wie bei den reinen Nickelstählen auf (Abb. 21 a). Erst wenn der Chromgehalt beträchtlich erhöht wird, wird die Schichtdicke wieder vermindert (Abb. 21 b).

Molybdänzusätze haben eine sehr nachteilige Wirkung. Auch hier tritt ein starkes Einwandern des FeO ein, das mit einer Oxydation des

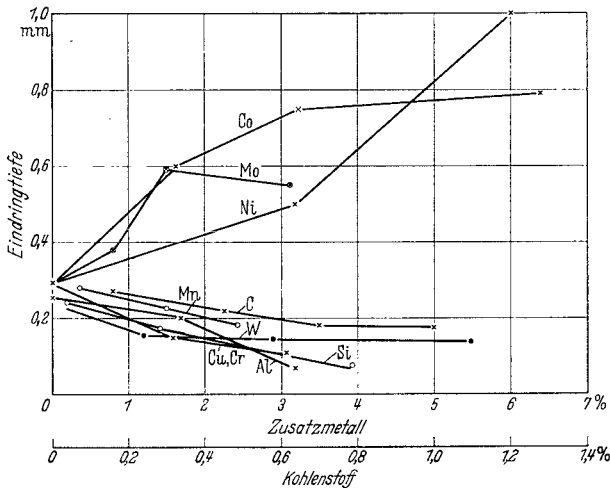


Abb. 22. Eindringen der groben Zunderäste nach 8 Stunden Glühung bei 1200°. (Nach Schrader.)

Molybdäns Hand in Hand geht, und es sei in diesem Zusammenhang an die dem Stahlwerker vom Schmieden her bekannte Oxydationserscheinung erinnert, die sich durch das Auftreten des sog. Molybdänrauches bemerkbar macht. Bis zu etwa 1,5% Mo tritt eine Verbreiterung der Eindringsschicht auf. Dann bleibt sie praktisch gleich. Es ist bemerkenswert, daß gegenüber diesem Verhalten des Molybdäns sich das Verhalten des Wolframs grundsätzlich unterscheidet. Selbst Stähle mit 5,5% Wolfram zeigen keine Änderung in der Oxydschicht. Das eingewanderte Oxyd ist sehr gering. Vanadinzusätze bis zu 1,4% verändern die Eindringtiefe ebenfalls kaum. Das gleiche gilt für Titan. Sowohl die Vanadin- wie die Titanstähle verhalten sich ähnlich wie normale Chromstähle. In Abb. 22 sind die Schraderschen Ergebnisse am Beispiel des Eindringens der groben Zunderäste in die verschiedenen Stähle noch einmal graphisch zusammengestellt. Während fast alle Zusätze das Eindringen des Zunders vermindern, tritt bei Ni, Co und Mo die Verstärkung des Eindringens deutlich in Erscheinung.

Beobachtungen über die Verschlechterung der Oxydationsbeständigkeit durch Molybdänzusätze machte unter anderem K. Bischoff¹. Chromstähle, die neben Gehalten von 8 bis 24% Cr 7 bis 15% Mo enthalten, zeigen ein starkes Aufblättern des Zunders. Erst bei einem Zusatz von 30 bis 33% Cr wurde bei 7 bis 10% Mo eine bessere Ausbildung der Oxydhaut erreicht.

Daß auch Wolfram eine ähnliche Zerstörung der an sich schützenden Oxydhaut hervorrufen kann, zeigte A. Fry². Abb. 23 gibt die dort veröffentlichten Bilder eines Chrom-Nickel-Stahls mit 25% Cr und 20% Ni

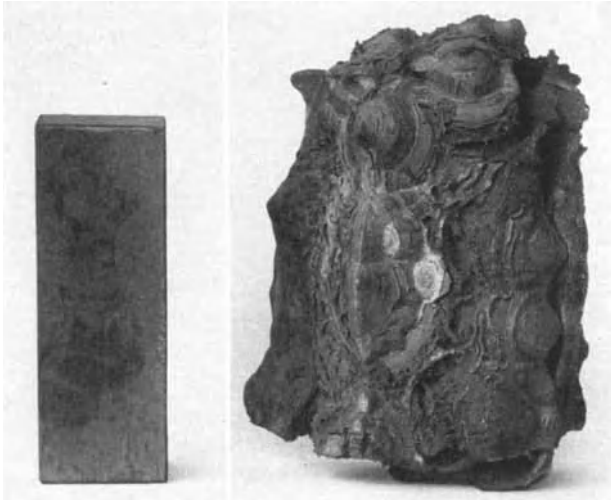


Abb. 23. Wirkung eines Zusatzes von 2,5% Wolfram auf die Zunderbeständigkeit von CrNi-Stahl. (Nach Fry.)

wieder, der einmal mit und einmal ohne 2,5% W 50 Stunden bei 1300° in oxydierender Atmosphäre geglüht wurde. Man erkennt daran, daß durch den Zusatz des Wolframs die Ausbildung einer schützenden Oxydhaut unterblieben ist, und die Legierung sehr stark oxydiert ist. Dabei haben sich offenbar örtlich Löcher in der ursprünglichen Oxydhaut eingestellt, wie man aus der pockenförmigen Struktur des Oxyds erkennen kann.

Wenn im Vorstehenden die Rede von der Eindringtiefe des Oxyds war, so ist dabei nicht zum Ausdruck gekommen, daß das sich bildende Oxyd je nach der Art des Stahls naturgemäß verschieden sein muß. Während dies beim reinen Eisen, bzw. beim reinen Kohlenstoffstahl ein reines Eisenoxydul ist, sind bereits bei Anwesenheit geringer Mengen

¹ Bischoff, K.: Mitt. Forschungsinst. Verein. Stahlwerke 3, 249/265 (1933).

² Fry, A.: Techn. Mitt. Krupp 1, 1/11 (1933).

anderer Elemente die Zusatzelemente an dem Aufbau des Oxyds beteiligt. Erhitzt man z. B. einen Stahl mit etwa 0,3% C, 0,5% Mn und 0,2% Si mit üblichem Phosphor- und Schwefelgehalt, so erhält man bei der Oxydation bei 1350° neben FeO-Einschlüssen solche von Eisenoxydul- und Manganoxydul-Silikaten. Abb. 24 zeigt ein Bild von M. Baeyertz¹. Man erkennt deutlich den heterogenen Aufbau der Einschlüsse, der durch die Ausscheidung von FeO-Dendriten aus dem Silikat entstanden ist.

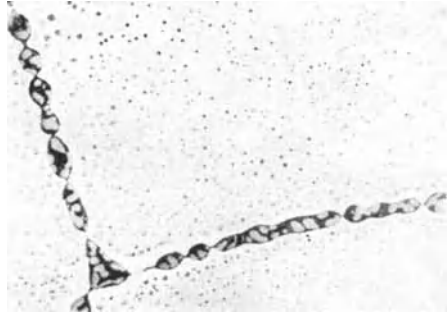


Abb. 24. Heterogene Einschlüsse in Si-haltigem Stahl. (Nach Baeyertz.)

Bei der Oxydation von Chromstählen mit 12 bis 30% Cr tritt häufig eine typische Ausbildung der Oxyde unterhalb der Oberfläche ein. Bei dem Gehalt an Chrom ist es zu erwarten, daß an dem Aufbau des Oxyds Cr_2O_3 wesentlich beteiligt ist. Andererseits ist ein gewisser FeO-Gehalt in diesen Oxyden ebenfalls nachzuweisen. Abb. 25 zeigt nun kennzeichnende eckige Oxydeinschlüsse, die von dem Mischkristall $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ herrühren. Aus der Lage dieser Oxyde ist zu entnehmen, daß auch der Chromferrit bei höheren Temperaturen eine stärkere Löslichkeit für dieses Oxyd hat als bei niedrigeren, und daß das Oxyd bei langsamer Abkühlung in Form gut ausgebildeter Kristalle auskristallisiert.

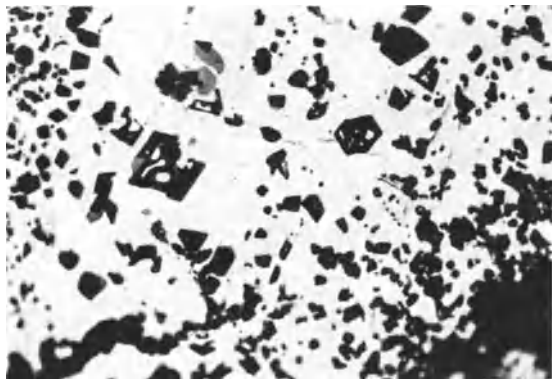


Abb. 25. Oxydeinschlüsse in 13%igem Cr-Stahl nach 80 Stunden Glühung bei 1050°.

Schon Pfeil hatte bei der Oxydation von Legierungen des Eisens mit anderen Elementen die Frage der Verteilung dieser Zusatzelemente auf die verschiedenen Lagen der Oxydschicht angeschnitten und dabei z. B. darauf aufmerksam gemacht, daß Tröpfchen von den edleren Elementen Kupfer und Nickel in den innersten Oxydschichten sitzen, während das Eisenoxydul und Eisenoxyd darüber hinausgewachsen sind.

¹ Baeyertz, M.: Trans. Amer. Soc. Met. 24, 420/450 (1936).

K. Kiwit¹ untersuchte bei Legierungen des Eisens mit Aluminium, Silizium, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Nickel, Titan, Beryllium, Platin sowie Phosphor und Schwefel die Verteilung der zugesetzten Elemente auf die äußere bzw. innere Schicht des Zunders. Die äußerste, sehr dünne Schicht bestand fast immer aus reinem Fe_2O_3 , und konnte von der darunter befindlichen Fe_3O_4 -Schicht

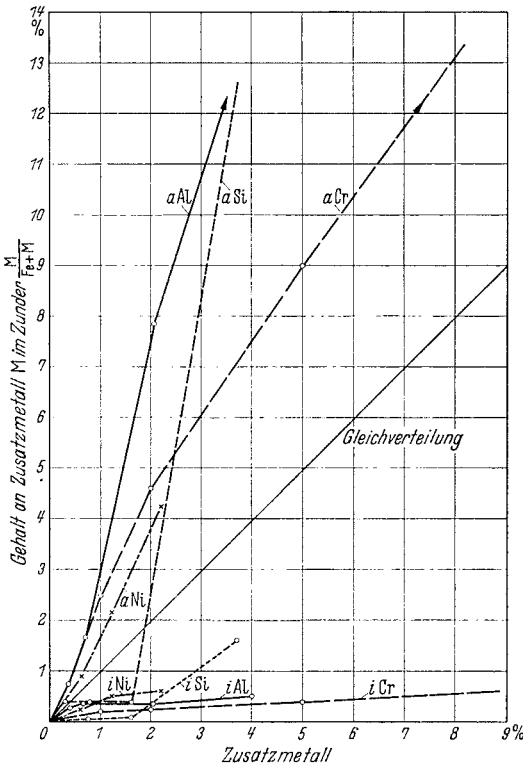


Abb. 26. Verteilung des Zusatzmetalls zwischen Zunder und Legierung bei 1100° C. (Nach Kiwit).

nicht getrennt werden. Da diese Schicht sehr stark magnetisch, die darunter liegende FeO -Schicht jedoch praktisch unmagnetisch ist, konnte nach dem Abklopfen der Zunderschicht mit dem Hammer, mittels einer Pinzette und einem Magneten die Trennung der äußeren und inneren Schicht einigermaßen sicher erfolgen. Eine genaue quantitative Trennung war natürlich nicht möglich. Die Versuche wurden bei 900, 1000, 1100 und 1200° durchgeführt, und für die wichtigsten der zugesetzten Metalle ist das Ergebnis der Versuche bei 1100° C in Abb. 26 wiedergegeben. Schräg über die Abbildung läuft eine gerade Linie, die der sog. Gleichverteilung des Zunders entspricht. Wenn in der Zunderschicht das Verhältnis von Zusatzmetall M und der Legierung

$\text{Fe} + \text{M}$ erhalten geblieben wäre, so würde die Kurve der Versuchsergebnisse in der Nähe dieser Gleichverteilungskurve liegen. Die eingetragenen Kurven sind, soweit sie den inneren Oxydschichten entsprechen, mit einem i vor dem zugehörigen Symbol bezeichnet. Die entsprechenden Kurven für die äußeren Oxydschichten sind mit einem a vor dem Symbol bezeichnet. Die Kurven zeigen, daß für Nickel, Chrom und Aluminium eine deutliche Anreicherung in der äußeren Oxydschicht und eine entsprechende Verarmung in der inneren Oxydschicht vorliegt. Für Silizium gilt dies nur

1 Kiwit, K.: Mitt. Kohle- u. Eisenforsch. 1, 9/28 (1935). Siehe auch E. Scheil u. K. Kiwit: Arch. Eisenhüttenw. 9, 405/416 (1935/36).

¹ Kiwit, K.: Mitt. Kohle- u. Eisenforsch. 1, 9/28 (1935). Siehe auch E. Scheil u. K. Kiwit: Arch. Eisenhüttenw. 9, 405/416 (1935/36).

oberhalb 2%. Die übrigen, hier nicht wiedergegebenen Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß bei Kupfer, welches erheblich edler als Eisen ist, eine Anreicherung in der äußeren Oxydschicht nicht eintritt, sondern das ganze Kupfer in der inneren Oxydschicht sitzt. Bei Schwefel sind die Verhältnisse ähnlich. Der Grund hierfür ist wohl darin zu sehen, daß Schwefel bei den hohen Temperaturen aus der Oxydschicht verbrennt.

Smithells, Williams und Avery¹ sowie E. Scheil und K. Kiwit² haben die auf Chromnickel- und Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen entstehende Oxydschicht auch röntgenographisch untersucht. In allen Fällen, in denen sich schützende Oxydschichten bilden, bestand die Oxydhaut größtenteils aus Cr₂O₃.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Scheil und Kiwit sind in der Abb. 27 wiedergegeben, in die auch die Ergebnisse von Smithells an Nickel-Chrom-Legierungen mit eingetragen wurden. Man sieht, daß bei Legierungen mit mehr als etwa 10% Cr in der Oxydschicht Cr₂O₃ vorherrscht, während nur bei geringeren Gehalten das Eisenoxyd, bzw. Nickeloxyd in Erscheinung tritt. Die in der Abbildung außerdem enthaltenen Linien

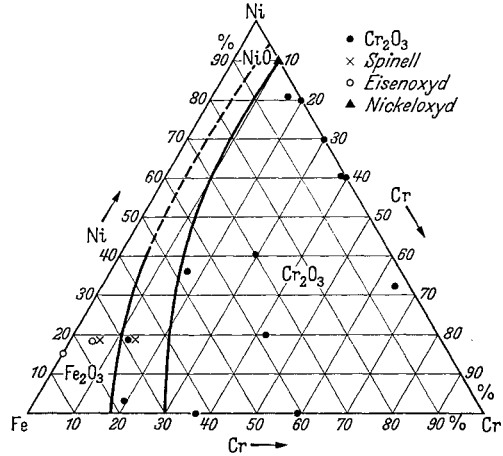


Abb. 27. Zusammensetzung und Menge der Zunderschicht bei verschiedenen Cr-Ni-Fe-Legierungen. (Nach Scheil u. Kiwit u. Smithells, Williams u. Avery.)

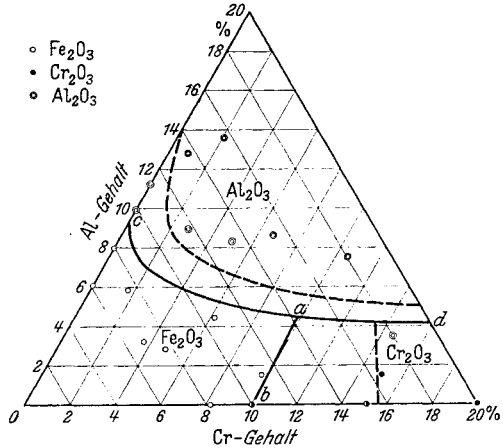


Abb. 28. Die Gebiete der 3 Zunderarten der Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen. (Nach Scheil u. Schulz.)

teilen die Legierungen in drei Klassen. In der Klasse A ist innerhalb der 7,5 Stunden bei 1000° eine Gewichtszunahme von < 0,001 g/cm²

¹ Smithells, C. J., S. V. Williams u. I. W. Avery: J. Inst. Met., Lond. 40, 269 (1929). ² Scheil, E. u. K. Kiwit: s. S. 26.

eingetreten. Im Gebiet B ist die Zunahme $< 0,01 \text{ g/cm}^2$ und im Gebiet C $> 0,01 \text{ g/cm}^2$. Im allgemeinen fallen diese Linien mit den Grenzen des Gebietes zusammen, in dem das Chromoxyd in der Oxydschicht vorherrscht.

E. Scheil und E. H. Schulz¹ haben in ihrer eingehenden Untersuchung der Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen hinsichtlich Hitzebeständigkeit auch röntgenographische Untersuchungen an 0,4 mm-Drähten vorgenommen, die 1 Stunde bei 1100° an Luft geglüht wurden. Die Abb. 28 ist dieser Arbeit entnommen und gibt die Gebiete wieder, in denen die verschiedenen Oxyde Fe_2O_3 , Cr_2O_3 oder Al_2O_3 vorherrschen. Für eine Glüh Temperatur von 1100° decken sich diese Gebiete praktisch mit Gebieten verschieden starker Gewichtszunahme beim Zunderversuch (Abb. 1—3 der Arbeit von E. Scheil und E. H. Schulz). Im Al_2O_3 -Gebiet beträgt diese $< 0,001 \text{ g Zunder/cm}^2$, im Gebiet zwischen der Linie c—a—d und der parallel laufenden gestrichelten Linie 0,001 bis $0,01 \text{ g/cm}^2$ und unterhalb der Linie c—a—d über $0,01 \text{ g/cm}^2$, wobei die stärksten Gewichtszunahmen im Fe_2O_3 -Gebiet und wesentlich geringer im Cr_2O_3 -Gebiet auftreten. Bei diesen Legierungen besteht also das Oxyd der beständigsten Proben hauptsächlich aus Al_2O_3 , der nächstbesten hauptsächlich aus Cr_2O_3 und der schlechtesten Proben vorwiegend aus Fe_2O_3 .

Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen kann zwar über das Vorherrschen eines Oxyds, bzw. über die Art der auftretenden Oxyde etwas aussagen, eine quantitative Angabe ist jedoch nicht möglich. Es gibt nun aber Oxyde, die bereits in geringen Mengen die Oxydschicht so stören können, daß eine beständige Oxydhaut sich nicht mehr ausbilden kann. Um dies zu verstehen, müssen wir uns etwas mit dem Schmelzpunkt der verschiedenen Oxyde und denen der Oxydgemische befassen. Die Schmelzpunkte der im Rahmen dieser Betrachtungen wichtigsten Oxyde gibt die Zahlentafel 1 an.

Die Oxyde der Metalle Eisen, Nickel, Kupfer und Mangan schmelzen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Die Oxyde des Chroms, Aluminiums, Magnesiums, Zirkons, Kalziums und Cers über 2000° , sie sind also ausgesprochen feuerfest und bekanntlich zum Teil Bestandteil der sog. feuerfesten Steine. Leider sind die Oxyde nicht alle ausreichend stabil z. B. gegenüber Kohlenstoff, von dem sie bereits bei Temperaturen von 1400 — 1800° reduziert bzw. in Karbide übergeführt werden.

Wichtiger als die Schmelzpunkte der reinen Oxyde sind aber die der Oxydgemische, denn um solche dürfte es sich in den meisten Fällen bei Oxydhäuten auf hitzebeständigen Legierungen handeln. H. v. Wartenberg und Mitarbeiter² haben die Schmelzpunkte der wichtigsten

¹ Scheil, E. u. E. H. Schulz: Arch. Eisenhüttenw. **6**, 155/160 (1932/33).

² Wartenberg, H. v. u. Mitarb.: Z. anorg. Chem. **176**, 349 (1928); **190**, 178 (1930); **196**, 374 (1931); **207**, 1 (1932); **208**, 369 (1932); **208**, 380 (1932). H. J. Reusch u. H. v. Wartenberg: „Die Heraeus Vakuumsschmelze 1923/33“, S. 349.

Zahlentafel I.

1 H —259° 0°	4 Be 1278° BeO 2530°	5 B 2200° B ₂ O ₃ 294° (580°)	6 C 3600° CO ₂ —205°	7 N —249°	8 O —218°	9 F —233°	10 Ne —249°	2 He —272°										
3 Li 180°	12 Mg 650° MgO 2800°	13 Al 659° Al ₂ O ₃ 2050°	14 Si 1414° SiO ₂ 1710°	15 P 44° 592°	16 S 119°	17 Cl —102°	18 A	36 Kr —157°										
11 Na 98° Na ₂ O ₂ 610°	20 Ca 808° CaO 340°	21 Sc 1100°	22 Ti 1800° TiO ₂ 1823°	23 V 1750° V ₂ O ₃ 1970° V ₂ O ₅ 658° V ₂ O ₆ 1637°	24 Cr 1830° Cr ₂ O ₃ 2275°	25 Mn 1250° MnO 1785° Mn ₃ O ₄ 1560°	26 Fe 1528° Fe ₂ O ₃ 1565° Fe ₃ O ₄ 1527° FeO 1377°	27 Co 1490° CoO 1810°	28 Ni 1452° NiO 1990°	29 Cu 1083° Cu ₂ O >1230° CuO 1148°	30 Zn 419° ZnO 2000°	31 Ga 30° Ga ₂ O ₃ 1740°	32 Ge 959°	33 As 817°	34 Se 220°	35 Br —7°	36 Kr —157°	
37 Rb 39°	38 Sr 800° SrO 2430°	39 Y 1800°	40 Zr 1900° ZrO ₂ 2680°	41 Nb 1950°	42 Mo 2550° MoO ₃ 795°	43 Ma 44 Ru 2370°	44 Rh 1970°	45 Rh 1970°	46 Pd 1554°	47 Ag 961°	48 Cd 321°	49 In 154° SnO ₂ >1960°	50 Sn 232°	51 Sb 630°	52 Te 453°	53 J 113°	54 X —112°	
55 Cs 26°	56 Ba 850° BaO 1923°	57 La 826°	58 Ce 700° Ce ₂ O ₃ >1692° CeO ₂ 2600°	59 Pr 940°	60 Nd 840°	61 II	62 Sm 63 Eu	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er 1800°	69 Tu 1800°	70 Yb 1800°	71 Cp	83 Bi 271°	86 Em —113°
87 —	88 Ra 700°	89 Ac	90 Th 1840° ThO ₂ 3050°	91 Pa	92 U 1690° UO ₂ 2176°	75 Re >3370°	76 Os 2700°	77 Ir 2454°	78 Pt 1774°	79 Au 1063°	80 Hg —39°	81 Tl 304° PbO 870°	82 Pb	84 Po	85 —	86 Em —113°		

Gemische untersucht und in Abb. 29 bis 32 sind die Ergebnisse in Kurvenform wiedergegeben. Man erkennt, welche starke Schmelzpunktniedrigungen durch Zusatz von z. B. Cu_2O oder Fe_3O_4 oder auch SiO_2

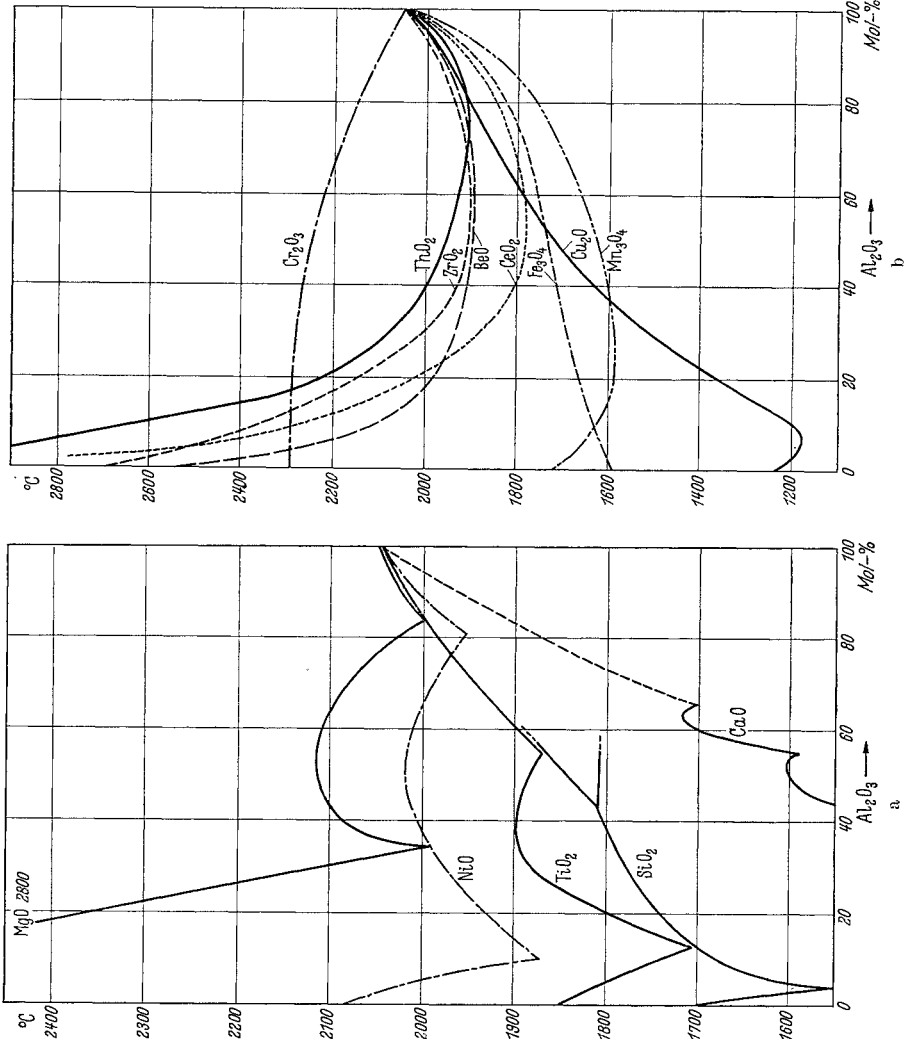


Abb. 29 a u. b. Schmelzpunktdiagramme von Aluminiumoxyd mit verschiedenen Oxyden. (Nach v. Wartenberg.)

hervorgerufen werden. Hinzu kommt noch, daß in der Praxis mehrere derartige Elemente zusammenkommen können, und es ist erklärlich, daß dadurch sehr niedrig schmelzende Oxydgemische entstehen können. Schmelzen der Oxydhaut ist aber gleichbedeutend mit Zerstörung der Schutzwirkung des Oxyds.

Kommt mit der Oxydschicht ein Stoff in Berührung, welcher noch obendrein neben niedrigem Schmelzpunkt starkes Lösungsvermögen für andere Oxyde hat, wie z. B. ein Salz, so können ungewöhnlich

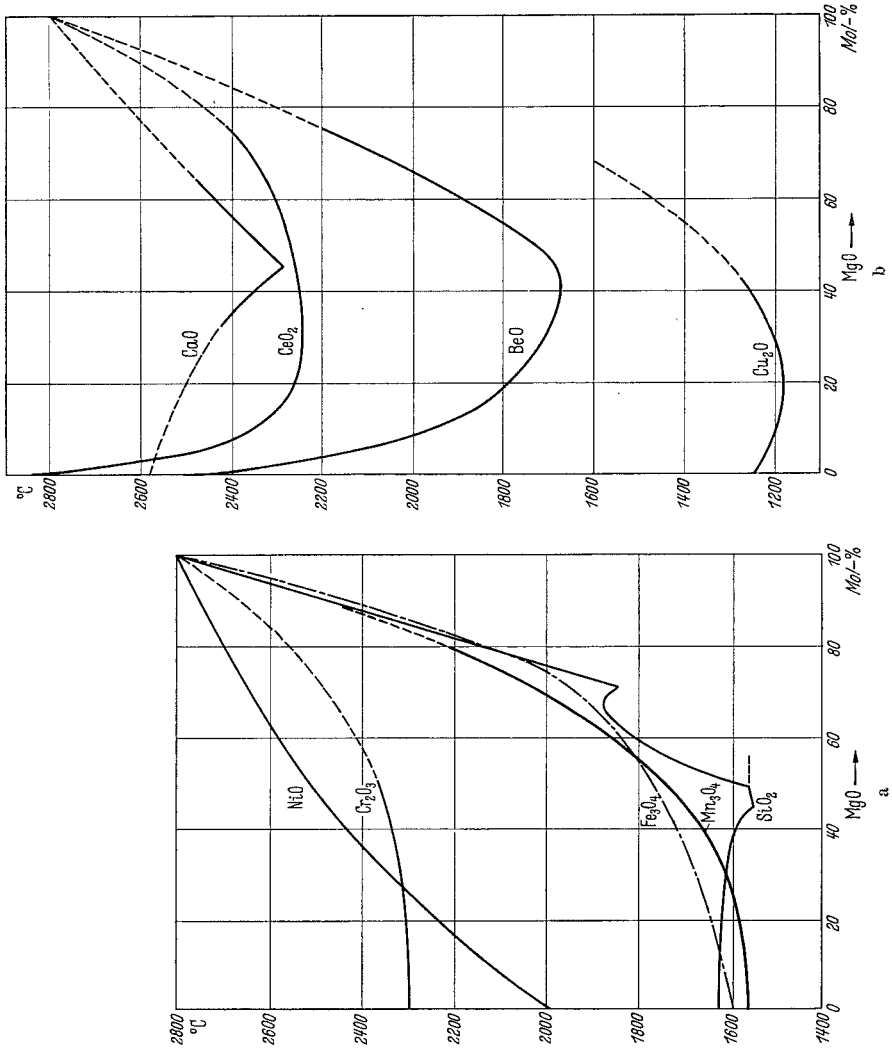


Abb. 30a u. b. Schmelzpunktdiagramme von Magnesiumoxyd mit verschiedenen Oxyden. (Nach v. Wartenberg.)

starke Zerstörungen der Oxydhaut eintreten. B₂O₃, das Oxyd des Bors, hat einen Schmelzpunkt von etwa 300° C und ist als Flußmittel beim Löten wegen seiner oxydlösenden Wirkung bekannt. A. Fry¹ wies

¹ Fry, A.: Techn. Mitt. Krupp 1, 1/11 (1933).

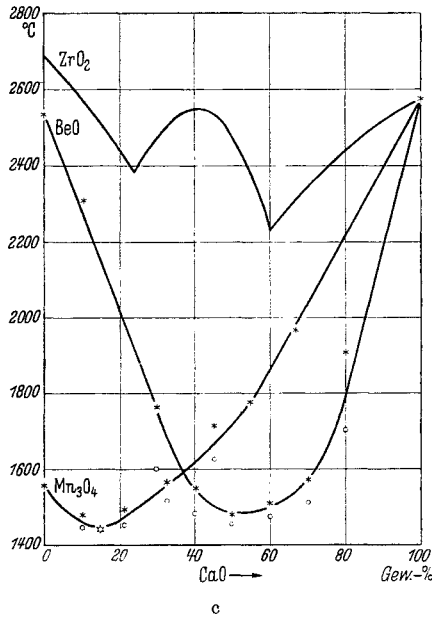
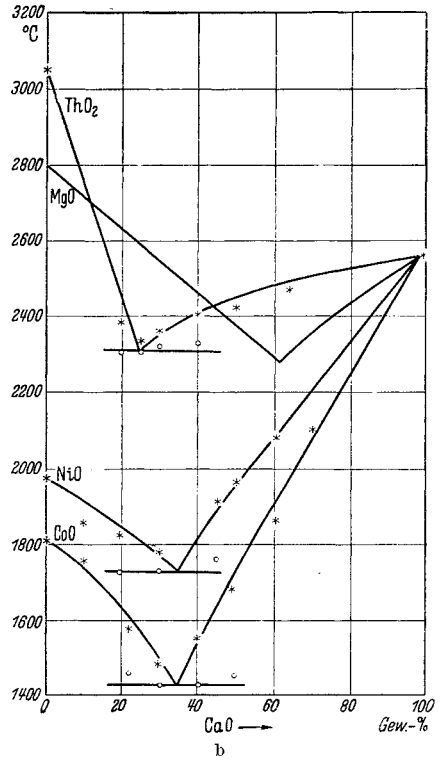
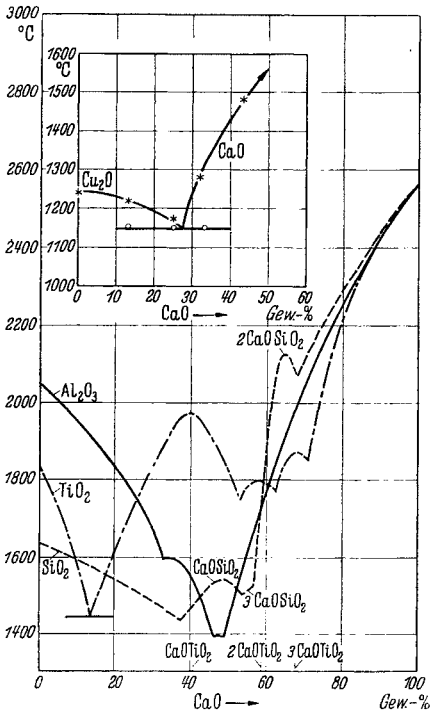


Abb. 31 a—c.
Schmelzpunktdiagramme
von Kalziumoxyd mit
verschiedenen Oxyden.
(Nach v. Wartenberg.)

darauf hin, daß ein Zusatz von 0,04% B zu einem 30% Chromeisen die Zunderbeständigkeit vollkommen zerstören kann. Abb. 33 gibt zwei Stücke eines solchen Stahls wieder, von denen das eine kein Bor, das andere 0,04% B enthält. Beide Stücke wurden 53 Stunden bei 1200° C an Luft geglüht. Das borhaltige Stück war danach vollkommen zerfressen. Scheil und Kiwit¹ berichten, daß ein 10% Al-Stahl mit 2% B 0,038 g/cm² Gewichtszunahme zeigte, gegenüber einem Stahl ohne Bor mit 0,0008 g/cm² nach 7,5 Stunden Glühung bei 1000°. Ein Stahl mit

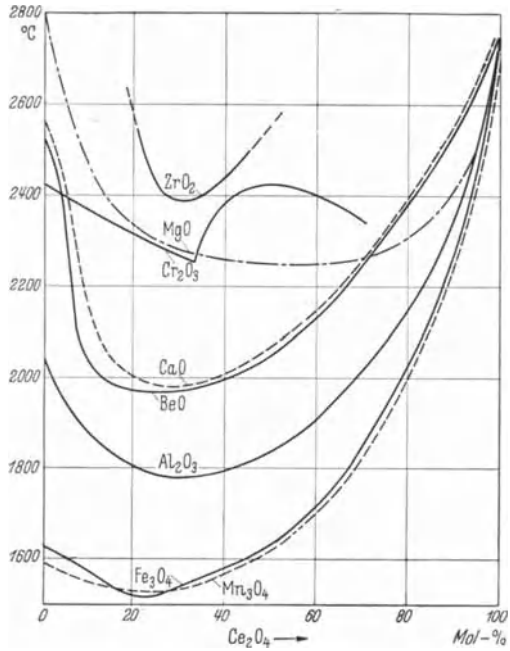


Abb. 32. Schmelzpunktdiagramme von Ceriumoxyd mit verschiedenen Oxyden. (Nach v. Wartenberg.)

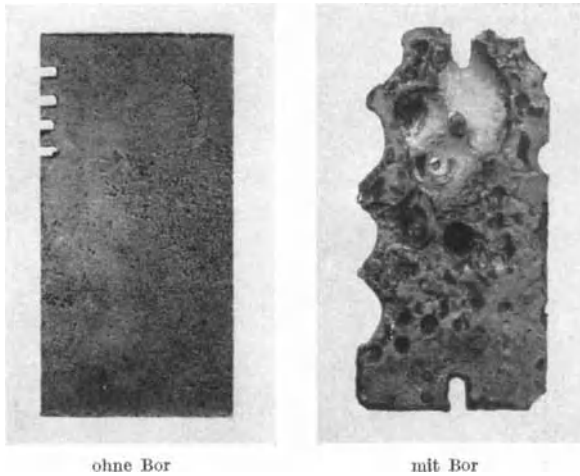


Abb. 33. Herabsetzung der Zunderbeständigkeit von 30%igem Chromstahl durch 0,04% Bor. (Nach A. Fry.)

3% B und 1,5% Si war in seiner Zunderbeständigkeit bei 1000° schlechter als gewöhnliches Flußeisen.

¹ Scheil, E. u. K. Kiwit: s. S. 26.

Die starke Schmelzpunkterniedrigung des Oxyds durch Silizium beobachteten E. Scheil und K. Kiwit an reinen Siliziumstählen. Bei mehr als 5% Si brach die Schutzwirkung der Oxydschicht bei 1200° vollkommen zusammen, da das Eutektikum FeO—SiO_2 bei 1240° schmilzt.

Wenn die Oxydhaut dicker wird und der Teildruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre nicht zu hoch ist, können sich die Kristalle des Oxyds gut ausbilden, weil sie langsam wachsen, und es kommt dann oft zu ganz regelmäßigen Gebilden mit gut ausgebildeten Kristallen. L. B. Pfeil hat z. B. schöne Aufnahmen kristallisierter, auf Eisen aufgewachsener

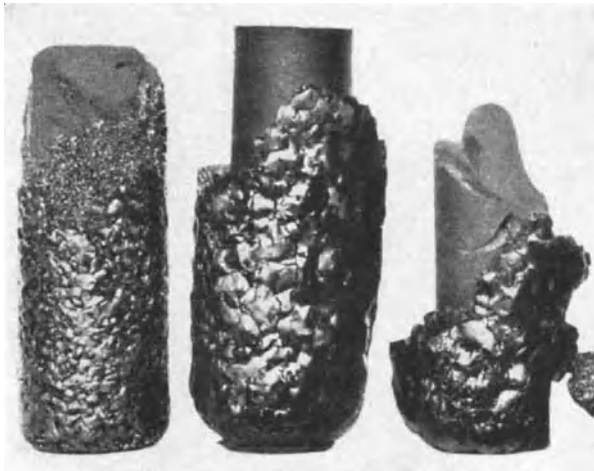


Abb. 34. Sulfidzunder auf 11% Cr Fe in Abhängigkeit von der Versuchszeit.
(Nach R. L. Rickett u. W. P. Wood.)

Oxydflächen gezeigt. Ähnliche kristallisierte Oxydschichten bilden sich auch auf Nickel und Kupfer. Aus der Tatsache, daß diese Oxydkristalle ein geregeltes Wachstum auf der Außenseite zeigen wie ein Kristall auf einer Kathode bei der Elektrolyse, schloß L. B. Pfeil, daß die Oxydation an der Grundfläche Oxyd-Luft stattfindet und das Eisen durch die Oxydschicht nach außen diffundiert, und nicht der Sauerstoff nach innen.

Bemerkenswert ist dabei, daß häufig der Fall eintritt, daß die Kristallstruktur des Oxyds mit der des darunter liegenden Metalls in Beziehung steht. L. B. Pfeil konnte Mikroaufnahmen zeigen, in denen die Kristallkörner des Oxyds vollkommen denen des darunter liegenden Ferrits entsprachen. Dies gilt allerdings nur dann, wenn das Ferritkorn nicht zu groß ist.

Die Entstehung gut kristallisierter Deckschichten ist nicht auf Oxydhäute beschränkt. Auch bei der Einwirkung von Schwefel, Jod u. dgl. auf Metalle und Legierungen entstehen unter günstigen Umständen

solche kristallinen Schichten. Ein schönes Beispiel zeigt Abb. 34, welches aus einer Arbeit von R. L. Rickett und W. P. Wood¹ stammt. Es zeigt die auf 11%igem Chromeisen entstehende Deckschicht nach einer Glühung von 10 bzw. 25 bzw. 50 Stunden bei 980°. Man erkennt, daß die Sulfidhaut aus mehreren Schichten besteht, von denen die innere feinkristallin, die äußere grobkristallin ist. Unterhalb der ursprünglichen Oberfläche der Metallproben sind noch drei dünne Schichten zu beobachten. Bemerkenswert ist ferner die Unversehrtheit der Probenoberfläche. Dieser Fall ist für Chromeisen typisch, während bei nickel-

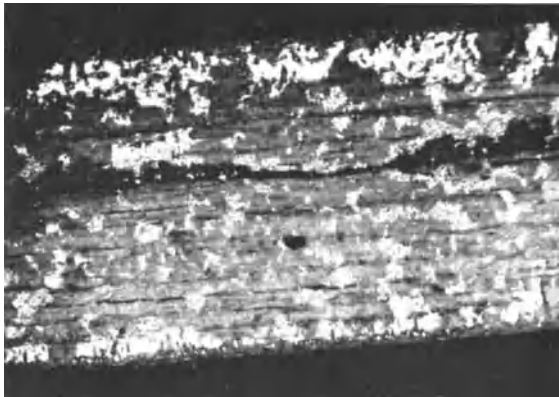


Abb. 35. Oberfläche eines verzünderten Megapyrbandes mit Al_2O_3 -Zunder.

haltigen Legierungen eine tiefgreifende Veränderung der Oberfläche stattfindet (s. S. 19).

Trotz der zunächst sehr innigen Beziehung zwischen Oxydhaut und Kristallgefüge darunter lockern sich Oxydhäute nach Überschreitung einer gewissen Dicke sehr leicht und können dann abplatzen. Dabei spielt eine gewisse Rolle, ob die Oxydhaut bei reichlichem Vorhandensein von Sauerstoff gebildet wurde oder unter schwach oxydierenden Bedingungen. Auf Stählen der verschiedensten Zusammensetzung haftet der Zunder bei Erhitzung in gasgefeuerten Öfen, die mit Luftmangel (Luftfaktor < 1) betrieben wurden, auf etwa 30—33% der Oberfläche. Werden diese Öfen aber mit Luftüberschuß (Luftfaktor > 1) betrieben, so haftet der Zunder nur noch auf etwa 10% der Oberfläche der Stähle, während er von der übrigen Oberfläche abplatzt² (W. Heiligenstaedt). Das ist neben der geringen Dicke des Zunders, auf die bei Luftmangel entstehende feinkristallinere Struktur des Zunders zurückzuführen. Dies tritt besonders ein, wenn das Oxyd einen ganz anderen Wärmeausdehnungsbeiwert hat als das Metall oder die Legierung. Dann müssen beim

¹ Rickett, R. L. u. W. P. Wood: Trans. Amer. Soc. Met. 22, 347/384 (1934).

² Heiligenstaedt, W.: Mitt. Ver. Inst. Wärmetechnik. Essen. Heft 1, S. 42.

häufigen Anheizen und Abkühlen Spannungen zwischen Oxyd und Metall entstehen, die zum Reißen und Ablättern des Oxyds führen. Je feuerfester bzw. keramischer das Oxyd ist, um so größer ist die Gefahr des Einreißen und Ablätterns. Auf Legierungen des Eisens mit Aluminium und Chrom oder auch mit Aluminium allein entsteht bei hohen

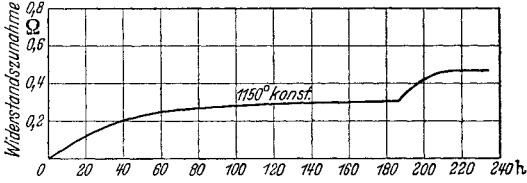


Abb. 36. Steigerung des Heißwiderstandes einer Cr-Al-Fe-Legierung bei 1150° C.

Temperaturen ein fast rein weißes Oxyd aus nahezu reiner Tonerde Al_2O_3 . Man kann nun auf solchen Legierungen deutlich das Ablättern beobachten, das nach einiger Zeit dazu führt, daß unter Heizleitern aus solchen Legierungen loser, weißer Al_2O_3 -Zunder wie ein Pulver liegt. Abb. 35 zeigt ein Band einer Legierung aus 30% Cr, 5% Al, Rest Fe nach mehr als 100 Stunden Erhitzung bei 1300°. Auf der Oberfläche sitzen deutlich wahrnehmbar Schuppen aus rein weißer Tonerde. Erst unter diesen

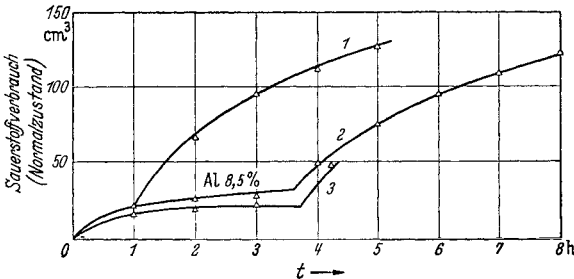


Abb. 37. Oxydationsgeschwindigkeit von Eisen-Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit. (Nach Portevin, Prétet u. Jolivet.)

1, 2 und 3 sind Proben gleicher Zusammensetzung (8,5% Al, Rest Fe).

schnell angestiegene Widerstand wird nach einiger Zeit praktisch konstant, weil die schützende Oxydhaut sich ausgebildet hat. Plötzlich tritt eine erneute Querschnittsveränderung durch Oxydation und ein erneuter Anstieg des Widerstandes mit einer Wiederholung des beschriebenen Vorgangs ein. Ähnliche Beobachtungen machten E. M. Portevin, E. Prétet und H. Jolivet¹. Sie bestimmten die Gewichtszunahme von Eisen-Aluminium-Legierungen mit z. B. 8,5% Al bei Temperaturen oberhalb 1000° durch Messung der absorbierten, zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffmenge. Abb. 37 gibt den Sauerstoffverbrauch in Kubikzentimetern (auf 20° umgerechnet) in

Temperaturen ein fast rein weißes Oxyd aus nahezu reiner Tonerde Al_2O_3 . Man kann nun auf solchen Legierungen deutlich das Ablättern beobachten, das nach einiger Zeit dazu führt, daß unter Heizleitern aus solchen Legierungen

Schuppen sitzt ein fest haftender Oxydüberzug, der außer Al_2O_3 noch beträchtliche Mengen Cr_2O_3 enthält, und rötlichweiß ist.

Das Abplatzen des Zunders bzw. die dadurch entstehende Verletzung der Oxydhaut kann man zuweilen an den Widerstandsoxydationskurven beobachten (Abb. 36). Der anfangs

¹ Portevin, E. M., E. Prétet u. H. Jolivet: Rev. Mét. 31, 223 (1934).

Abhängigkeit von der Versuchszeit wieder. Portevin, Prétet und Jolivet bemerken noch, daß diese Erscheinung oberhalb 5% Al eintritt, insbesondere bei 7 und 8% Al, und offenbar mit dem beobachteten Ablättern des Oxyds zusammenhängt.

Bei besonders hochhitzebeständigen Chrom-Nickel-Legierungen ist zeitweilig eine auffällige Kristallbildung auf der Oberfläche der Drähte zu beobachten. Aus der Oxydschicht, die ein hellgrünes Aussehen hat, infolge des Vorherrschens von Cr_2O_3 und des fast vollkommenen Fehlens



Abb. 38.



Abb- 39.

Abb. 38 u. 39. Oxydkristalle auf einem hochhitzebeständigen Cr-Ni-Draht von 0,4 mm Dmr. nach 400 Stunden Glühdauer bei 1200°C .

von NiO , wachsen glitzernde schwarze Kristalle heraus (Abb. 38 u. 39). Die Kristalle zeigen geometrische Formen. Sie wachsen während der Hitzebeständigkeitsprüfung aus dem Draht heraus, wie ein Kristall in einer Lösung an der Kathode anwächst. Die größte beobachtete Längsausdehnung beträgt etwa 0,5 mm. Bei dem geringen Gewicht solcher Kristalle ist eine genaue chemische Analyse sehr schwierig. Die spektralanalytische Untersuchung ergab das Vorhandensein von Cr, Ni, Fe, Al, Si, Mn, und Cu, also aller Bestandteile der Legierung, auch der nur in geringen Mengen vorhandenen (Cu). Röntgenuntersuchungen ergaben, daß neben kristallinem Material in diesen „Oxydkristallen“ auch amorphes Material vorhanden ist. Eine sichere Bestimmung der Gitterart und der Gitterkonstanten ist dadurch erschwert.

Die Entstehung der herausgewachsenen Kristalle ist bisher nur beobachtet worden an Legierungen des Typs 80 Ni, 20 Cr, die keine hohen Mangangehalte haben und mit geringen Zusätzen von Erdalkali-Elementen oder seltenen Erden versehen wurden.

Es besteht zwischen dem Wachsen dieser Kristalle und dem Wachsen von Kristallen in Lösungen der Unterschied, daß die Substanz aus der Lösung jeweils auf der Oberfläche der bereits gebildeten Kristalle aufwächst. Hier enthält die Umgebung, d. h. die Luft oder der Ofenraum kein Cr, Ni, Mn oder Si. Die Kristalle müssen also wachsen durch Nachschub von Substanz aus dem Draht heraus. Dabei ist experimentell nicht zu entscheiden, ob die Kristalle an der Spitze weiter wachsen, oder durch Herausschieben des bereits bestehenden Kristalls „von unten her“ wachsen. Wie man die besonderen, hier vorliegenden Diffusionsverhältnisse erklären soll, ist bis jetzt nicht klar. Man wird hierzu erst weiteres Versuchsmaterial sammeln müssen.

Bei der Besprechung der besonderen Formen der Oxydhäute auf hitzebeständigen Legierungen nehmen ein besonderes Kapitel die als „Karbunkel“ oder „Ausblühungen“ bezeichneten flecken- oder pockenförmigen Oxyde ein, die auf Aluminium-Eisen- oder Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen entstehen (Abb. 40).

Schneidet man eine Stelle mit Ausblühungen durch und untersucht den Schnitt im Mikroskop, so erkennt man, daß es sich um einen mehr oder weniger örtlichen Angriff handelt. Wenn man häufig solche Stellen beobachtet hat, so gewinnt man den Eindruck, daß eine Verletzung der ursprünglichen Oxydhaut zu der Bildung dieser besonderen Oxydationsform führt. Es wird an anderer Stelle ausgeführt, daß bei den hitzebeständigen Cr-Al-Fe-Legierungen das Al nach außen diffundiert und der Kern an Aluminium verarmt. Wird dann die Oxydhaut verletzt, so oxydiert das im Kern übriggebliebene Chromeisen ziemlich schnell unter Bildung von schwammigem Eisenoxyd, den Karbunkeln oder Ausblühungen.

III. Verfahren zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit.

Die systematische Erforschung der Legierungen hinsichtlich ihrer Zunderfestigkeit setzt ein zuverlässiges Prüfverfahren voraus. Da eine allgemein anerkannte Begriffsbestimmung der Zunderbeständigkeit nicht besteht, ist auch bisher ein allgemein anerkanntes Meßverfahren der Zunderbeständigkeit nicht gefunden worden. Aus der Vielfalt der benutzten Verfahren sollen nachfolgend die wichtigsten besprochen werden.

Sie lassen sich in 7 Gruppen einteilen:

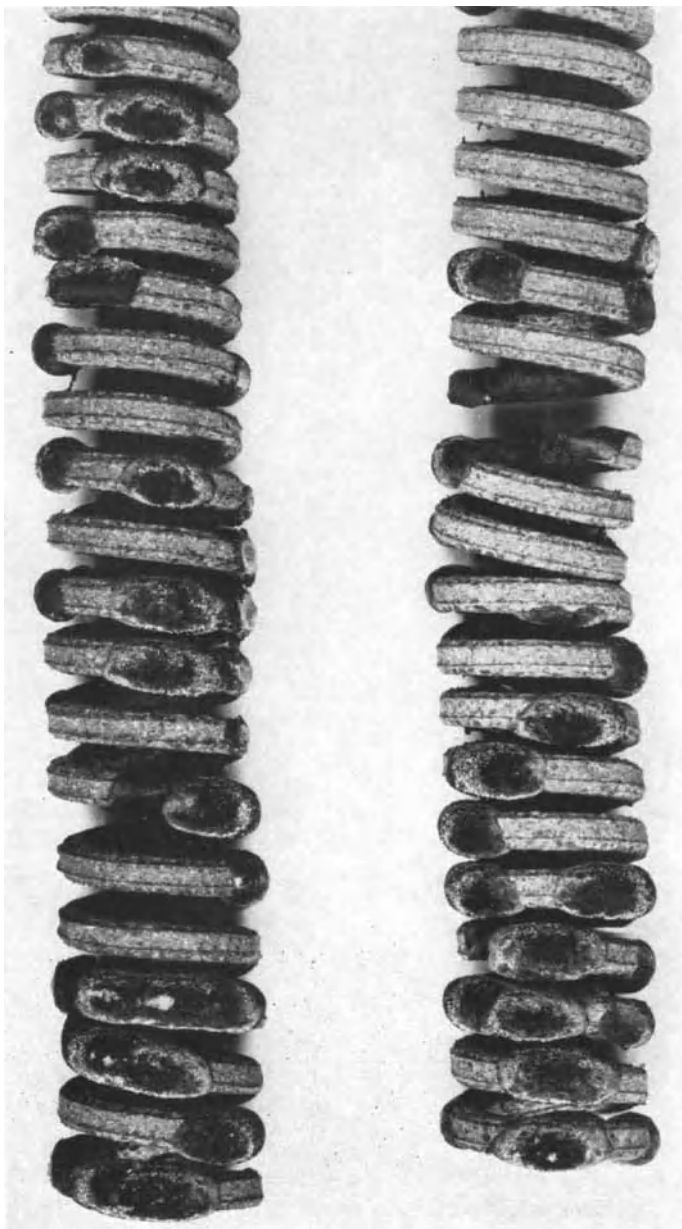


Abb. 40. Heizwendel aus 12% igem Al-Stahl mit „Karbunkeln“.

1. Optische Bestimmung der Dicke von Anlaufschichten.
2. Bestimmung der Gewichtszunahme.
3. Bestimmung der Gewichtsabnahme.
4. Bestimmung der zur Reaktion benötigten Gasmenge.

Zahlentafel 2. Farben dünner Blättchen
nach A. Ballet².

Farben- ordnung	Reflektiert	Schichtdicke in $\mu\mu$
1	Schwarz	0
	Dunkel Lavendelgrau . . .	100
	Heller Lavendelgrau . . .	107
	Sehr hell Lavendelgrau . .	116
	Bläulichweiß	124
	Grünlichweiß	129
	Gelblichweiß	135
	Blaß Strohgelb	140
	Braungelb	164
	Orange	235
Rot	245	
2	Purpur	257
	Violett	272
	Indigo	282
	Himmelblau	300
	Heller Himmelblau	352
	Sehr hell Blaugrün	372
	Hellgrün	387
	Gelbgrün	409
	Gelb	435
	Hellorange	465
Rot	490	
3	Purpur	520
	Violett	550
	Blau	570
	Meergrün	600
	Grün	650
	Blaß Gelbgrün	680
	Falbes Gelb	726
	Rot	750
4	Purpur dann matt Purpur	780
	Graublau	852
	Meergrün	870
	Grün und Graugrün	912
5	Graurot, Rot, Mattrot . . .	996
	Blaugrün, matt anf. u. end.	1168
6	Fleischrot, matt anf. u. end.	1264
	Blaugrün, matt anf.	1450

5. Bestimmung der Zeit, die zur Zerstörung eines gewissen Querschnittes nötig ist.

6. Bestimmung der Widerstandsänderung in der Wärme und Kälte.

7. Sonstige Verfahren.

Es ist verständlich, daß man bestrebt ist, über den Vorgang der Verzunderung zahlenmäßige Unterlagen zu bekommen, jedoch macht dieser Wunsch apparativ gewisse Schwierigkeiten. Ein allgemein anwendbares Verfahren gibt es nicht. Solange die Versuche bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vorgenommen werden, wird wohl das erste der obigen Verfahren in vielen Fällen brauchbare Ergebnisse liefern.

1. Optische Bestimmung der Dicke von Anlaufschichten.

Die Technik dieses Verfahrens ist insbesondere von G. Tammann entwickelt worden¹. Man setzt einseitig polierte,

dünne Metallplättchen, die schnell die Temperatur des Ofens annehmen (z. B. 70 bis 120 mg schwer), in einer Glasröhre dem betreffenden Gas aus. Das etwa 40 cm lange Glasrohr wird durch einen aufgewickelten

¹ Tammann, G.: Z. anorg. Chem. **111**, 78/89 (1920); **123**, 196/224 (1922).

² Ballet, K.: Wien. Ber. **77**, 177 (1878).

Chrom-Nickel-Draht geheizt. Ist die Ofentemperatur konstant, so schiebt man aus einem Ansatz des Ofens das Plättchen mittels eines Glasrohres in den Ofen und beobachtet das Anlaufen direkt zwischen den Windungen der Heizwicklung hindurch. Die mittels Thermoelement gemessene Temperatur des Ofens fällt nur um wenige Grad ab und ist nach etwa 1 Minute wieder auf der ursprünglichen Höhe. Die ursprünglich blanken Proben laufen zunächst blau, dann gelb und rot an. Dieser

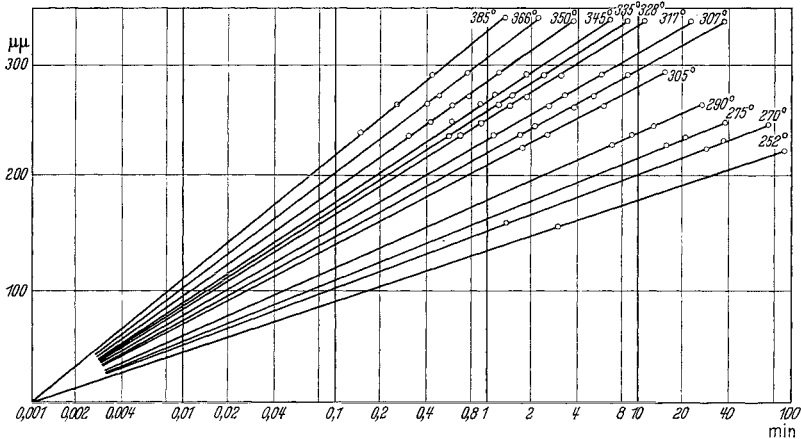


Abb. 41. Dicke der Anlaufschichten auf Eisen. (Nach G. Tammann u. W. Köster.)

Farbwechsel wiederholt sich mehrere Male, wobei die Farben immer stumpfer werden. Da dieselbe Farbe mehrmals wiederkehrt, spricht man von Farben erster, zweiter, dritter Ordnung usw. Jeder bestimmten Farbe und Ordnung entspricht eine bestimmte Oxyddicke. Die Dicken der Anlaufschichten ergeben sich nach A. Ballet aus Zahlentafel 2.

Gut erkennbare Anlauffarben entstehen nur, wenn dichte Deckschichten gleichmäßiger Dicke gebildet werden, und wenn die Versuchstemperatur geeignet ist. Bei niedrigen Temperaturen geht der Vorgang zu langsam, bei hohen Temperaturen zu schnell vor sich. Bei Eisen ergeben sich gute Beobachtungsmöglichkeiten im Temperaturgebiet von 250 bis 400°, bei Nickel im Temperaturgebiet von 480 bis 650°.

Die Oxydschichten verdicken sich nach einem Exponentialgesetz. Abb. 41 und 42 geben die Dicke der Anlaufschichten von Eisen und Nickel nach G. Tammann und W. Köster wieder. In der logarithmischen Darstellung erscheinen die Anlaufkurven als gerade Linien.

Die praktische Anwendung dieses Verfahrens ist beschränkt, da die meist in der Technik angewandten Temperaturen viel höher liegen,

als die für Anlaufversuche geeigneten Temperaturen. Da keine genügende Erfahrung vorliegt, ob die Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung der Anlauffarben auch noch bei hohen Temperaturen gelten, nimmt man meist

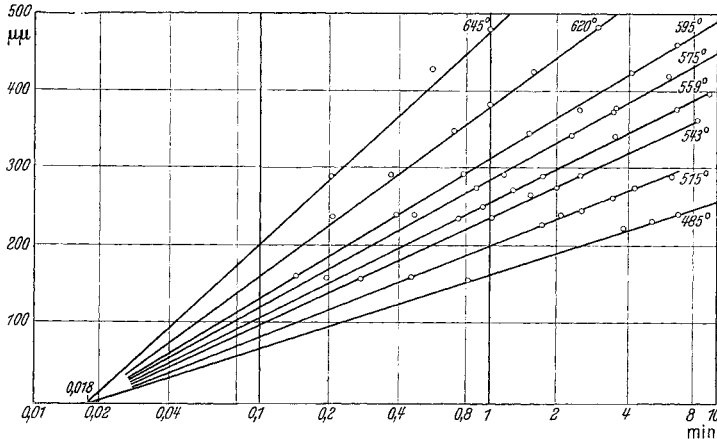


Abb. 42. Dicke der Anlaufschichten auf Nickel. (Nach G. Tammann u. W. Köster.)

unmittelbar Untersuchungen bei höheren Temperaturen vor, bei denen dann eines der folgenden Verfahren benutzt wird.

2. Bestimmung der Gewichtszunahme.

Man kann bei diesem Verfahren verhältnismäßig große Oberflächen der Einwirkung der erhitzten Luft oder einer anderen Ofenatmosphäre aussetzen. Die sich bei diesen Temperaturen bildenden Oxydhäute haften genügend fest an den Versuchsproben, so daß ein Auswiegen nach einer bestimmten Behandlungsdauer meist brauchbare Ergebnisse gibt.

Man kann sogar die Anlaufgeschwindigkeit, d. h. die Bildung recht dünner Oxydschichten auf diese Weise verfolgen. So haben z. B. G. Tammann u. K. Bochow¹ die Bildung von Anlauffarben auf Nickel mit der Mikrowaage verfolgt. Sie haben dann aus der Gewichtszunahme der Blechstücke mit Hilfe des spezifischen Gewichts des Oxyds auf die Dicke der Anlaufschicht zurückgeschlossen.

Honda und Mitarbeiter² benutzten zum Zwecke der Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit die sog. Thermowaage (Abb. 43). Sie besteht aus einem Quarz-Waagebalken, der an der einen Seite eine Platinschale *G* trägt, die in den Ofen *J* eintaucht. An der anderen Seite

¹ Tammann, G. u. K. Bochow: Z. anorg. Chem. **169**, 42 (1928).

² Honda u. Mitarb.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **4**, 97/103 (1915). — Utida, Y. u. M. Saito: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **13**, 391/399 (1924/25). — Horioka, M.: Jap. Nickel Rev. **1**, 292/310 (1933).

des Waagebalkens befindet sich eine Meßfeder *E*, die zwecks Konstanthaltung ihrer Temperatur und damit ihrer elastischen Eigenschaften, in einem Dewargefäß sitzt. In der Mitte des Waagebalkens befindet sich ein Spiegel, so daß die Bewegung des Waagebalkens außerhalb des geschlossenen Waagekastens mittels Fernrohr und Skala genau abgelesen werden kann. Der Ofen enthält ein dickes Nickelrohr zum Temperatúrausgleich. Die Temperatur wird mittels eines Thermoelementes gemessen, welches durch das Porzellanrohr *F* in das Platinschälchen

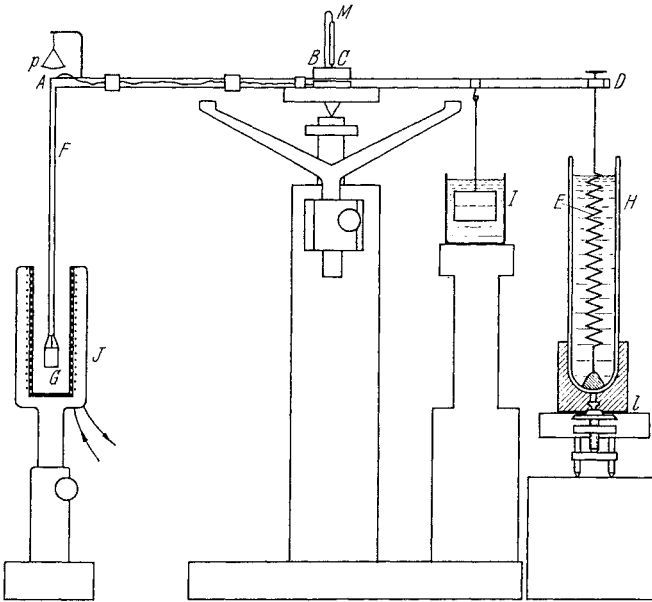


Abb. 43. Thermowaage nach Honda.

reicht. Die Schenkel des Thermoelementes werden an den Lagern der Waage nach außen geführt. Die kleine Waagschale oberhalb des Ofens dient zur Eichung. Außerdem ist noch ein Öldämpfer *I* vorhanden. Zwecks Einstellung der Schale auf den Anfangspunkt kann das Dewargefäß durch eine Schraube in der Höhe verstellbar werden.

Utida und Saito bestimmten an drahtförmigen Proben mit dieser Thermowaage die Oxydationsgeschwindigkeit von Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel und Chrom-Nickel-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Abb. 44, 45 und 46 zeigen die Gewichtszunahme von Nickel-, Kupfer- und Eisen-, bzw. Stahldraht in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen. Man erkennt, daß die Beobachtungspunkte sich außerordentlich genau zu glatten, gesetzmäßigen Kurvenzügen vereinigen, was für die Zuverlässigkeit des Verfahrens

spricht. Die Verfasser haben auch elektrische Widerstandsdrähte nach diesem Verfahren untersucht.

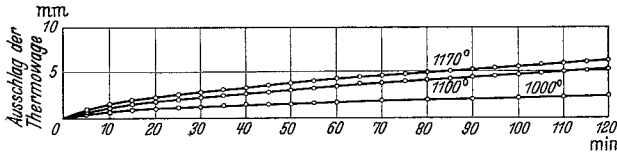


Abb. 44. Oxydation von Nickel, untersucht mit der Thermowaage. (Nach Utida u. Saito.)

Dieses Verfahren wird mit Vorteil dort angewendet, wo die Probenmenge beschränkt ist. Ein besonderer Vorteil ist darin zu sehen, daß die

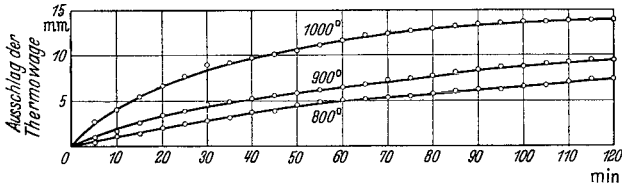


Abb. 45. Oxydation von Kupfer, untersucht mit der Thermowaage. (Nach Utida u. Saito.)

Probe zur Gewichtsbestimmung nicht abgekühlt zu werden braucht, so daß dadurch die Gefahr umgangen wird, daß das gebildete Oxyd abplatzt.

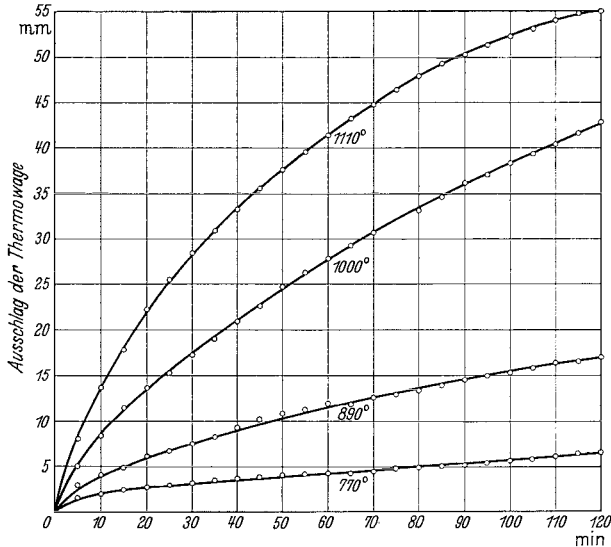


Abb. 46. Oxydation von Stahl, untersucht mit der Thermowaage. (Nach Utida u. Saito.)

In den meisten Fällen ist für technische Untersuchungen ein Verfahren der Bestimmung der Gewichtszunahme bei der Oxydation angewandt worden, welches im einfachen Auswiegen der Proben nach einer bestimmten

Versuchszeit besteht. Sowohl beim Anheizen wie beim Abkühlen dieser Proben treten jedoch leicht Gewichtsverluste durch Abplatzen ein, so daß die Arbeitsweise der Thermowaage mit ihrer ununterbrochenen Ablesemöglichkeit vorzuziehen ist.

3. Bestimmung der Gewichtsabnahme.

Die Bestimmung derjenigen Metallmenge, die durch den Angriff der reagierenden Gase bei hohen Temperaturen verbraucht worden ist, ist in der Technik weitgehend zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit verschiedener Metallegierungen angewendet worden. Man setzt hierbei die Versuchsprobe in einem Muffelofen dem zu untersuchenden Gas bei einer bestimmten Temperatur verschieden lange aus und befreit dann die erkalteten Proben sorgfältig von dem gebildeten Oxyd (J. Fritz und F. Bornefeld¹). Bei diesen Untersuchungen ist besonders darauf zu achten, daß alle Proben die gleiche Temperatur haben, und daß Temperaturschwankungen während der Versuchsdauer möglichst vermieden werden. Die Unterbringung der Proben in der Muffel zeigt z. B. Abb. 47. Es handelt sich hierbei um Proben von $50 \times 25 \times 5$ mm, deren Oberfläche auf der Flächenschleifmaschine mit Schmirgelpapier *I G* geschliffen ist. Die so bearbeiteten Proben werden in das Gestell aus hitzebeständigem Blech eingesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Auflage auf der Haltevorrichtung möglichst nur punktförmig ist.

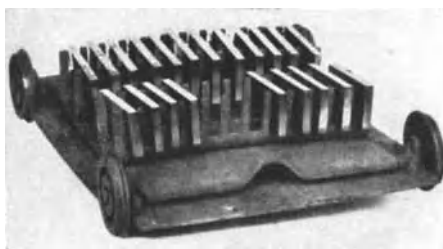


Abb. 47. Wagen zum Aufstellen von Verzunderungsproben im Ofen.

Die Entfernung der entstehenden Oxydhäute ist natürlich bei diesem Verfahren der entscheidende Punkt. Der größte Teil des Zunders wird bereits dadurch entfernt, daß die Proben von der Versuchstemperatur in Wasser abgeschreckt werden. Das noch an den Proben haftende Oxyd wird dann durch Abklopfen mit einem leichten Hammer entfernt. Bei niedrig legierten Stählen hat sich (nach Fritz und Bornefeld) als Beizmittel zur vollkommenen Entfernung des Oxyds eine ammoniakalische Ammoniumcitratlösung bewährt, die durch Übersättigen einer 25%igen Zitronensäurelösung mit Ammoniak hergestellt wird. Die Proben werden in der so gewonnenen Lösung am Rückflußkühler gekocht, wobei darauf zu achten ist, daß die Lösung ihre ammoniakalische Reaktion beibehält. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zuzusetzen. Die Wirkung dieser Beizlösung kann

¹ Fritz, J. u. F. Bornefeld: Krupp. Mh. 12, 237/241 (1931).

wesentlich unterstützt werden, wenn man hier und da die Proben mit einer Stahldrahtbürste vorsichtig reinigt.

Es können natürlich auch andere Beizen zur Entfernung des Zunders benutzt werden, z. B. verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Sparbeize, jedoch ist dabei die Gefahr, daß auch metallisches Material gelöst wird, sehr groß. Die Verwendung von Salzsäure empfiehlt sich im allgemeinen nicht, es sei denn in Fällen, wo ein Angriff des Metalls durch die Salzsäure nicht zu befürchten ist. Vielfach empfiehlt es sich, der Zitratbehandlung ein Auflockern der Oxydschicht durch Behandlung mit einer Salzschnmelze vorausgehen zu lassen. So kann man z. B. durch mehrmaliges Einlegen der Proben in geschmolzenen Kalisalpeter bei etwa 400° die auf hochlegierten Stählen entstehenden Oxydschichten auflockern. Handelt es sich um Proben, die hohen Chromgehalt haben, so kann man durch eine höchstens einstündige Behandlung in einer Schmelze aus gleichen Teilen Soda und Zyanalkali bei 550° eine einwandfreie Ablösung des Oxyds erzielen¹.

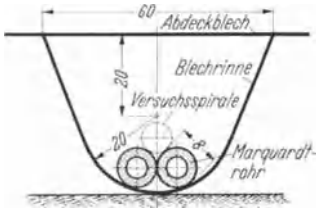


Abb. 48. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit nach W. Rohn.

Die Ergebnisse dieses Verfahrens zur Bestimmung des Gewichtsverlustes müssen sich unbedingt auf eine genügend große Versuchsbasis erstrecken, wenn sie zuverlässig sein sollen. Es wird nicht ausbleiben, daß je nach der Legierung und der angewendeten Gasatmosphäre die Oxydation mehr oder weniger ungleichmäßig ist, und dadurch eine Vergrößerung der Oberfläche für die weiteren Versuche hervorgerufen wird, und dann an einzelnen Stellen stärkere Vertiefungen in die metallische Grundmasse hineingefressen werden.

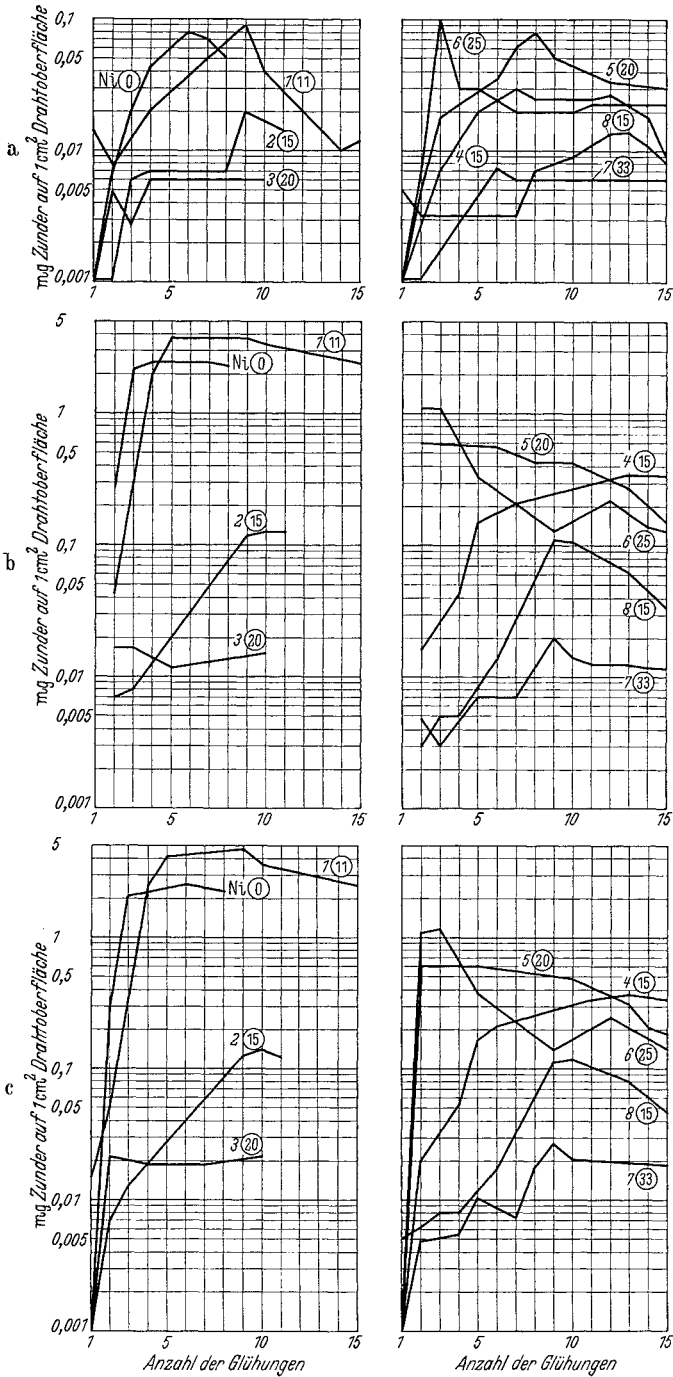
Man kann die Schnelligkeit der Oxydation dadurch noch beeinflussen, daß man bei diesem Verfahren in einem festen Wechsel Erhitzung und Abkühlung ablösen läßt. Dazu werden z. B. die Proben 5 Minuten lang der Temperatur des Versuchsofens ausgesetzt und dann 8 Minuten lang an Luft abgekühlt. Dabei springt ein Teil des Zunders ab, so daß die Oxydation hierdurch beschleunigt wird. Nach je 10 Erhitzungen und Abkühlungen werden die Probestücke dann gewogen.

In allen Fällen, wo man diese Verfahren zur Bestimmung der Oxydationsbeständigkeit durch Entfernung des entstehenden Zunders verwenden will, muß man ziemlich große Proben haben. Daß sich dieses Verfahren trotzdem auch mit gewissen Abänderungen auf kleine Versuchskörper z. B. dünne Drähte anwenden läßt, haben die Arbeiten von H. Helberger², G. Klein³ und W. Rohn⁴ gezeigt. Helberger prüfte

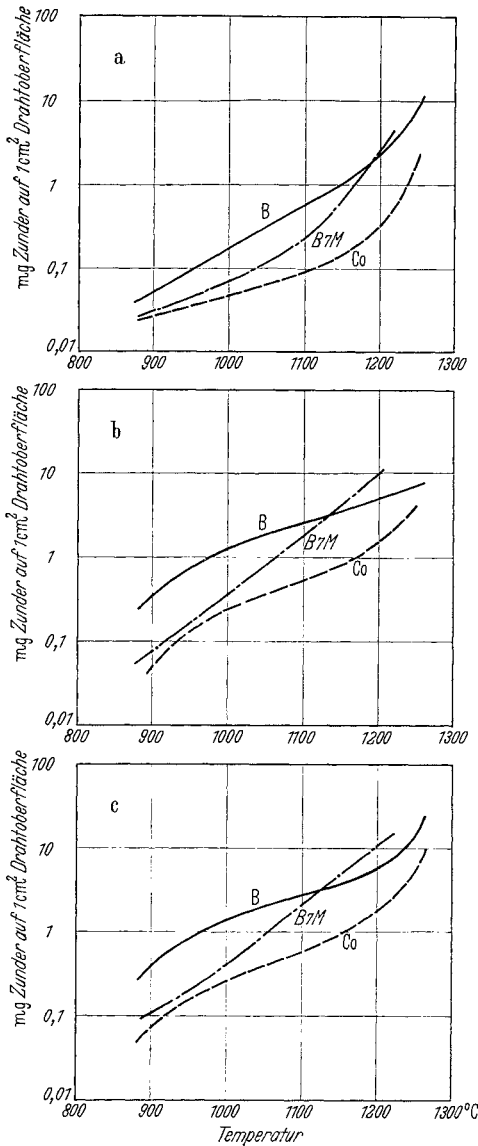
¹ Fritz, J. u. F. Bornefeld: Krupp. Mh. **12**, 241 (1931).

² Helberger, H.: ETZ, Sonderheft Frühjahr **1924**, 21.

³ Klein, G.: ETZ **45**, 300 (1924). ⁴ Rohn, W.: ETZ **48**, 227/317 (1927).



a) abgesprühter Zunder; b) abgereckter Zunder; c) gesamt Zunder.
 Abb. 49. Ergebnisse von Verzunderungsversuchen an verschiedenen Legierungen nach dem Verfahren von W. Rohn.



a) abgesprühter Zunder; b) abgereckter Zunder;
c) gesamter Zunder.
Abb. 50. Abgesprühter und abgereckter Zunder verschiedener Legierungen in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur (Rohn).

bereits durch mechanische Beanspruchung zwischen den Glühungen und beobachtete dabei das mehr oder weniger leichte Abblättern des Zunders.

W. Rohn vervollkommnete das Helbergersche Verfahren zu einem genauen Prüfverfahren für Widerstandslegierungen. In einer Blechrinne, deren Innenoberfläche blank poliert ist, und die ebenfalls durch ein blankpoliertes Blech abgedeckt werden kann, liegen zwei unglasierte Porzellanrohre, und darauf die Versuchsspirale (Abb. 48). Sie wird aus 0,5 mm Draht auf einen 8 mm Dorn gewickelt. Die Gesamtlänge des Drahtes beträgt 3,5 m, die Länge der gewickelten Spirale 390 mm. Erhitzt man diese Spirale eine Stunde lang auf die betreffende Versuchstemperatur, wobei die Rinne nicht abgedeckt ist, so daß die Luft hinzutreten kann, und läßt dann die Spirale abkühlen, so wird ein Teil des gebildeten Zunders abgesprüht und in der jetzt wieder abgedeckten Rinne gesammelt und auf einer Analysenwaage ausgewogen.

Um den noch anhaftenden Zunder zum Absprühen zu bringen, wurde die Spirale gereckt und der Draht dabei sogar um etwa 2% gereckt. Dies geschah ebenfalls über einem Behälter aus poliertem Blech, so daß der dabei abgereckte Zunder gesammelt und gewogen werden kann.

Der Draht wurde dann von neuem zu einer Spirale gewickelt, wieder eine Stunde lang geglüht, und so fort. Abb. 49 zeigt das Ergebnis von derartigen Verzunderungs-

versuchen an den in der nachfolgenden Zahlentafel 3 aufgeführten Chrom-Nickel-Legierungen mit und ohne Eisen.

Zahlentafel 3. Versuchsproben zu Abb. 49.

Bezeichnung		Zusammensetzung in Gewichtsprozenten				
1	(11) A	11 Cr	89 Ni	} eisenfrei		
2	(15) Bo	15 Cr	85 Ni			
3	(20) Co	20 Cr	80 Ni			
4	(15) B	15 Cr	63 Ni	22 Fe		
5	(20) C	20 Cr	70 Ni	10 Fe		
6	(25) D	25 Cr	65 Ni	10 Fe		
7	(33) E	33 Cr	50 Ni	17 Fe		
8	(15) B7M	15 Cr	63 Ni	15 Fe	7 Mo	

Man sieht, daß anfangs mehrere Glühungen notwendig sind, bis eine gewisse Gleichmäßigkeit des abgesprühten und abgereckten Zunders eintritt. Wenn man beachtet, daß die Darstellung im logarithmischen Maßstab geschieht, so ist allerdings eine große Schwankung in den Zundermengen zu beobachten. Die Genauigkeit, mit der Ergebnisse an demselben Werkstoff wieder erhalten werden, beträgt daher höchstens 15—20%.

Abb. 50 zeigt Ergebnisse dieses Verzunderungsverfahrens in Abhängigkeit von der Temperatur in logarithmischem Maßstab für die Ordinate. Man sieht, daß die Zundermenge in dieser Darstellung teilweise linear mit der Temperatur ansteigt. Bei Temperaturen oberhalb 1200° ist der Anstieg jedoch steiler.

4. Bestimmung der zur Reaktion benötigten Gasmenge.

Für wissenschaftliche Untersuchungen des Verzunderungsvorganges hat sich das Verfahren der Bestimmung der Volumenverminderung der Gasatmosphäre vorzüglich bewährt, zumal wenn gleichzeitig die Gewichtszunahme der Probe zur Kontrolle herangezogen wurde. So arbeiteten z. B. I. S. Dunn¹ sowie A. Portevin, E. Prétet und H. Jolivet². Die letztgenannten Forscher benutzten hierzu einen waagerechten Röhrenofen, in dem ein Quarzrohr lag. Die Proben von 8 mm Durchmesser und 50 mm Länge wurden auf Schmirgelpapier 00 gleichmäßig geschliffen und dann an Platindrähten in einem kürzeren, eingelegten Quarzrohrstück in der Mitte des Ofens aufgehängt (s. Abb. 51). Das im Ofen liegende Quarzrohr ist an der einen Seite über ein Manometer mit einem Gaserzeuger verbunden und an der anderen Seite mit Meßbürette und Thermoelement versehen. Es wurde sorgfältig ge-

¹ Dunn, I. S.: Proc. Roy. Soc., Lond. A 1926, 203/209.

² Portevin, A., E. Prétet u. H. Jolivet: Rev. Métall. 31, 101, 186, 219 (1934).

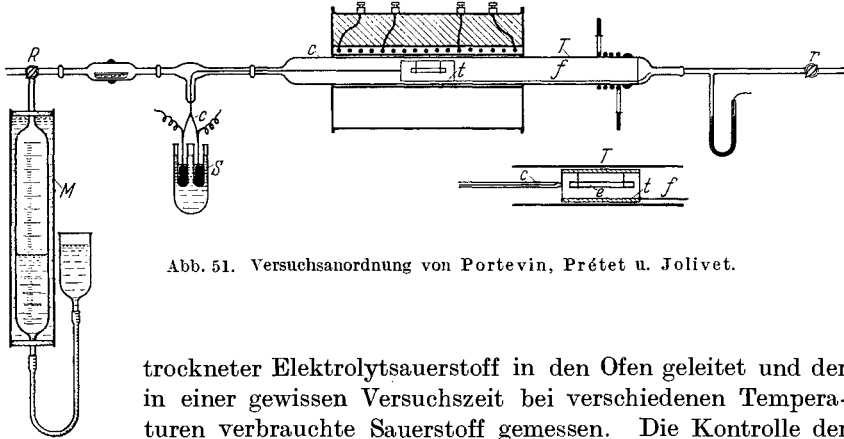


Abb. 51. Versuchsanordnung von Portevin, Prétet u. Jolivet.

trockneter Elektrolytsauerstoff in den Ofen geleitet und der in einer gewissen Versuchszeit bei verschiedenen Temperaturen verbrauchte Sauerstoff gemessen. Die Kontrolle der so erhaltenen Werte durch die Gewichtszunahme ergab befriedigende Übereinstimmung. Abb. 52 zeigt z. B. den Sauerstoffverbrauch in

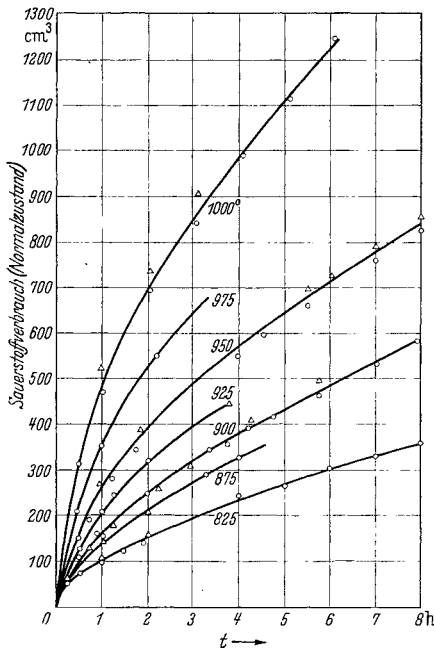


Abb. 52. Oxydationsgeschwindigkeit von Elektrolyteisen bei verschiedenen Temperaturen. (Portevin, Prétet, Jolivet).

trochener Elektrolytsauerstoff in den Ofen geleitet und der in einer gewissen Versuchszeit bei verschiedenen Temperaturen verbrauchte Sauerstoff gemessen. Die Kontrolle der so erhaltenen Werte durch die Gewichtszunahme ergab befriedigende Übereinstimmung. Abb. 52 zeigt z. B. den Sauerstoffverbrauch in Kubikzentimeter, umgerechnet auf normalen Druck und normale Temperatur für Elektrolyteisen mit folgender Analyse: C 0,025, Si 0,010, Mn Spuren, S 0,008%. Die Kurven für Temperaturen von 825—1000° zeigen einen parabolischen Verlauf entsprechend der Gleichung:

$$V = k \cdot \sqrt{t}. \text{ Hierbei ist:}$$

V = verbrauchtes Gasvolumen

t = Temperatur

k = Konstante.

5. Bestimmung der Zerstörungszeit drahtförmiger Proben.

Die höchsten Anforderungen bezüglich Hitzebeständigkeit werden an metallische Widerstandsheizelemente gestellt, die zum Teil bis zu Temperaturen von 1350° gebraucht werden und bei diesen Temperaturen noch Lebensdauern von einigen Jahren haben sollen. Hier ist also die Bestimmung der Hitzebeständigkeit von besonderer Bedeutung. Da die Widerstandslegierungen größtenteils in Form von Drähten benutzt werden, hat man auch zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit dieser

Legierungen Drähte herangezogen. Es wurde bereits oben auf die Arbeit von W. Rohn hingewiesen, bei der dünne Drähte zu Spiralen gewickelt wurden, und dann nach dem Abkühlen der abgesprühte, bzw. der beim Aufziehen der Spirale abspringende Zunder bestimmt wurde. Smithells, Williams und Avery¹ benutzten Spiralen von 0,375 mm Draht, der auf einen 3 mm-Dorn gewickelt wurde zu einer Gesamtlänge der Spirale von 25 mm. Diese Spiralen wurden waagrecht zwischen zwei Anschlußklemmen aufgespannt und alle 2 Minuten ein- bzw. ausgeschaltet. Die Anfangstemperatur wurde auf 1050° eingestellt, und das Ende der nützlichen Lebensdauer als erreicht angesehen, wenn die Temperatur um etwa 100° abgefallen war, oder aber inzwischen ein Durchbrennen eintrat.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Temperatur während der Prüfung in nicht genügend genau angebbarer Weise abfällt und dieser Temperaturabfall bei derselben Legierung durchaus nicht konstant ist. Abb. 53 zeigt z. B. in der unteren Hälfte des Bildes den Abfall der Temperatur bei drei verschiedenen Heizleiterlegierungen, die mit einer Anfangstemperatur von 1050° eingeschaltet wurden.

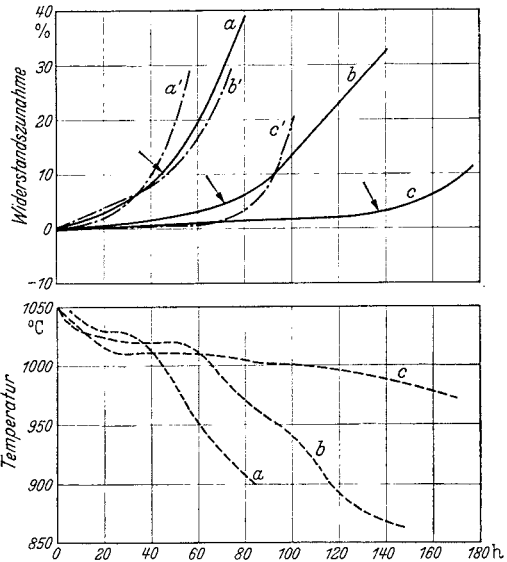


Abb. 53. Widerstandsanstieg bei Prüfung mit konstanter Spannung (oberes Bild, ausgezogene Kurven *a*, *b*, *c*) bzw. konstanter Temperatur (oberes Bild, strichpunktierte Kurven *a'*, *b'*, *c'*).

Im oberen Teil der Abbildung ist die Veränderung des Heizwiderstandes in Abhängigkeit von der Versuchszeit wiedergegeben.

Bash und Harsch² veröffentlichten ein Verfahren zur Bestimmung der Lebensdauer von Heizleiterlegierungen, welches mit mehr oder weniger geringfügigen Abänderungen inzwischen in Amerika zum Standardverfahren erhoben wurde. Eine neue Zusammenstellung gibt F. E. Bash³.

Bei diesem Verfahren wird ein Draht von $0,0253'' = 0,64$ mm Durchmesser und $12'' =$ etwa 300 mm Länge senkrecht zwischen zwei

¹ Smithells, C. J., S. V. Williams u. J. W. Avery: J. Inst. Met. **40**, 269 (1929).

² Bash, F. E. u. J. W. Harsch: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **29**, Teil II, 506 (1929). — A.S.T.M. Book of Standards **1933**, Teil 1, 877; **1936**, Teil I, 734. Int. Verb. Mat.prüf. Kongr. im Haag **1**, 463 (1928). — Int. Verb. Mat.prüf. Kongr. London, Gr. AI. **1937**, Nr 33.

³ Bash, F. E.: Metal Progr. **33**, 143/147 (1938).

Klemmen aufgehängt. Die obere Klemme ist fest, die untere Klemme taucht in ein Quecksilberbad, wodurch selbst bei Veränderung der Drahtlänge die Stromzuführung gewährleistet ist. Das Gewicht der Klemme beträgt 10 g, so daß die Prüfung unter einer dauernden Zugbelastung

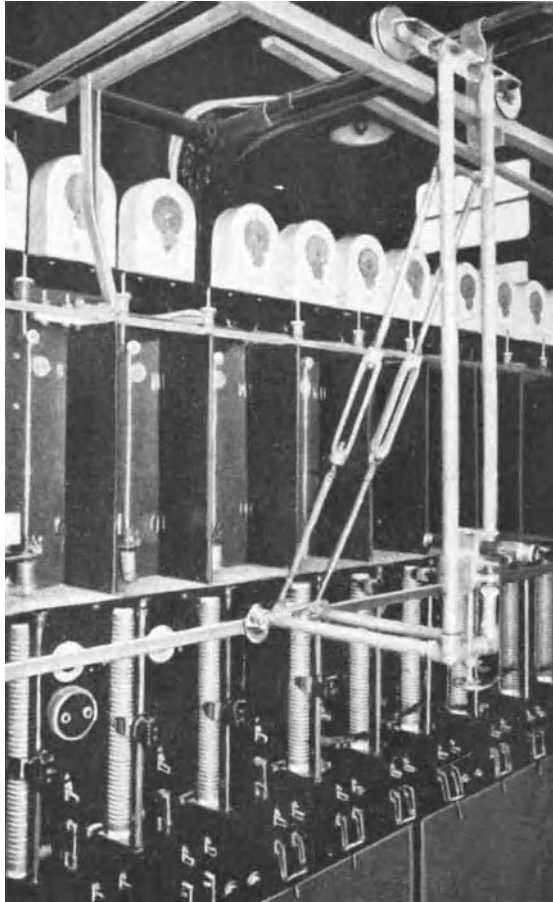


Abb. 54. Eine Reihe von Prüfvorrichtungen zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit nach dem Standardverfahren der A.S.T.M.

von 35 lbs/inch² oder etwa 0,01 kg/mm² stattfindet. Der Strom wird, ähnlich wie bei dem zuvor beschriebenen Verfahren, alle 2 Minuten ein- und ausgeschaltet, bis auch hier der Draht durchbrennt. Die Anfangstemperatur beträgt 1066 bzw. 1180°. Diese Temperatur wird zunächst 10, bzw. 15 Minuten, dann 5 und 24 Stunden nach dem Einschalten einreguliert. Von da ab wird die Spannung nach der

24. Stunde konstant gehalten, und der Warmwiderstand im Verlauf der Lebensdauerprüfung gemessen. Der Draht hängt in einem Kasten, der den Luftzug möglichst vermeiden soll und der ursprünglich nach vorne zu ebenfalls verdeckt war. In späteren Jahren hat man den Draht nur noch seitlich gegen Luftzug geschützt und nach vorne zu den Kasten offen gelassen, wie es die Abb. 54 zeigt. Unterhalb der glühenden Prüfdrähte sieht man den Vorschaltwiderstand, mit dem die Temperatur einreguliert werden kann, und vor den einzelnen Drähten läßt sich das optische Pyrometer, womit die Temperatur gemessen werden kann, auf einem festen Rahmen bewegen. Etwa 36 derartige Meßstände für Draht sind auf zwei Wänden des Prüfraums angeordnet, so daß sie sich gegenüberstehen, und es wird größte Sorgfalt darauf verwendet, daß in dem Raum kein Luftzug auftritt. Oberhalb der Drähte ist eine elektrische Uhr aufgestellt, welche zu laufen beginnt, wenn der Draht durchbrennt, so daß die wirkliche Lebensdauer genau bestimmt werden kann. Wenn man die Kästen, in denen die Prüfdrähte sich befinden, an der Vorderseite allseitig abschließt, so kann man auch eine Prüfung in verschiedenen Gasatmosphären durchführen. Die Streuung der Einzelmessungen ist bei diesem Verfahren etwa $\pm 7,5\%$ des Mittelwertes.

Für dickere Drähte hat sich eine Abart dieses Verfahrens eingebürgert, welche darin besteht, daß man Drähte von etwa 3 mm Durchmesser in Form einer Haarnadel senkrecht aufhängt¹. Die Drähte werden alle $3\frac{3}{4}$ Minuten ein- und ausgeschaltet, und die Prüfung bei Temperaturen zwischen 1205 und 1370° durchgeführt. Die gebräuchlichste Prüftemperatur ist 1315° C = 2400° F. Mit Hilfe einer Photozelle wird die Temperatur konstant gehalten, indem ein Vorschaltwiderstand automatisch eingeschaltet wird, wenn die Temperatur steigt und wieder ausgeschaltet wird, wenn die Temperatur fällt. Auf diese Weise soll es möglich sein, die Temperatur auf $\pm 1\%$ genau einzuregulieren.

W. Hessenbruch und W. Rohn² haben eine kritische Untersuchung der 1930 bekannten Hitzebeständigkeitsverfahren angestellt. Sie benutzen zunächst eine Arbeitsweise, die der von Smithells, Williams und Avery beschriebenen weitgehend entsprach. Es zeigte sich jedoch bald, daß man mit diesem Verfahren nur dann gleichmäßige, zusammenliegende Werte an demselben Werkstoff erhielt, wenn man die Prüfung nicht bei konstanter Spannung, sondern bei konstanter Temperatur durchführte. Das Verfahren wurde insofern abgeändert, als mindestens drei Mal täglich eine Kontrolle und Einregulierung der Temperatur mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes eingerichtet wurde. Dadurch konnten für ein und dieselbe Probe Lebensdauern gemessen werden, die reproduzierbar und

¹ Hoyt, S. L. u. M. A. Scheil: Trans. Amer. Soc. Met. 23, 1022 (1935).

² Hessenbruch, W. u. W. Rohn: Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 247/289.

nur mit geringer Streuung der Einzelwerte behaftet waren. Die nachfolgende Zahlentafel zeigt, welche Fortschritte dadurch zu erzielen

Zahlentafel 4. Vergleich einiger Ergebnisse von Verzunderungsversuchen bei konstanter bzw. abfallender Temperatur.

Probe Nr.	Lebensdauer in Stunden bei 1050° konstanter Temperatur	Lebensdauer in Stunden bei 1050° Anfangstemperatur Verfahren nach Smithells
I	56 } 57 (4)	80—145, Mittelwert 100 (5)
II	75 } 76 (1)	430—615, Mittelwert 450 (1)
III	45 } 45 (5)	142—165, Mittelwert 150 (3)
IV	74 } 68 (2)	91—290, Mittelwert 150 (4)
V	60 } 66 (3)	153—165, Mittelwert 159 (2)

waren im Gegensatz zu dem Verfahren, bei dem anfangs die Temperatur einmal einreguliert und dann die Spannung konstant gehalten wurde.

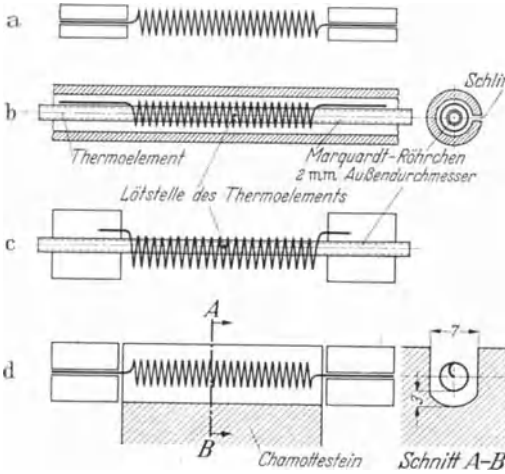


Abb. 55 a—d. Schema verschiedener Verzunderungsprüfverfahren.

a Original Smithells-Verfahren; b Verfahren mit Außen- und Innenrohr; c Verfahren auf Innenrohr; d Verfahren in Schamotte Schlitz.

einen Schlitz, durch den die Temperatur der Spirale optisch gemessen werden kann, während gleichzeitig im Inneren mittels des Thermoelementes die Temperatur verfolgt wird. d zeigt die Unterbringung der Versuchsspirale in dem Schlitz eines Schamottekörpers.

Sowohl durch das Porzellanrohr wie durch den Schamottekörper wird die Abkühlung der Versuchsspirale während der stromlosen Periode so stark verzögert, daß man mit einer Schaltzeit von 2 Minuten nicht

Die Messung der Temperatur solcher kleiner Versuchsspiralen war ebenfalls der Gegenstand eingehender Untersuchung. Es wurde teils an frei hängenden Spiralen die Temperatur optisch gemessen, teils mittels eines Thermoelementes im Inneren der Spirale. Abb. 55 zeigt schematisch die verschiedenen Verfahren, die dabei verglichen wurden.

mehr auskommt. Die Schaltzeit wurde in diesem Fall auf 15, bzw. 20 Minuten heraufgesetzt. Die nachfolgende Zahlentafel gibt eine Zusammenstellung der Lebensdauer von 8 verschiedenen Proben, die nach den verschiedenen Methoden gemessen wurden, wieder, und man erkennt daraus, daß die Reihenfolge durchaus nicht bei allen Verfahren dieselbe ist.

Zahlentafel 5. Vergleich der Lebensdauer von Chrom-Nickel in Stunden, gemessen nach verschiedenen Verfahren.

Verfahren gemäß Abb. 55:	a)	b)	d)	a)
Schaltzeit	2 Min. ein 2 Min. aus	15 Min. ein 15 Min. aus	20 Min. ein 20 Min. aus	2 Min. ein 2 Min. aus
Temperatur	1050° Anfangs- temperatur	1050° Anfangs- temperatur	1050° Anfangs- temperatur	1200° Anfangs- temperatur
Probe 1	650 (1)	210 (3)	1120 (3)	47 (1)
2	450 (2)	122 (8)	580 (5)	22 (6)
3	420 (3)	260 (1)	580 (6)	42 (2)
4	280 (4)	157 (5)	1310 (1)	30 (3)
5	250 (5)	256 (2)	1250 (2)	30 (4)
6	175 (6)	124 (7)	540 (7)	22 (7)
7	120 (7)	202 (4)	640 (4)	23 (5)
8	100 (8)	126 (6)	300 (8)	18 (8)

Erst durch die Einführung des Verfahrens mit konstanter Versuchstemperatur konnte diese Unsicherheit überwunden werden, so daß wirklich vergleichbare Werte für die verschiedenen Qualitäten der Heizleiter-

Zahlentafel 6. Einfluß des Einbaues der Versuchsspirale auf die Lebensdauer.

Legierung	Lebensdauer in Stunden		
	Offene Spirale Anfangs- temperatur 1050° C	Offene Spirale Temperatur 1050° konstant	Spirale im Schamotte- schlitz 1050° konstant
Engl. Cr Ni 20/80	280 (3)	125 (2)	1320 (2)
Amerikan. Cr Ni 20/80	250 (4)	105 (5)	1280 (4)
Amerikan. Cr Ni 20/80	215 (5)	105 (6)	1080 (7)
Deutsch. Cr Ni 20/80	180 (6)	126 (1)	1620 (1)
Deutsch. Cr Ni 20/80	120 (12)	70 (9)	630 (8)
Amerikan. Cr Ni Fe 15/60/25	140 (11)	68 (11)	280 (14)
Deutsch. Cr Ni Fe 15/60/25	150 (10)	70 (10)	620 (9)
Deutsch. Cr Ni Fe 15/60/25	100 (14)	65 (12)	300 (13)
Deutsch. Cr Ni Fe 15/60/25	160 (9)	62 (13)	320 (12)
Deutsch. Cr Ni 15/85	110 (13)	60 (14)	560 (10)
Engl. Cr Ni Fe 15/60/25	80 (15)	42 (15)	210 (15)
Cr Ni Fe mit 7 Mo	175 (7)	85 (8)	550 (11)
Cr Ni Mo 20/70/10	650 (1)	115 (3)	1120 (5)
Cr Ni Fe 25/60/15	175 (8)	85 (7)	1300 (3)
Cr Ni Fe 33/50/17	502 (2)	110 (4)	1120 (6)

legierungen erhalten wurden. Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit (z. B. durch Abschirmung der Strahlung durch einen Schamotteschlitz) ist auch hier vorhanden.

Den Einfluß eines Schamottekörpers ersieht man aus der Zahlentafel 6.

Bei diesen Versuchen betrug die Schaltzeit in allen Fällen 2 Minuten ein, 2 Minuten aus; dabei tritt im Schamottekörper jeweils nur eine Abkühlung um höchstens 500° ein, was die Schärfe der Beanspruchung sehr mildert.

In letzter Zeit ist man in Deutschland bestrebt, die Prüfung der Hitzebeständigkeit von Heizleiter-Werkstoffen zu normen¹. Die bisherigen, vorläufigen Vereinbarungen hierüber werden nachfolgend wiedergegeben:

- a) Prüfung von 0,4 mm-Drähten.
- b) Prüfung von 3 mm-Drähten.

a) Lebensdauer kennziffer von hitzebeständigen Werkstoffen für Heizwiderstände (Prüfdraht-Durchmesser 0,4 mm).

1. Prüfkörper. Gezogener Draht von 0,4 mm Durchmesser wird im Anlieferungszustand auf einen Dorn von 3 mm Durchmesser zu einer Wendel von 20 Windungen dicht gewickelt. An den Enden bleiben Drahtstücke von 10—20 mm Länge zum Anklebmen gerade.

Nach dem Wickeln werden die Wendel auf eine Länge von 25 mm ausgezogen.

2. Prüfanordnung. Die Prüfwendel werden waagrecht mindestens 80 mm über der Unterlage frei hängend an massiven Stromzuführungen befestigt. Es ist dafür zu sorgen, daß durch geeignete Mittel der Heizstrom in der Wendel zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Glüh-temperatur geregelt werden kann. Verlässliche und vergleichbare Messungen erfordern eine Spannungskonstanz von $\pm 1\%$. Die Prüfanordnung ist vor unmittelbarem Luftzug zu schützen, ohne daß die freie Strahlung des Prüfkörpers behindert wird. Unmittelbare Sonnenbestrahlung der Prüfanordnung ist zu verhindern.

3. Schaltzeiten. Der Prüfkörper wird in regelmäßigem Wechsel 2 Minuten ein- und 2 Minuten ausgeschaltet.

4. Prüftemperatur. Die Temperatur des Prüflings ist während der Versuchsdauer auf $\pm 5^{\circ}$ C konstant zu halten. Sie ist mit einem optischen Pyrometer zu messen, dessen Meßfehler nicht größer ist als $\pm 5^{\circ}$ C. Die Temperatur ist genügend oft nachzuregeln. Wird die Prüfung nur bei einer Temperatur durchgeführt, so ist dafür 1050° C zu wählen. Als weitere Prüftemperaturen kommen 950° und 1200° in Frage.

5. Kennziffer. Als „Kennziffer I“ für die Lebensdauer eines Widerstandswerkstoffes soll die Anzahl der Einschaltungen angegeben werden vom Beginn des Versuches — der Beginn des Versuches ist nach $\frac{1}{2}$ stündigem Betrieb zu vermerken — unter den Bedingungen 1 bis 4 bis zum

¹ Fischer, W.: Jahresversammlung VDE, Wien 1939.

Durchbrennen des Prüflings. Der Kennziffer ist immer die Prüfungstemperatur und der Drahtdurchmesser beizufügen, z. B. 1200 Schaltungen bei 1050°C mit 0,4 mm Draht. Als Kennziffer ist das arithmetische Mittel aller Proben (mindestens 5) anzugeben, dazu der Durchschnitt der Abweichung vom Mittelwert in Prozenten des Durchschnittswertes.

b) Lebensdauer kennziffer von hitzebeständigen Werkstoffen für Industrieöfen (Prüfdraht-Durchmesser 3 mm).

1. Prüfkörper. Gezogener Draht von 3 mm Durchmesser und 200 mm Prüflänge (ohne die Anschlußenden) wird um einen Dorn von 20 mm Durchmesser V-förmig gebogen, so daß die Schenkel einen Winkel von 60° bilden.

2. Prüfanordnung. Die V-förmig gebogene Drahtschleife wird senkrecht hängend in Anschlußklemmen eingespannt, so daß die Drahtenden keine weitere Biegung erfahren. Es ist durch geeignete Mittel dafür zu sorgen, daß der Heizstrom zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Glüh Temperatur in jedem Prüfkörper einzeln geregelt werden kann. Die Prüfanordnung ist vor unmittelbarem Luftzug zu schützen, ohne daß die freie Strahlung des Prüfkörpers behindert wird. Unmittelbare Sonnenbestrahlung der Prüfanordnung ist zu vermeiden.

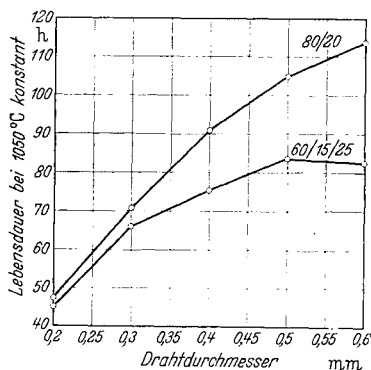


Abb. 56. Einfluß des Drahtdurchmessers auf die Lebensdauer bei 1050°C (konstante Temperatur).

3. Schaltzeiten. Der Prüfkörper wird in regelmäßigem Wechsel 6 Minuten ein- und 6 Minuten ausgeschaltet.

4. Prüftemperatur. Die Temperatur des Prüflings ist während der Versuchsdauer konstant zu halten. Sie ist mit einem optischen Pyrometer am tiefsten Punkt der Drahtschleife zu messen und in Abständen von höchstens 4 Stunden zu prüfen. Während Betriebspausen von mehr als 4 Stunden Dauer ist der Versuch abzuschalten. Als Drahttemperatur ist in erster Linie 1200°C , in zweiter Linie 1050°C und 1300°C zu wählen.

5. Kennziffer. Als „Kennziffer 2“ für die Lebensdauer ist neben dem Drahtdurchmesser die Anzahl der Einschaltungen anzugeben vom Beginn des Versuches unter den Bedingungen 1 bis 4 bis zum Durchbrennen des Prüflings unter gleichzeitiger Nennung der Prüftemperatur, z. B. „Kennziffer 2“: 600 Schaltungen bei 1200°C mit 3 mm Durchmesser. Für die Kennziffer ist der Mittelwert aus sämtlichen Proben, mindestens 5, dazu die Streuung anzugeben.

Als Ergänzung zu den Normvorschlägen soll noch auf die wesentlichen Punkte des Verfahrens zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit durch „Lebensdauer“-Prüfungen eingegangen werden.

Der Einfluß des Probedrahtdurchmessers auf die Lebensdauer oder Kennziffer ist mehrfach untersucht worden. W. Hessenbruch und W. Rohn¹ haben bei Drahtdurchmessern von 0,2 bis 0,6 mm

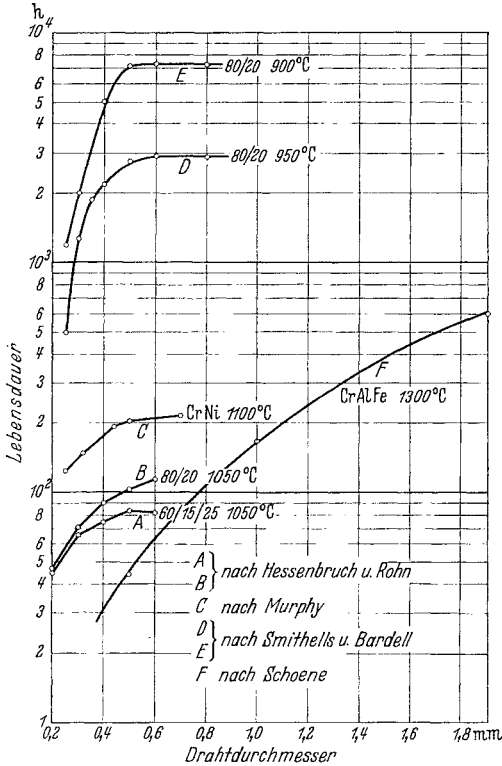


Abb. 57. Abhängigkeit der Lebensdauer vom Drahtdurchmesser.

eine starke Abhängigkeit festgestellt (Abb. 56). In einem Fall handelt es sich um eine eisenfreie, im anderen Falle um eine eisenhaltige Chrom-Nickel-Legierung. C. J. Smithells² und P. R. Bardell² haben ähnliche Ergebnisse veröffentlicht für Chrom-Nickel-Draht mit 80% Ni und 20% Cr. Weitere Ergebnisse dieser Art findet man bei A. M. C. Murphy³. Alle diese Arbeiten zeigen bei geringen Drahtdurchmessern unter 0,5 mm Dmr. eine starke Abhängigkeit der Lebensdauer vom Drahtdurchmesser, während diese Abhängigkeit oberhalb 0,5 mm Dmr. wesentlich geringer wird.

Hierzu in gewissem Widerspruch stehen die Ergebnisse von E. Schoene⁴, der bei 1300° die Lebensdauer von Cr-Al-Fe-Legierungen in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser bestimmte. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten dieser

¹ Hessenbruch, W. u. W. Rohn: Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 272.

² Smithells, C. J. u. P. R. Bardell: Congr. Int. Appl. Electrocal. et Electrochem. Scheveningen 1936.

³ Murphy, A. M. C.: Wire. Ind. 4, 277/283, 333/337 (1937).

⁴ Schoene, E.: Diss. Hannover 1937.

Die Frage der Ausbildung des Prüfkörpers, sei es nun in Form eines einfach ausgespannten Drahtes oder einer Wendel, war verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung. Bereits in Abb. 55 sind verschiedene Methoden der Anordnung der Prüfspirale beschrieben und deren Wirkung auf die Lebensdauer besprochen worden.

E. Schoene berichtet über Versuche an geraden und gewendelten 0,5 mm dicken Drähten einer Cr-Al-Fe-Legierung. Die Schaltzeit betrug hierbei 10 Minuten ein, 10 Minuten aus. Man sieht (Abb. 58), daß die Ergebnisse praktisch übereinstimmen.

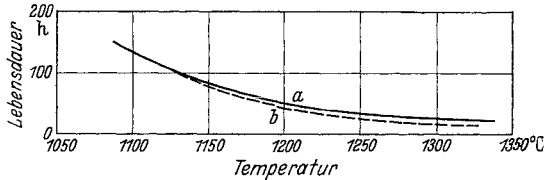


Abb. 58. Die Lebensdauer von Cr-Al-Fe-Legierungen (0,5 mm Dmr.) in Abhängigkeit von der Anordnung. (Nach E. Schoene.)

Die an den gerade ausgespannten Drähten ermittelten Lebensdauern liegen bei höheren Temperaturen etwas unterhalb der Lebensdauern der Wendeln.

Ähnliche Ergebnisse konnte der Verfasser an Megapyr-Drähten erzielen. Die Lebensdauern der geraden und der gewendelten Drähte war praktisch gleich. Die Streuungen und Abweichungen waren um so größer, je höher die Lebensdauer war. Die größten Abweichungen zwischen den beiden Messungen betrug etwa 15—18%.

Der Windungsabstand bei der Spirale spielt keine große Rolle, wie aus nebenstehender Zahlen-tafel hervorgeht.

Die bei der Prüfung von hitzebe-

ständigen Legierungen angewandte Schaltzeit ist von größtem Einfluß. Nach Ausschalten des Stromes kühlt die Probe ab. Wird jetzt der Strom wieder eingeschaltet, bevor die Temperatur des Drahtes etwa 300° unterschritten hat, so tritt ein wesentlich geringeres Abplatzen des Oxyds ein. Beim Einschalten des Stromes steigt die Temperatur zuerst rasch, dann langsamer. Auch hier darf erst das Ausschalten erfolgen, wenn die Probe genügend lange auf der gewünschten Prüftemperatur war.

Bash und Harsch¹ geben an, daß bei Versuchen mit Schaltzeiten von 30 Sekunden „ein“ und 30 Sekunden „aus“ bis zu 10 Minuten „ein“ und 5 Minuten „aus“, die kürzesten Lebensdauern bei einem Schaltwechsel von 2 Minuten „ein“, 2 Minuten „aus“ erzielt wurden.

Zahlentafel 7.

Einfluß des Windungsabstandes der Wendeln auf die Lebensdauer.

Zahl der Windungen	Windungsabstand in mm	Lebensdauer 1050° C
12	1	81
17	1	82,5
16	1,5	74,5
16	1,5	82
12	2	74,5
12	2	73
8	3	74,5
8	3	78,5

¹ Bash, F. E. u. J. W. Harsch: Siehe Fußnote 2, S. 51.

W. Hessenbruch und W. Rohn¹ haben folgende Versuchsergebnisse über den Einfluß der Schaltzeit von eisenfreien und eisenhaltigen Chrom-Nickel-Legierungen angegeben:

Zahlentafel 8. Einfluß der Schaltzeit auf die Lebensdauer.
Prüfung bei 1050° konstant gehaltener Temperatur.

Bezeichnung	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten	Lebensdauer in Stunden			Brenndauer in Stunden		
		2 Min.	20 Min.	ununterbrochen	2 Min.	20 Min.	ununterbrochen
261093	61 Ni, 18,5 Cr, 16,5 Fe 3 Mn, 0,6 Si	72	266	202	36	133	202
15274	61 Ni, 15 Cr, 7 Mo, 15 Fe, 1,4 Mn, 0,6 Si	82	281	280	41	140	280
161317	77,4 Ni, 20,5 Cr, 1 Mn, 0,3 Si	125	474	286	62,5	237	286
5888	76,8 Ni, 21,0 Cr, 1,2 Mn, 0,8 Si	286	926	630	143	463	630

Man sieht, daß bei einer Schaltzeit von 20 Min./20 Min. gegenüber 2 Min./2 Min. die Lebensdauer beträchtlich ansteigt, auch wenn man die wirkliche Brenndauer vergleicht. Zwischen 20 Minuten Schaltzeit und ununterbrochenem Betrieb ist dann kein großer Unterschied mehr.

Ebenso ist es durchaus nicht gleichgültig, wie lange eine Probe nach dem Ausschalten bei gleichlanger Einschaltdauer kalt bleibt. Schaltet man einmal 2 Minuten ein, 2 Minuten aus, im anderen Versuch 2 Minuten ein, 6 Minuten aus, so ist im zweiten Falle die Brenndauer um 20 bis 30 % verkürzt. Dabei ist die Temperatur im kalten Zustand praktisch gleich, da bei freihängenden Spiralen 10 Sekunden nach dem Ausschalten der Unterschied gegen die Raumtemperatur bereits geringer als 10° geworden ist. Verfolgt man die von der Oberfläche einer Spirale nach dem Ausschalten pro Zeiteinheit spontan absprühende Oxydmenge, so findet man, daß diese innerhalb der ersten 10 bis 20 Minuten nach dem Ausschalten nicht unerheblich ansteigt, von da ab allerdings abklingt; jedoch erst nach etwa 10 bis 20 Stunden hört das weitere Absprühen von Oxyd gänzlich auf.

Den größten Einfluß auf die Ergebnisse der Hitzebeständigkeitsprüfung hat die Prüftemperatur. Die Steigerung der Temperatur um 50° kann die Verminderung der Lebensdauer auf $\frac{2}{3}$ bedeuten. Daher rührt es auch, daß ein Prüfverfahren, welches die Prüftemperatur nicht konstant hält, unbrauchbare Ergebnisse zeitigt (W. Hessenbruch und W. Rohn²). Der elektrische Widerstand von hochlegierten Chromnickel-Legierungen ist im geglühten Zustand etwas höher, als im hart-

¹ Hessenbruch, W. u. W. Rohn: Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 278.

² Hessenbruch, W. u. W. Rohn: Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 247 ff.

gezogenen Zustand. Durch das Wickeln der Probespiralen aus geglühtem Draht tritt eine geringfügige Kalthärtung ein, die aber erst nach längerer Glühung von z. B. mehr als einer Stunde gänzlich verschwindet. Beim Beginn der Prüfung muß also die Temperatur der Spirale dauernd fallen, wenn die Temperatur nicht mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes vor der Prüfspirale ausgeglichen wird. In der ersten Versuchsstunde wird diese Kontrolle 3 bis 4mal nötig sein. Später kann dann eine Prüfung und Regelung der Temperatur in Abständen von 4 Stunden genügen.

Die Temperaturmessung geschieht am besten optisch mit Hilfe eines Glühfaden-Pyrometers. Bei der für die deutsche Normenprobe ins Auge gefaßten Wendel ist diese Messung besonders zweckmäßig, da man beim Anvisieren der Wendel mehrere Schnittpunkte der Wendeldrähte mit dem Vergleichsfaden der Meßlampe des Pyrometers bekommt. Die Einstellung auf Verschwinden der Kreuzungsstellen wird daher sehr genau und die Temperaturmessung auf $\pm 5^\circ$ Genauigkeit möglich.

Die optische Temperaturmessung ist von den meisten Bearbeitern dieses Gebietes angewandt worden (Bash und Harsch¹, Smithells, Williams und Avery², W. Rohn³, W. Hessenbruch und W. Rohn⁴). Trotzdem sind Bedenken gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens laut geworden (C. L. Beuken⁵). Dabei ist meist angeführt worden, daß die Emission feuerfester Oxyde mit der Temperatur stark veränderlich ist, diese Veränderung jedoch bei der Messung mit dem Teilstrahlungs-pyrometer nicht erfaßt wird.

Die Gesamtstrahlung der im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Oxyde: FeO, NiO, Cr₂O₃, CuO und Al₂O₃ ist verschiedentlich bestimmt worden (H. Schmidt⁶, K. Hild⁷, W. F. Roeser⁸). Man muß dabei unterscheiden zwischen weißen Oxyden und farbigen Oxyden. Bei weißen Oxyden ist das Gesamtemissionsvermögen, ausgedrückt als Dezimalbruch der Strahlung des schwarzen Körpers (1,0), wenig von der Temperatur abhängig (Abb. 59). Bei den gefärbten Oxyden der Schwermetalle (meist schwarz) ist dagegen ein deutlicher Einfluß der Temperatur auf den Emissionsbeiwert vorhanden (Abb. 60). Ein durch die Änderung des Emissionsbeiwertes bedingter Fehler müßte also bei den schwarzen Oxydschichten der Chrom-Nickel-Legierungen größer sein als bei den hellen, oft fast weißen oder rosa Oxydhäuten der Cr-Al-Fe-Legierungen. In Gemischen von Oxyden wirkt

¹ Bash, F. E. u. J. W. Harsch: A.S.T.M. Book of Standards 1933, Teil I. 877: 1936, Teil I. 734.

² Smithells C. J., S. V. Williams u. J. W. Avery: J. Inst. Met. 40, 269 (1929).

³ Rohn, W.: ETZ 1927, 227.

⁴ Hessenbruch, W. u. W. Rohn: Siehe Fußnote 1, S. 60.

⁵ Benken, C. L.: Ons. Tidschrift 14, 178 (1934).

⁶ Schmidt, H.: Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper. Erg. exakt. Naturwiss. 7, 342/383 (1928).

⁷ Hild, K.: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 14, 59/70 (1932).

⁸ Roeser, W. F.: Amer. Soc. Test. Mat. Reprint 43, Juni 1939.

eine kleine Beimengung eines Schwermetalloxyds stark auf den Emissionsbeiwert und macht ihn temperaturabhängig. Die Emission hängt davon ab, welches Oxyd auf der Oberfläche vorherrscht (Roesser).

Es kommt aber noch hinzu, daß die Korngröße der Oxyde bei der Strahlung eine Rolle spielt. Je größer das Korn, desto stärker ist die Temperaturabhängigkeit der Strahlung (K. Hild, s. S. 61). Es ist wahr-

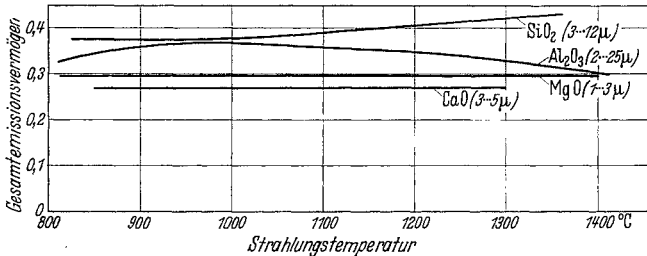


Abb. 59. Gesamtemission weißer Oxyde (schwarzer Körper = 1). (Nach Hild.)

scheinlich, daß bei längerem Gebrauch die Korngröße der Oxydteilchen einer hitzebeständigen Oxydhaut zunimmt. Dafür tritt aber in gewissen Fällen (CrAlFe-Legierungen) eine Verminderung der in der Oxydhaut vorhandenen Menge der Schwermetalloxyde ein.

C. L. Beuken (s. S. 61) stellte Vergleichsmessungen an Heizspiralen aus 0,5 mm Draht an, der um Röhrchen aus Phytagorasmasse von 1,6 mm

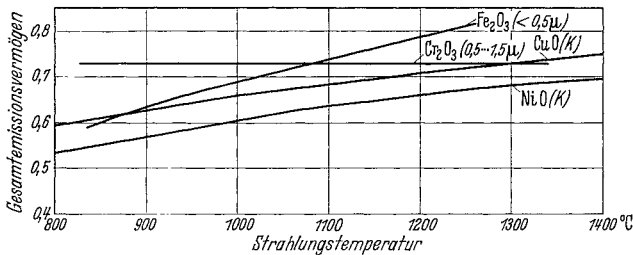


Abb. 60. Gesamtemission farbiger Oxyde (schwarzer Körper = 1). (Nach Hild.)

Außendurchmesser gewunden war. Im Inneren des Röhrchens befand sich ein Thermoelement. Es ergaben sich Temperaturunterschiede zwischen optischer und thermoelektrischer Messung von 20 bis 60°.

Die Messung mit einem Thermoelement ist aber leider im Falle der beschriebenen Hitzebeständigkeitsprüfung gar nicht brauchbar, wie durch Versuche gefunden wurde (W. Hessenbruch und W. Rohn, s. S. 63), weil einerseits das Thermoelement Wärme ableitet, so daß ein Anschweißen z. B. gar nicht in Frage kommt. Der größte Fehler liegt aber darin, daß die Heißblötstelle des Thermoelementes nur zufällig mit der heißesten Stelle der Prüfspirale zusammenfällt.

Eine Nachprüfung der Beukenschen Beobachtung wurde folgendermaßen vorgenommen: Chrom-Nickel-Draht von 0,4 mm Durchmesser wurde

auf einem Stahldorn von 3 mm Durchmesser zu einer Spirale gewickelt und diese Spirale über ein 2,5 mm dickes Marquardt-Röhrchen geschoben. Im Inneren des Röhrchens befindet sich ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, Drahtstärke 0,1 mm. Abb. 61 a gibt oben die

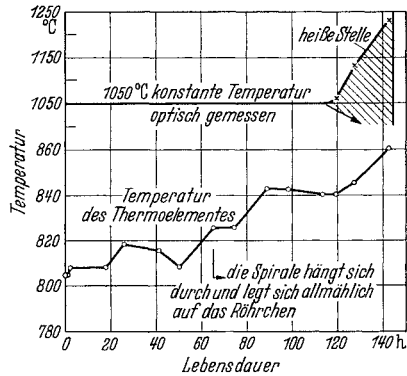


Abb. 61 a.

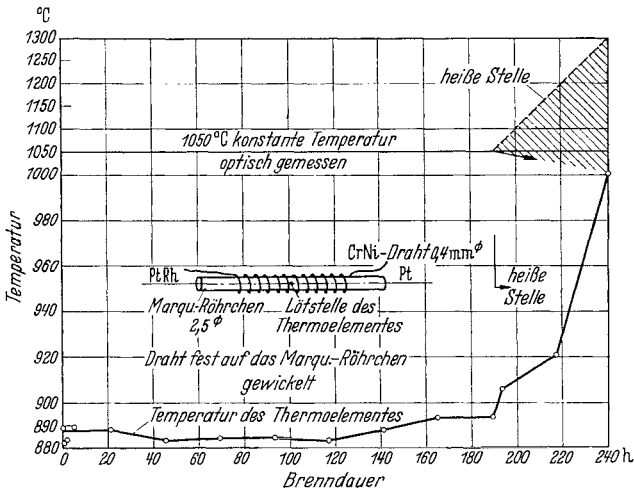
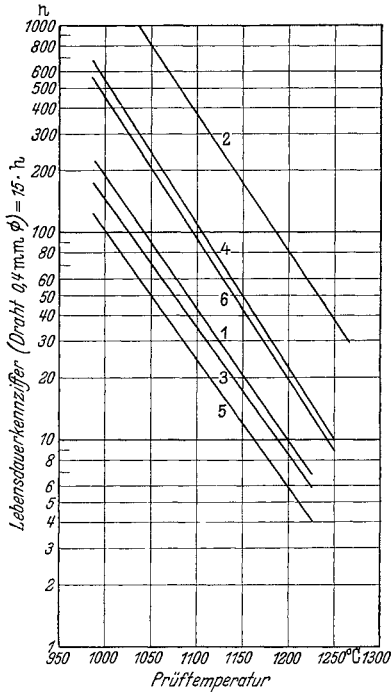


Abb. 61 b.

Abb. 61 a u. b. Vergleich der Temperaturmessung mittels optischen Pyrometers und Thermoelement. a Spirale lose auf Marquardt-Röhrchen. b Spirale fest auf Marquardt-Röhrchen.

optisch gemessene Temperatur wieder, die bis zum Auftreten der heißen Stelle auf 1050° konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Thermoelements beginnt bereits nach 20 Stunden zu steigen, besonders stark aber nach 60 Stunden. Gleichzeitig legt sich die ursprünglich frei schwebende Spirale auf das Marquardt-Röhrchen auf. Man sieht, daß diese wechselnden, verschieden guten Berührungen zwischen Spirale und keramischem Rohr zu großen Fehlern führen können. Wickelt man von

vornherein die Spirale fest auf das Marquardt-Röhrchen auf (Abb. 61b), so tritt eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen optisch und thermoelektrisch gemessener Temperatur ein. Ein nennenswerter Anstieg des Thermoelements tritt erst beim Auftreten der heißen Stelle ein.



Nr	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Sonstige Zusätze
1	77	20	0,5 ÷ 1	2	0,5	—
2	79	20	< 0,5	< 0,5	0,5—1	Ca, Ce
3	60	18,5	19	2	0,5	—
4	60	18,5	20	1	0,5	Ca, Ce
5	35	20	44	0,5	0,5—1	—
6	35	20	44	0,5	0,5—1	Ca, Ce

Abb. 62. Hitzebeständigkeit verschiedener Heizleiterlegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die thermoelektrisch im Inneren des Röhrchens gemessene Temperatur ist etwa 170° tiefer als die optisch gemessene. In Wirklichkeit ist der Unterschied noch größer. Hierin liegt ein weiterer Nachteil der thermoelektrischen Temperaturmessung.

C. Schoene¹ hat die Frage der Temperaturmessung bei Lebensdauerprüfungen ebenfalls untersucht. Die infolge des örtlich und zeitlich sich ändernden Emissionsvermögens der Oxydschichten auftretenden Fehler werden dort mit $\pm 2,5\%$ angegeben. Bei 1300° , der höchsten für metallische Widerstandselemente auftretenden Temperatur, ist der Fehler also etwa $\pm 32,5^\circ$ C.

Den starken Einfluß der Temperatur auf die Hitzebeständigkeit bzw. Lebensdauer von Heizleiterdrähten zeigt Abb. 62. Die Kurven sind in einfach logarithmischer Darstellung wiedergegeben.

Die für das vorgeschlagene deutsche Normverfahren zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit gebrauchte Versuchsanordnung zeigt Abb. 63 im

¹ Schoene, C.: Diss. Hannover 1937.

Bilde sowie als Schaltplan. Zwischen einer durchgehenden Schiene und einzelnen, isoliert aufgesetzten Klemmen werden die Spiralen aufgespannt. Jede Spirale hat einen Vorschaltwiderstand mit verschieb-

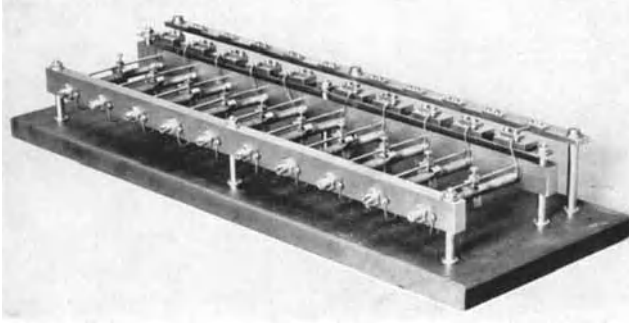


Abb. 63a. Prüfvorrichtung zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit.

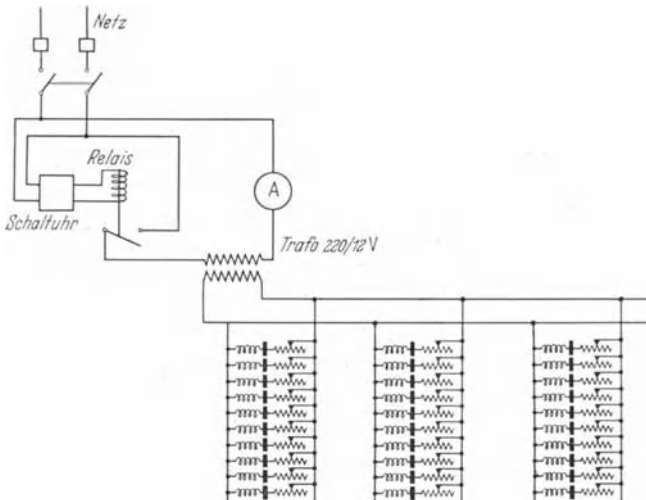


Abb. 63b. Schaltplan zur Prüfvorrichtung in Abb. 63a.

barem Reiter. Der Transformator wird primär durch einen Quecksilber-Kippschalter mit Schaltuhr geschaltet.

6. Bestimmung der Widerstandsänderung in der Wärme und Kälte.

In dem Bestreben, einen zahlenmäßigen Ausdruck der Verzunderungsbeständigkeit zu gewinnen, hat man verschiedentlich zur Messung des Widerstandes des Versuchskörpers im Laufe der Verzunderung gegriffen. Dieses Verfahren setzt einen drahtförmigen Prüfkörper voraus und läßt

sich daher mit den im vorigen Absatz besprochenen Verfahren zur Bestimmung der Zerstörungszeit von Prüfspiralen vereinigen.

J. S. Dunn¹ hat z. B. mit einem Gerät gearbeitet, das in Abb. 64 schematisch wiedergegeben ist. Ein auf einen Tragkörper gewickelter Probedraht *R* hängt in einem Glasgefäß, welches durch einen Stopfen *S* verschlossen ist. Durch den Stopfen gehen Stromzuführung und -Abführung gasdicht hindurch zur Batterie *B* und dem Meßinstrument *M*. Durch das Glasgefäß kann mittels Einlaß und Auslaß (*P* u. *A*) ein beliebiger Gastrom geleitet werden. Die Apparatur ist besonders zur Untersuchung bei niedrigen Temperaturen eingerichtet, wobei die Erhitzung des Probekörpers von außen durch ein Dampfbad erzielt werden kann, und der Strom lediglich als Meßstrom dient.

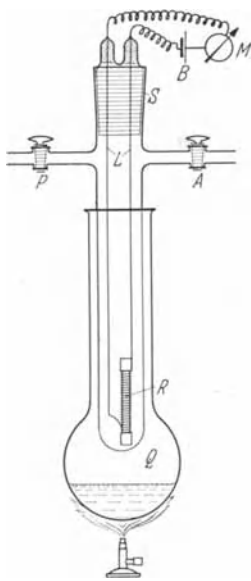


Abb. 64. Prüfvorrichtung zu Widerstandsmessungen während der Oxydation. (Nach Dunn.)

F. E. Bash und J. W. Harsch² gaben für ihr Verfahren zur Bestimmung der Lebensdauer von metallischen Widerstandslegierungen ebenfalls eine Schaltung an, bei der der Warmwiderstand während der Prüfung durch Messung von Strom und Spannung verfolgt wurde. W. Hessenbruch und W. Rohn³ beschrieben eine entsprechende Einrichtung (s. Abb. 65). Die Versuchsproben wurden dabei unter Strombelastung bei freier Abstrahlung gemessen. Die Proben sind dieselben Wendel, wie sie auf S. 56 beschrieben wurden. Die Messung geschieht auch hier bei konstanter Temperatur der Spirale, die entsprechend den früheren Mitteilungen einreguliert war. Abb. 66 zeigt eine Originalkurve einer hochhitzebeständigen Cr-Ni-Legierung. Die kleinen Schwankungen der einzelnen Ablesungen

kommen zwar bei dieser Größe der Darstellung nicht zum Ausdruck, sie sind in der Genauigkeit der Ablesung der Instrumente begründet, die in diesem Falle Betriebsinstrumente waren.

Die Kurve in Abb. 66 zeigt die vorzügliche Beständigkeit des Widerstandes. Im Laufe der gesamten Lebensdauerprüfung von mehr als 700 Stunden tritt noch nicht einmal eine Widerstandssteigerung von 10% des Anfangswiderstandes auf, die man vielleicht noch als zulässig bezeichnen könnte (Bash und Harsch). Dabei bleibt die Widerstandssteigerung während 600 Stunden kleiner als 5%. E. Schoene⁴ hat sich

¹ Dunn, J. S.: Proc. roy. Soc. Lond. 111, A, 210/219 (1926).

² Bash, F. E. u. J. W. Harsch: Am. Soc. Test. Mat. 29, 506 (1929).

³ Hessenbruch, W. u. W. Rohn: „Die Heraeus-Vacuumschmelze A.G. 1923/33“, S. 247/289. ⁴ Schoene, E.: Diss. Hannover 1937.

insbesondere mit der Änderung des elektrischen Widerstandes bei Heizleiterlegierungen befaßt und dabei folgende Versuchsanordnungen der Probekörper angewandt:

- Probe erhitzt in freier Luft mit Strombelastung.
- „ erhitzt im geschlossenen Raum mit Strombelastung.
- „ erhitzt im geschlossenen Raum ohne Strombelastung.

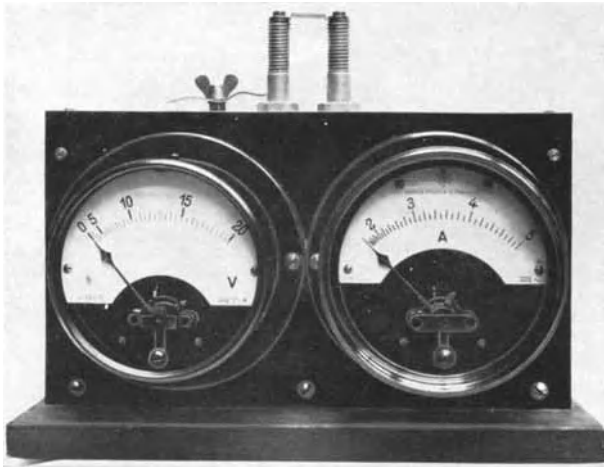


Abb. 65. Vorrichtung zur Strom- und Spannungsmessung während des Verzunderungsversuches.

Im letzteren Falle wurden die Spiralen oder frei ausgespannte Versuchsproben mittels eines Molybdän-Röhrenofens auf Temperatur gebracht. Die Messung des Widerstandes geschah durch Spannungs- und

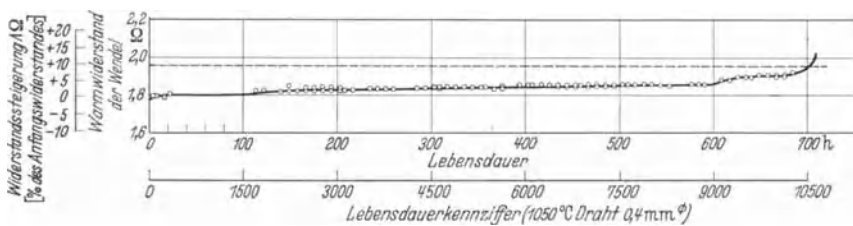


Abb. 66. Änderung des Heißwiderstandes einer hochhitzebeständigen Cr-Ni-Legierung vom Typ 80 Ni, 20 Cr.

Strommessung mittels Präzisionsinstrumenten über angeschweißte Meßleitungen aus Platin, Silber oder Heizleiterlegierungen. Eventuell auftretende Thermokräfte wurden durch Kommutieren des Meßstromes (Gleichstrom) ausgeschlossen. Ähnliche Messungen machte F. Mertens¹

¹ Mertens, F.: Elektrowärme 8, 3/4 (1938).

wobei jedoch zum Vergleich mit der Widerstandsänderung verschiedener Legierungen die Gewichtszunahme in mg/cm^2 herangezogen wurde.

Im Laufe des Gebrauches ändert sich nicht nur der Warm- sondern auch der Kaltwiderstand. Die Verfolgung beider Widerstände gibt besonders guten Aufschluß über den Oxydationsvorgang. Bei Chromaluminiumeisenlegierungen steigt z. B. der Warmwiderstand an, während der Kaltwiderstand fällt. Der Temperaturkoeffizient steigt dadurch stark an.

Die Ursachen für die Änderung des Warm- und Kaltwiderstandes können sehr verschieden sein. Querschnittsverminderung durch Oxydation, Änderung der Legierungs-Zusammensetzung durch Verarmung an einem Legierungsbestandteil, Gefügeänderungen sind die wichtigsten Ursachen. Aufschluß darüber, welche Ursache im einzelnen Falle vorliegt, gibt meist eine Untersuchung des Gefüges des ungebrauchten und gebrauchten Drahtes im Mikroskop. Von solchen metallographischen Untersuchungen ist im Rahmen dieses Buches später noch eingehend die Rede, so daß hier lediglich die Beziehung zur Lebensdauerprüfung einschließlich Widerstandsänderung erwähnt werden soll.

Die Prüfung der Lebensdauer unter gleichzeitiger Beobachtung des Warmwiderstandes ist jedenfalls die aufschlußreichste Methode der Verzunderungsprüfung hitzebeständiger Heizleiterlegierungen.

7. Sonstige Verfahren.

Es sind vereinzelt noch andere Verfahren der Prüfung hitzebeständiger Heizleiter angewandt worden, die jedoch weniger Bedeutung gewonnen haben. I. Asaki¹ belastete waagrecht ausgespannte Drähte von 2 bis 3 m Länge und etwa 0,7 bis 0,8 mm Dmr. am einen Ende über eine Rolle mit einem Gewicht von 88 g und erhitzte die Drähte auf 1200° , indem durch den festen und den beweglichen Kontakt ein geeigneter Strom zugeführt wurde. Die Belastung entspricht etwa $0,2 \text{ kg}/\text{mm}^2$. Die Zeit bis zum Reißen der Probe wird als Gütemaßstab für den Chromnickeldraht genommen. Sie schwankt zwischen einer Minute und etwa einer Stunde. In Wirklichkeit ist dieses Verfahren nicht eindeutig, es stellt eine gekoppelte Hitzebeständigkeits- und Warmfestigkeitsprüfung dar. M. Horioka² benutzte neben der Thermowaage und Verzunderungsverfahren ähnlich den üblichen europäischen und amerikanischen Verfahren eine beschleunigte Oxydationsprobe in Sauerstoff. Dabei wird die waagrecht ausgespannte Drahtprobe in Sauerstoff betrieben, wie es schematisch Abb. 67 zeigt. Sonst wird wie bei der üblichen Lebensdauerbestimmung verfahren. Die Versuchszeit kann beträchtlich abgekürzt

¹ Asaki, I.: Japan Nickel Review 1, 311/321 (1933).

² Horioka, M.: Japan Nickel Review 1, 292/310 (1933). Siehe auch Murphy, A. M. C.: Wire Ind. 4, 277 (1937).

werden. Bei einer anderen Abart der Lebensdauerbestimmung werden die haarnadelförmigen Probedrähte von 800 bis 1000° nach Abschalten des Stromes in Abständen von 30 Minuten für 5 Sekunden in Salzwasser getaucht und dann wieder erhitzt. Dieses Verfahren ist zu speziell, um breitere Anwendung zu finden, in besonderen Fällen aber vielleicht ganz nützlich.

Eine umstrittene Frage ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Hitzebeständigkeits-Prüfung auf die Praxis.

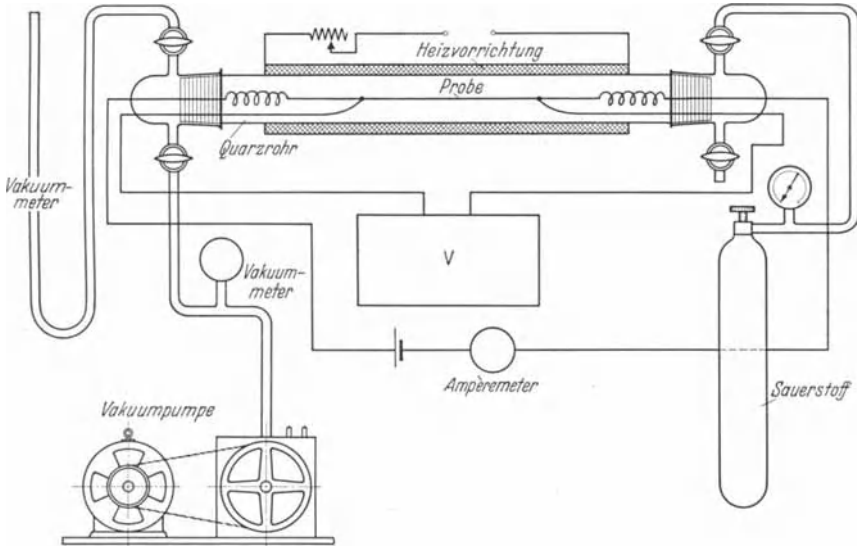


Abb. 67. Apparat für Schnelloxydationsprobe in Sauerstoff. (Nach Horioka.)

Es sind z. B. zwischen einer eingebetteten Spirale der Heizplatte eines Elektroherdes und der offen brennenden Prüfspirale mancherlei Unterschiede der Betriebsart, so daß die Frage berechtigt erscheint.

Die Elektrowärmeindustrie ist von jeher gewohnt, außer der Prüfung des Heizleitermaterials mit Hilfe des auf S. 56 beschriebenen Verfahrens, auch noch die fertigen Geräte als Kochplatten, Strahlkamin, Heizpatrone oder Rohrheizkörper zu prüfen.

Die für das Heizleiterprüfverfahren mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur, des Drahtdurchmessers, der Schaltzeit usw. gelten auch hier. Die wichtigste Frage ist wieder eine genaue Temperaturmessung des Heizleiters. Hierzu ist es bei Masseplatten oder Rohrheizkörpern nötig, mittels eines kleinen Loches den Heizkörper bloßzulegen und anzuvisieren. Die Schaltzeiten müssen der Art des Gerätes angepaßt werden. Für einen Strahlheizkörper sind kurze Schaltzeiten möglich, für eine Massekochplatte sind Schaltzeiten und -Pausen unter 1 Stunde unzumutbar.

Die in Abb. 68 bis 71 wiedergegebenen Lebensdauern von verschiedenen Heizleitermaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Elektrowärmegeräte sind vom Versuchsfeld der Siemens-Elektro-

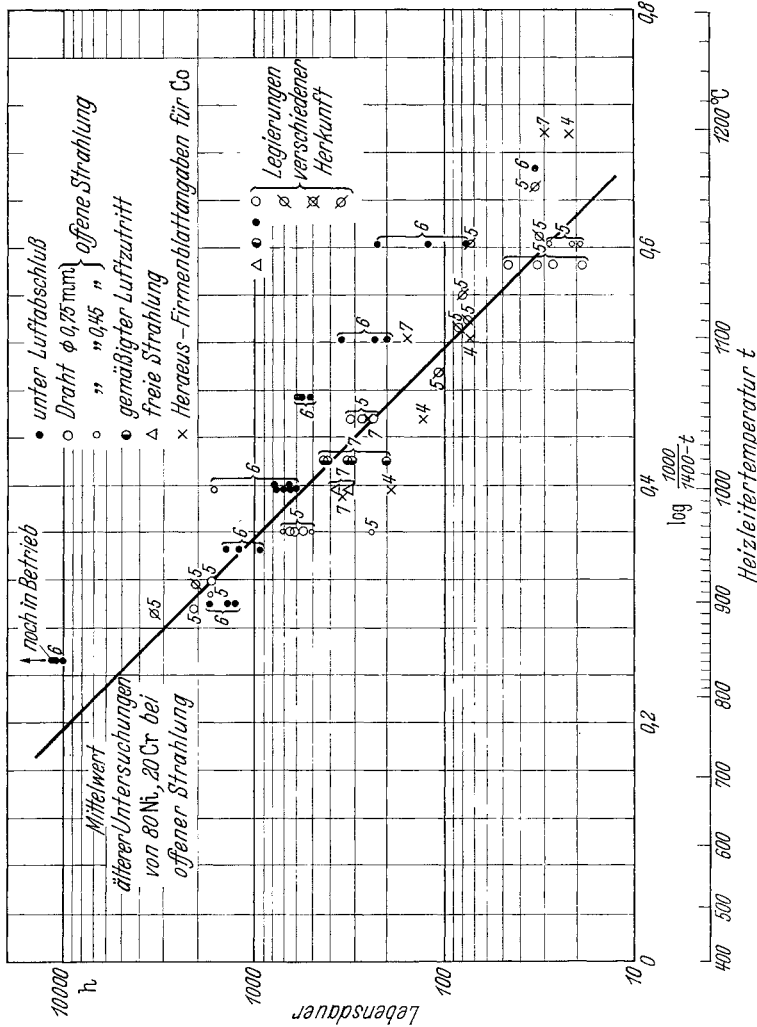


Abb. 68. Lebensdauer von Heizleitermaterial in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Eisenfreie Chrom-Nickel-Legierungen 80% Ni, 20% Cr.

wärme-Gesellschaft, Sörnewitz, freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden, und ohne irgendeine Änderung hier abgebildet. Diese auf Grund zahlloser Versuche zusammengestellten Kurven zeigen, daß die Heizleiterprüfung im fertigen Elektrowärmegerät zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der starken Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur kommt, wie die Prüfung des Heizleitermaterials nach dem Normverfahren.

Beim Vergleich der Ergebnisse gleicher Legierungen in verschiedenen Geräten zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Luftzutritts zum Heizleiter. Bei offen abstrahlenden Wendeln (Strahlkamin) ist die Lebensdauer

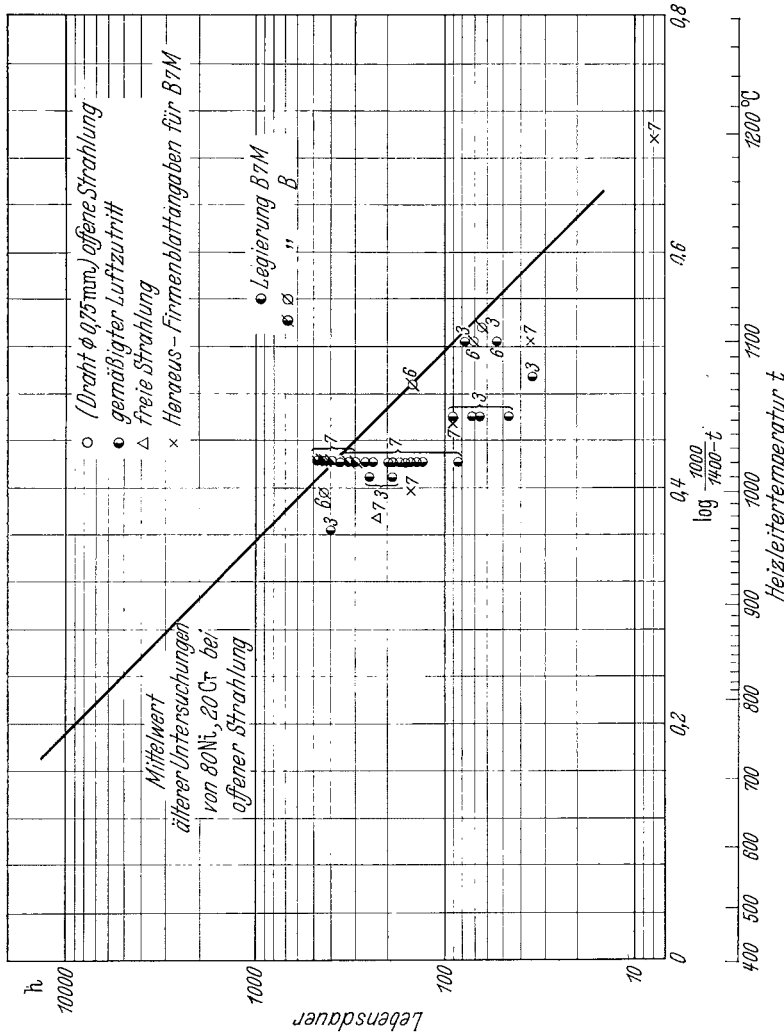


Abb. 69. Lebensdauer von Heizleitermaterial in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Eisenhaltige Chrom-Nickel-Legierungen, 60—65% Ni, 1,5—18% Cr, Rest Fe.

kürzer als bei der Massekochplatte, wo der Heizleiter dem Luftsauerstoff zwar zugänglich ist, aber ein gewisser Schutz vor Oxydation besteht. Am besten geschützt sind die Heizspiralen in Rohrheizkörpern, in denen diese Spiralen meist in Magnesia eingebettet sind. Diese Ergebnisse sind für Chrom-Nickel-Legierungen mehr oder weniger allgemeingültig. Für Heizleiter aus Cr-Al-Fe-Legierungen ist dagegen der

Die gebräuchlichste Prüfung fertiger Elektrowärmegeräte besteht in einer sog. Überlastungsprüfung. Man erhitzt z. B. die auf einem Dreifuß aufgestellte, nach allen Seiten abstrahlende Kochplatte zunächst eine

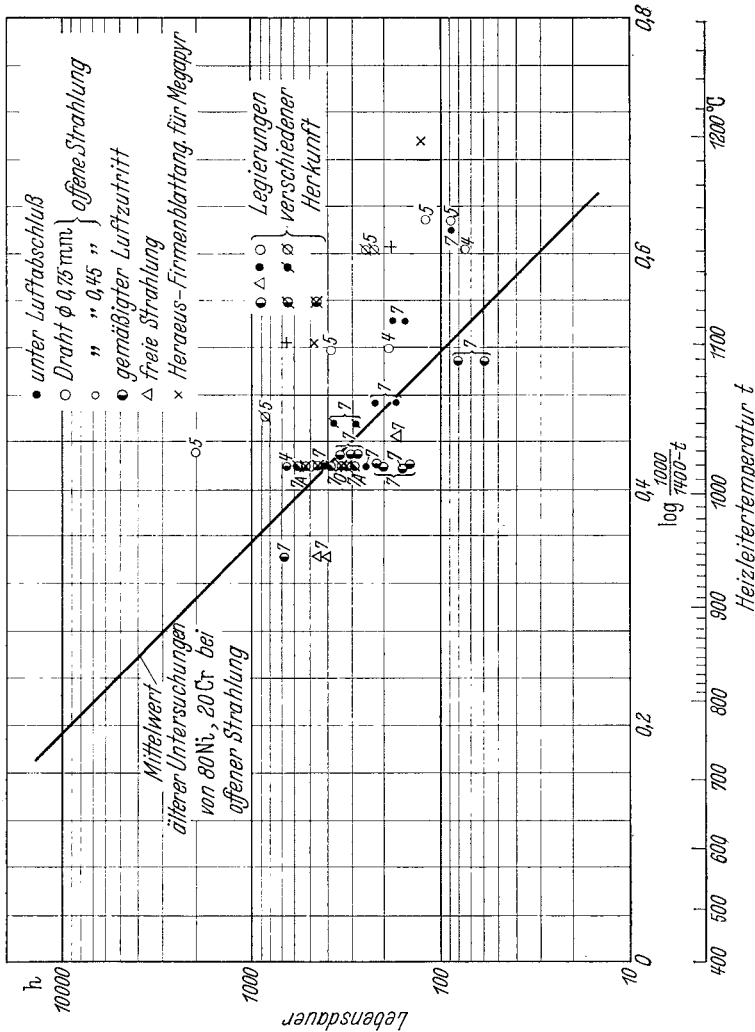


Abb. 71. Lebensdauer von Heizleiternmaterial in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. Nickelfreie Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen, 20-30% Cr, 5% Al, Rest Fe.

Stunde mit der Nennleistung. Dann steigert man alle halbe Stunde die Leistungsaufnahme um einen gewissen Betrag z. B. 5 oder 10 %, bis das Durchbrennen erfolgt. Die Durchbrennleistung in kW oder Hunderten der Nennleistung oder die Oberflächenbelastung in W/cm^2 der Heizfläche des Gerätes gilt als Maßstab für die Überlastbarkeit und Güte der Kochplatte bzw. des entsprechend geprüften Elektrowärme-

gerätes. Um den Einfluß der Aus- und Einschaltung zu prüfen, werden fertige Elektrowärmegeräte einer Lebensdauerprüfung unterzogen, indem sie bei 1,4-facher Nennleistung und Konstanthalten dieser Leistung betrieben werden. Die Schaltzeiten sind bei den einzelnen Herstellern sehr verschieden. Für Kochplatten wird z. B. 5 Stunden Glühzeit mit 1 Stunde Abkühlzeit abgewechselt. Bei diesen Versuchen erreicht ein richtig konstruiertes Elektrowärmegerät eine Lebensdauer von mehr als 1000 h. Zusätzlich zu der Belastungsprüfung werden oft noch Korrosionsversuche vorgenommen, in denen z. B. stark angreifende Mittel wie Salzwasser (Kartoffelwasser!) verdünnte Essigsäure und dergleichen auf die heißen Kochplatten gesprüht oder getropft werden. Die Prüfung gilt dabei in erster Linie dem Plattenmaterial selbst, weniger dem Heizleiter.

IV. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Zunderbeständigkeit.

Die wichtigsten Legierungsgruppen der hitzebeständigen Metallegierungen.

a) Chrom-Eisen-Legierungen.

Der wichtigste Bestandteil aller hitzebeständigen Legierungen ist das Chrom. Es bildet sowohl mit dem Eisen wie mit dem Nickel bis zu recht hohen Gehalten an Chrom homogene Legierungen (Mischkristalle). Für die Beurteilung und die Auswahl solcher Legierungen ist das Zustandsbild maßgeblich. Abb. 72 zeigt das Zustandsbild der Eisen-Chrom-Legierungen nach der Bearbeitung durch Wever und Jellinghaus¹. Wegen der früheren Arbeiten sei verwiesen auf M. Hansen².

Ein Zusatz von Chrom zu Eisen beschränkt sehr stark das Temperaturgebiet, in dem das γ -Eisen beständig ist, weil das Chrom, ähnlich wie das bei niedrigen Temperaturen beständige α -Eisen, ein raumzentriertes, kubisches Gitter hat. Legierungen mit mehr als etwa 12% Cr zeigen daher keine Phasenumwandlung mehr. Bei Gehalten von etwa 50% Cr besteht eine Verbindung, deren Existenzbereich sich zu niedrigeren und höheren Chromgehalten erstreckt. Wie weit, ist nicht genau ermittelt und ist sehr stark abhängig von den übrigen noch vorhandenen Verunreinigungen. Legierungen mit mehr als 60% Cr sind dann wieder homogen, aber so schwer verarbeitbar, daß sie für technische Zwecke ausscheiden, obwohl der hohe Schmelzpunkt dieser Legierungen günstig ist.

¹ Wever F. u. W. Jellinghaus: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 13, 107, 143/147 (1931).

² Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.

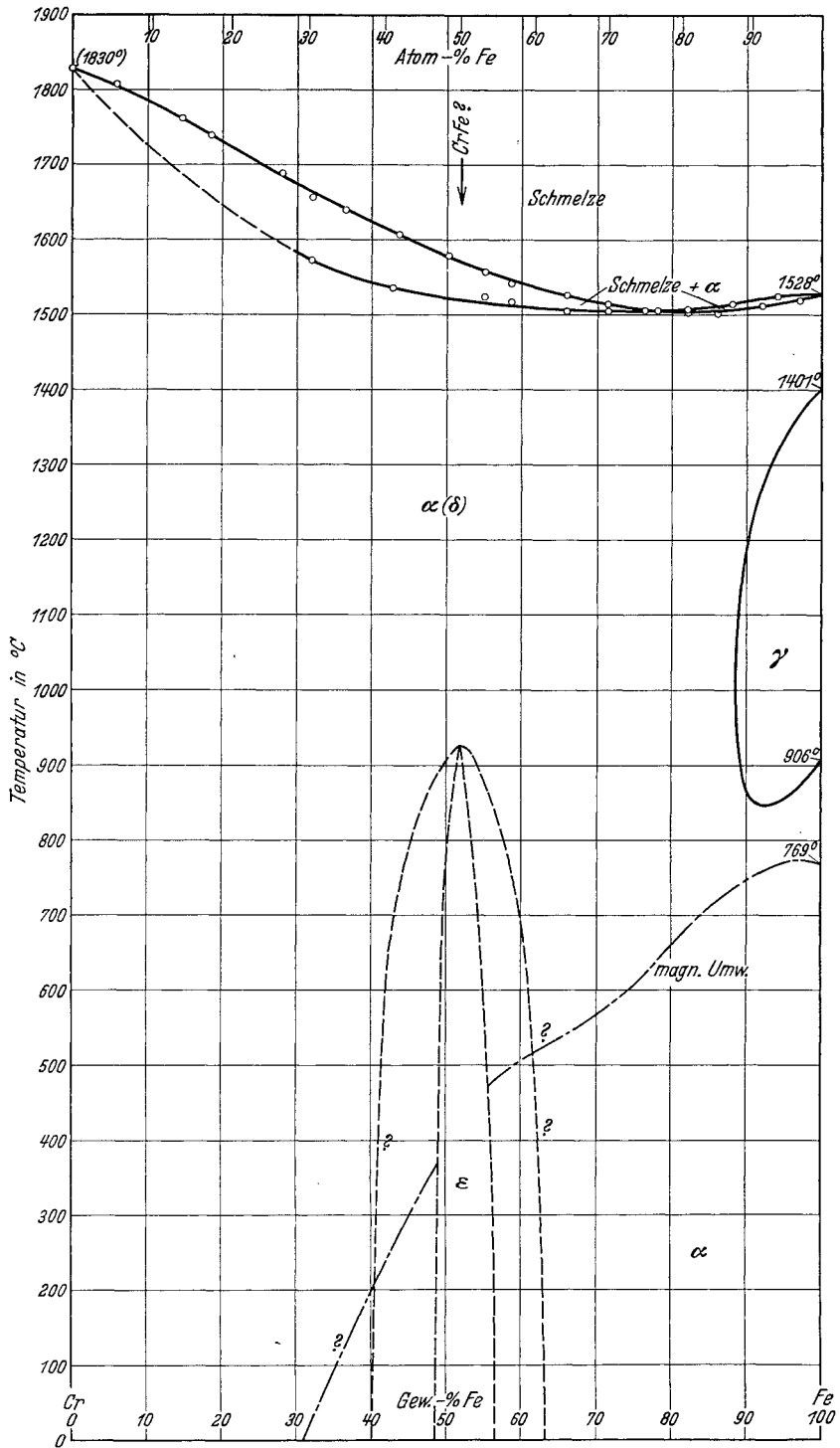


Abb. 72. Zustandsschaubild Chrom-Eisen.

Da für hitzebeständige Legierungen, die bei hohen Temperaturen arbeiten sollen, eine Vorbedingung ist, daß keine Phasenumwandlungen vorhanden sind, die mit Volumenveränderungen verbunden sind, kommen für den praktischen Gebrauch nur Legierungen zwischen 13 und 35% Cr in Frage.

Es ist ein Zufall, daß die für Korrosion in wässrigen Lösungen bei normalen Temperaturen bekannte Resistenzgrenze (G. Tammann¹), die ebenfalls bei etwa 13% Cr liegt, mit der Abschnürung des γ -Gebietes zusammenfällt. Für die Betrachtung der Hitzebeständigkeit bei hohen Temperaturen spielt die Resistenzgrenze keine Rolle mehr, da die Oxydationsvorgänge bei hitzebeständigen Legierungen zum größten Teil bei

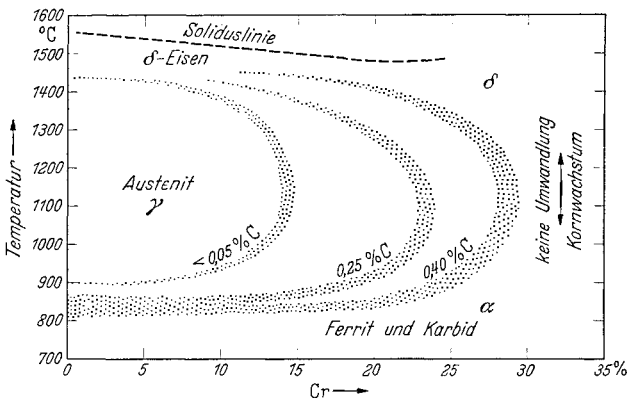


Abb. 73. Einfluß des C-Gehaltes auf die Stabilität des Austenits (Bain).

Temperaturen oberhalb der Temperatur des beginnenden Platzwechsels der einzelnen Atome vor sich geht. Für diese Temperaturen ist das Diffusionsverhalten der verschiedenen Legierungsbestandteile von größter Bedeutung (G. Tammann²).

Durch den Zusatz von anderen Elementen werden die Beständigkeitsgebiete des γ -Mischkristalls, sowie der Verbindung FeCr verschoben. Auf einzelne, im Zusammenhang mit dem behandelten Thema wichtige Fälle soll später noch zurückgekommen werden. Hier muß z. B. darauf hingewiesen werden, daß der Kohlenstoff, der in allen Stählen eine ausschlaggebende Rolle spielt, auch hier die Beständigkeitsgrenze sehr stark beeinflußt. E. C. Bain hat den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Ausdehnung des γ -Gebietes in Eisen-Chrom-Legierungen anschaulich dargestellt³. Abb. 73 gibt die Größe des Austenitbereiches in Abhängig-

¹ Tammann, G.: Z. anorg. Chem. **107**, 1 (1919); **169**, 151/156 (1927).

² Tammann, G.: Z. anorg. Chem. **169**, 151/156 (1928).

³ Bain, E. C.: Trans. Amer. Soc. Steel. Treat. **9**, 9 (1926). — Stahl u. Eisen **47**, 189 (1927).

keit vom Kohlenstoffgehalt wieder. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt verbreitert sich das Beständigkeitsgebiet der austenitischen Modifikation z. B. bei 0,4% C bis zu etwa 30% Cr.

Der Einfluß von Chrom auf die Beständigkeit von Chrom-Eisen-Legierungen gegen Oxydation in heißer Luft ist mehrfach untersucht worden, jedoch sind die Versuchsbedingungen so verschieden, daß eine übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse nicht möglich ist. Hier soll nur auf einige der wichtigsten Arbeiten hingewiesen werden. Abb. 74 zeigt den Einfluß des Chromgehaltes auf die Gewichtsverluste bei der Zunderung in g/hm^2 nach Untersuchungen von E. Houdremont¹, E. Houdremont und H. Schottky² und R. L. Rickett und W. P. Wood³.

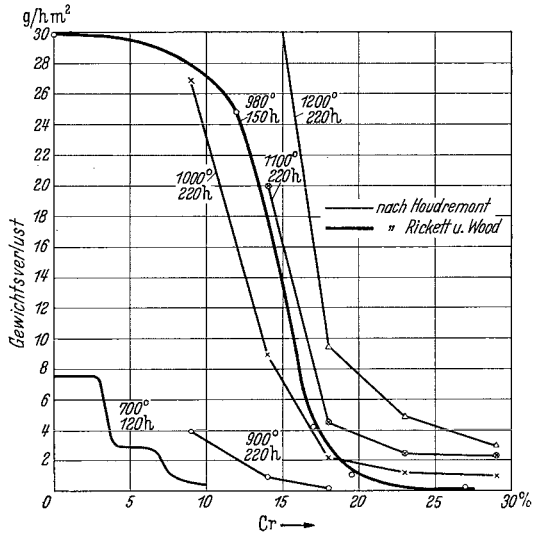


Abb. 74. Einfluß von Chrom auf die Oxydation von Cr-Fe-Legierungen an Luft.

Die Versuchszeit bei den Houdremontschen Versuchen betrug 220 Stunden, bei den Rickettschen Versuchen 150 Stunden. Trotzdem ist eine befriedigende Übereinstimmung vorhanden, weil nach etwa 150 Stunden der Angriff bereits stark abgeklungen ist. Wie man sieht, tritt bei niedrigeren Temperaturen von etwa 700° schon durch Zusatz von etwa 5% Chrom eine Verminderung der Oxydationsgeschwindigkeit ein. Für höhere Temperaturen von 1000 bis 1100° bedarf es bereits eines Zusatzes von etwa 20% Chrom, um Gewichtsverluste von ≤ 2 bis 4 g/hm^2 zu erhalten. Diese Gewichtsverluste sind etwa in der

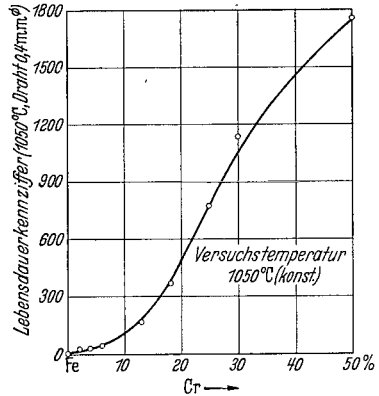


Abb. 75. Lebensdauer von Cr-Fe-Legierungen in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt.

¹ Houdremont, E.: Sonderstahlkunde, S. 262, Berlin 1935.

² Bauer, Kröhnke u. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 1, S. 485. Leipzig 1936.

³ Rickett, R. L. u. W. P. Wood: Trans. Amer. Soc. Met. **22**, 347/384 (1934).

Größenordnung, wie man sie von zunderfesten Stoffen mindestens verlangen muß.

Die bisher wiedergegebenen Versuchsergebnisse wurden durchweg an Proben erhalten, die nach der Verzunderung bei hohen Temperaturen durch Entfernung des Zunders auf den entstandenen Gewichtsverlust geprüft wurden. Es ist früher schon (s. S. 46) darauf hingewiesen worden, welche Bedenken gegen dieses Verfahren der Hitzebeständigkeitsbestimmung einzuwenden sind. Die Abb. 75 gibt eigene Untersuchungen an Chrom-Eisen-Legierungen wieder, die aus Armcoeisen und Chrommetall erschmolzen wurden. Die Versuchschargen wurden

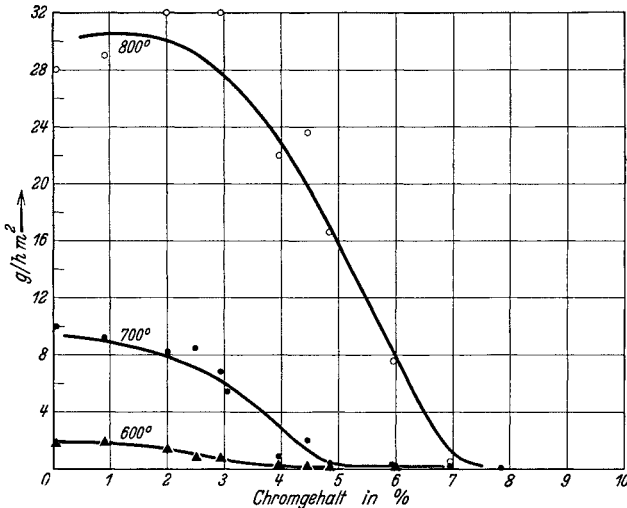


Abb. 76. Einfluß des Chromgehaltes auf die Verzunderung von Stählen mit 0,15% C, 0,7 bis 0,9% Si bei verschiedenen Temperaturen. 120 Stunden Glühung an Luft. (Nach Houdremont.)

in Form von dünnen Drähten von 0,4 mm Durchmesser nach dem auf S. 56 beschriebenen Verfahren geprüft. Der Kohlenstoffgehalt dieser Legierungen beträgt unter 0,03%. Der Gehalt an Mangan und Silizium übersteigt Spuren nicht. Die Abbildung gestattet den Schluß zu ziehen, daß Legierungen mit 6% Cr, die in der Technik eine gewisse Anwendung gefunden haben (s. Kap. VI), bei 1050° praktisch nicht als hitzebeständig anzusprechen sind und nur bei niedrigen Temperaturen Anwendung finden können. Bei mittleren Temperaturen ist ein Chromstahl mit 18% Cr bereits einigermaßen beständig, während eine vorzügliche Beständigkeit gegen heiße Luft erst bei einem Stahl mit 30% Cr erhalten wird.

Eine weitere Steigerung der Zunderbeständigkeit ist zwar mit Chrom zu erreichen, jedoch leidet die Bearbeitbarkeit sehr. Ein geringer Zusatz anderer Elemente wie Silizium, Aluminium, Molybdän ist dagegen nicht

schädlich und verbessert die Hitzebeständigkeit beträchtlich. Abb. 76 zeigt den Gewichtsverlust an Chrom-Eisen-Legierungen mit Gehalten von 0,7 bis 0,9% Si (E. Houdremont¹). Vergleicht man die Ergebnisse mit denen der Abb. 74, so erkennt man bereits eine gewisse Verbesserung im Temperaturgebiete von 700°. Für höhere Temperaturen muß der Zusatz an Silizium allerdings wesentlich größer sein. Die Einwirkung höherer Siliziumzusätze wird durch Versuchsergebnisse von Houdremont und Schottky veranschaulicht, die in Abb. 77 wiedergegeben sind. Wie man aus dieser Darstellung sieht, tritt durch den Zusatz von etwa 2% Si bei Temperaturen von 800 bis 900° eine wesentliche, sprunghafte Verbesserung der Hitzebeständigkeit ein (s. auch den Abschnitt Fe-Cr-Si-Legierungen).

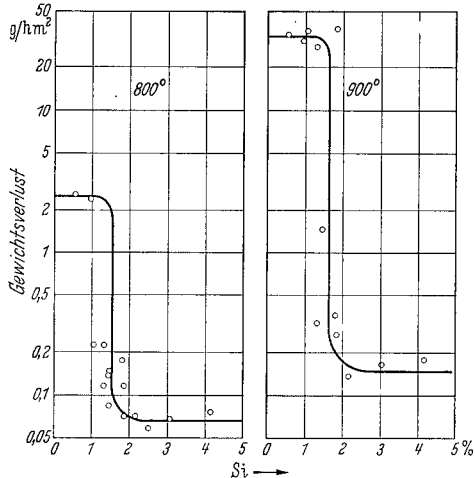


Abb. 77. Verbesserung der Zunderbeständigkeit von 6%igem Chromstahl bei 800 und 900° durch Si-Zusätze.

Daß besonders Aluminium einen sehr günstigen Einfluß auf die Hitzebeständigkeit von Chromlegierungen hat, ist allgemein bekannt. Abb. 78 gibt Versuchsergebnisse an einem 6%igen Chromstahl wieder, der außerdem noch 0,15% C, 0,5% Mo enthält. Die Versuche sind von Houdremont und Schottky bei Temperaturen von 800° und einer Versuchsdauer von 120 Stunden durchgeführt worden (nach Bauer, Kröhnke und Masing²).

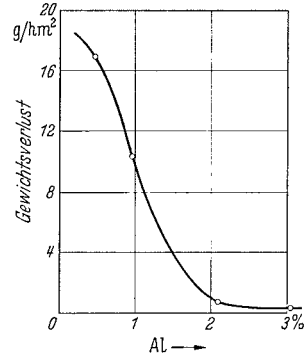


Abb. 78. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Zunderbeständigkeit eines Stahls mit 6% Cr, 0,5% Mo, 0,15% C in Luft bei 800° C, Versuchsdauer 120 Stunden. (Nach Houdremont u. Schottky.)

Die Legierungen auf der Grundlage Eisen-Chrom-Aluminium sollen an anderer Stelle eingehend behandelt werden, so daß hier dieser Hinweis genügen kann.

b) Chrom-Nickel-Legierungen.

Noch wichtiger als die Chrom-Eisen-Legierungen sind für hitzebeständige Zwecke die Legierungen des Nickels und des Chroms geworden,

¹ Houdremont, E.: Sonderstahlkunde, S. 263, Berlin 1935.

² Bauer, Kröhnke u. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe Bd. 1, S. 487. Leipzig 1936.

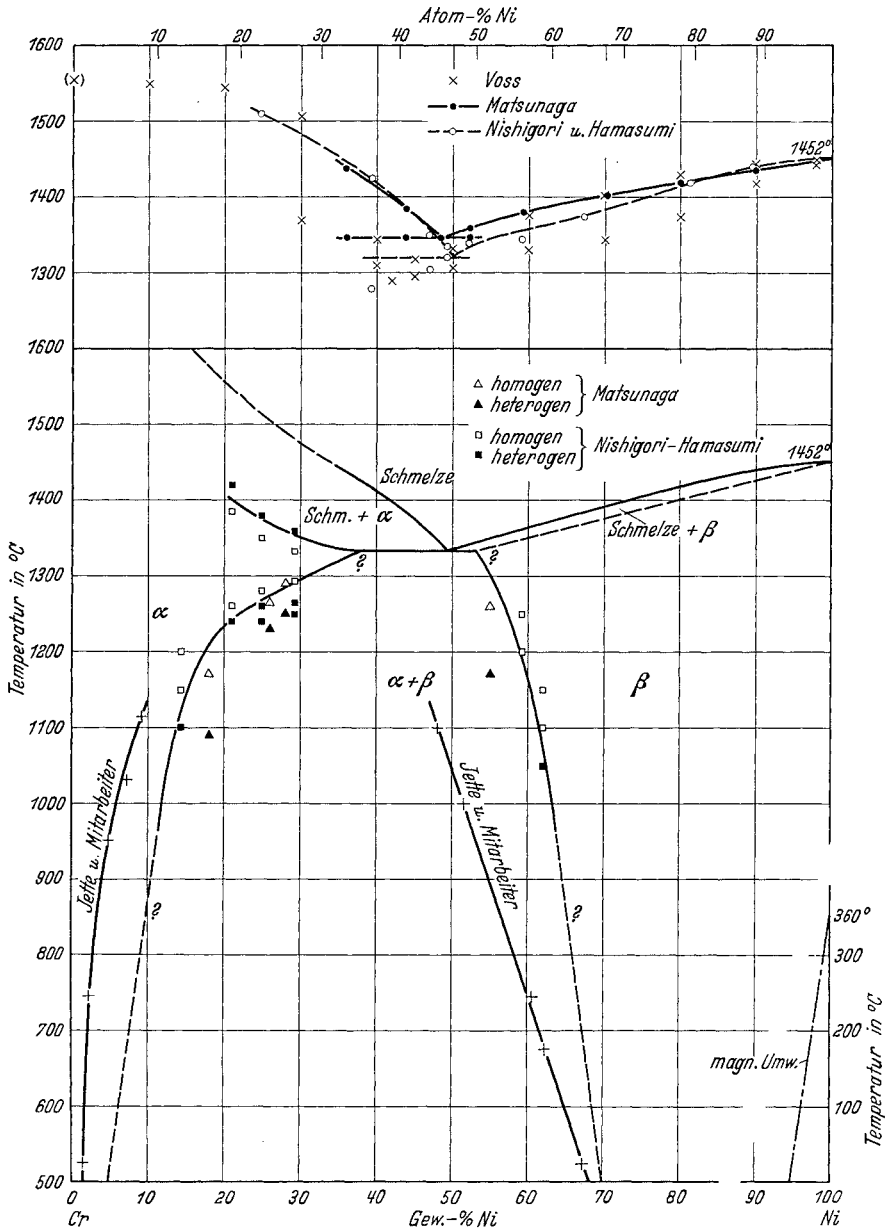


Abb. 79. Zustandsschaubild Chrom-Nickel.

sowie die von diesen Legierungen abgeleiteten Mehrstofflegierungen des Nickels, Chroms und Eisens. Nickel und Chrom bilden nicht im ganzen

Mischungsbereich Mischkristalle wie die Chrom-Eisen-Legierungen. Es tritt eine Mischungslücke auf, deren Breite von der Temperatur stark abhängig ist. Zum besseren Verständnis dieser Legierungen wird auch hier wieder das Zustandsbild herangezogen, welches in der Abb. 79 nach Hansen¹ auf Grund von Arbeiten von Matsunaga, Nishigori und Hamasumi und Jette und Mitarbeitern dargestellt ist. Das Zustandsbild zeigt, daß Nickel bei hohen Temperaturen (von 1200 bis 1300°) mehr als 40% Cr in fester Lösung aufnehmen kann. Dieses Lösungsvermögen nimmt mit fallender Temperatur jedoch ab. Wo die genaue Grenze liegt, läßt sich bei der außerordentlichen Trägheit der Einstellung des Gleichgewichtes in Chrom-Nickel-Legierungen nur sehr schwer bestimmen. Daher ist auch dieser Teil der Kurve unsicher, und die Versuchsergebnisse der amerikanischen und japanischen Forscher weichen stark von einander ab. Immerhin steht so viel fest, daß bei Temperaturen von etwa 500° ein Gehalt von 30% Cr bereits an der Grenze des Lösungsvermögens liegt. Die Praxis hat in der Tat gezeigt, daß Legierungen mit mehr als 25% Cr nach längerem Gebrauch heterogen werden unter Ausscheidung des hochchromhaltigen Mischkristalls mit etwa 80 bis 90% Cr. Dieser Bestandteil ist spröde und hart und verschlechtert daher die mechanischen Eigenschaften der Legierungen beträchtlich.

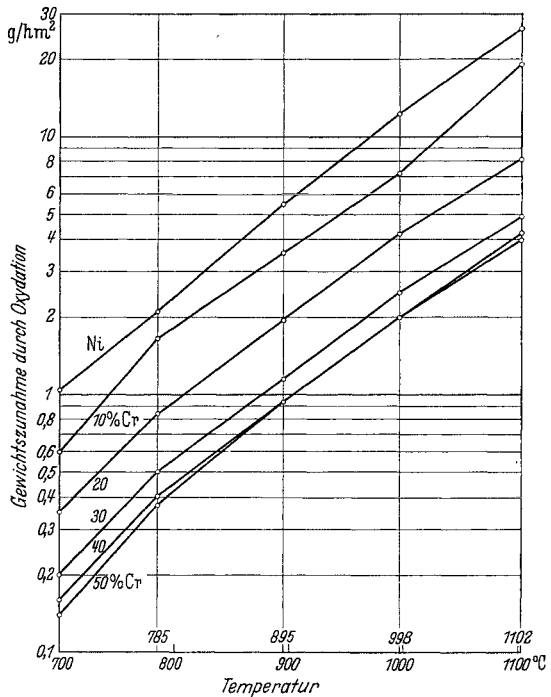


Abb. 80. Verzunderung von Nickel und Chrom-Nickel-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. (Nach Matsunaga.)

Die Hitzebeständigkeit von Nickel ist an sich wesentlich größer als die von Eisen. Durch den Zusatz von Chrom wird die Hitzebeständigkeit noch sehr wesentlich verbessert, so daß in der Tat Chrom-Nickel-Legierungen schon seit Beginn dieses Jahrhunderts als hitzebeständige Legierungen bekannt sind. Hier sei auf das ursprüngliche amerikanische Patent 811859 vom 15. 3. 1905 von A. L. Marsh verwiesen.

Die Hitzebeständigkeit von Nickel ist an sich wesentlich größer als die von Eisen. Durch den Zusatz von Chrom wird die Hitzebeständigkeit noch sehr wesentlich verbessert, so daß in der Tat Chrom-Nickel-Legierungen schon seit Beginn dieses Jahrhunderts als hitzebeständige Legierungen bekannt sind. Hier sei auf das ursprüngliche amerikanische Patent 811859 vom 15. 3. 1905 von A. L. Marsh verwiesen.

¹ Hansen: Zweistofflegierungen, S. 541. Berlin 1936.

Systematische Versuche über die Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Nickel durch Zusatz von Chrom machte insbesondere Y. Matsunaga¹. Die Legierungen wurden aus Elektrolytnickel und reinem Thermit-Chrom mit 98,8% Cr, 0,4% Fe, 0,3% Al, 0,25% Si und 0,04% C hergestellt. Die Gewichtszunahme durch Oxydation wurde an Drähten bestimmt, bei Gehalten von mehr als 40% Cr an Platten oder stabförmigen Proben, indem die

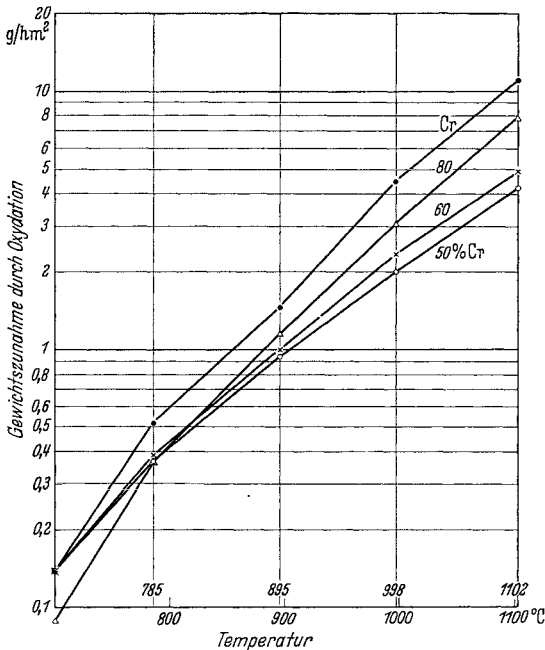


Abb. 81. Verzunderung von Chrom und Chrom-Nickel-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. (Nach Matsunaga.)

nimmt bei allen Temperaturen die Gewichtszunahme zunächst sehr stark ab, um bei Gehalten von 30 bis 50% Cr fast gleich zu werden. Weitere Zusätze von Chrom erhöhen dann sogar die Oxydationsgeschwindigkeit wieder, und das reine Chrom zeigt eine wesentlich stärkere Oxydationsgeschwindigkeit als z. B. eine Legierung von 70% Ni mit 30% Cr, jedenfalls bei den höheren Temperaturen. In Abb. 82 ist die Oxydationsgeschwindigkeit als Gewichtszunahme in g/h m² dargestellt in Gegenüberstellung mit dem Zustandsschaubild. Wenn man die Lage der Löslichkeitsgrenze des α - und β -Mischkristalls auf der Kurve des Zustandsschaubildes für die betreffenden Temperaturen herunterlotet, erkennt man sehr schön, daß für den nickelreichen Mischkristall so lange eine Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit durch Chrom eintritt, als der Mischkristall bei den

möglichen Proben, indem die Zunahme des Gewichts bei der betreffenden Versuchstemperatur unmittelbar mit der Thermowaage bestimmt wurde. Bezüglich der Thermowaage sei auf Kap. III, S. 43 verwiesen. Abb. 80 und 81 geben die Gewichtszunahme in g/h m² wieder, die umgerechnet wurde aus den ursprünglichen Angaben von Matsunaga für Nickel, für Chrom und für Legierungen von 10 bis 80% Cr, Rest Nickel, bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, daß in der logarithmischen Darstellungsweise eine fast lineare Abhängigkeit der Gewichtszunahme von der Temperatur vorliegt. Mit steigendem Chromgehalt

¹ Matsunaga, Y.: Japan Nickel Review 1, 347/363 (1933).

betreffenden Temperaturen noch weiteres Chrom zu lösen vermag. Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten und werden die Legierungen heterogen, so tritt bei hohen Temperaturen sofort eine Zunahme der Oxydation ein. Für das Gebiet des β -Mischkristalls, der wegen seiner schlechten Bearbeitbarkeit technisch kein Interesse beansprucht, gilt diese Regel nicht. Die Kurve für die Gewichtszunahme überschreitet die Löslichkeitsgrenze hier ohne Auftreten eines Knickes.

Technische Chrom-Nickel-Legierungen enthalten immer noch gewisse Mengen Mangan und Silizium und zuweilen auch weitere Zusätze an Molybdän und Aluminium. Dadurch wird das Gebiet des α -Mischkristalls beschränkt, und die Löslichkeitslinie D bis F zu geringeren Chromgehalten verschoben. Aus dieser Tatsache ergibt sich daher, daß ein Zusatz von mehr als etwa 25% Cr zu Nickel keine weitere Verbesserung der Hitzebeständigkeit bringt. Die Praxis hat diese Tatsache oft bestätigt.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit dem deutschen Normverfahren der Hitzebeständigkeitsbestimmung. Abb. 82 zeigt die Ergebnisse von Hitzebeständigkeitsversuchen an Wendeln von 0,4 mm Draht mit verschiedenen Chromgehalten. Der anfängliche Abfall bei kleinen Chromgehalten ist mehr oder weniger reproduzierbar. Offenbar wird zunächst die Ausbildung des reinen NiO gestört ohne daß dafür eine ausreichende Menge Chrom zur Bildung einer Cr_2O_3 -Schutzschicht vorhanden ist. Auch diese Versuche machen wahrscheinlich, daß oberhalb 20 bis 25% Cr

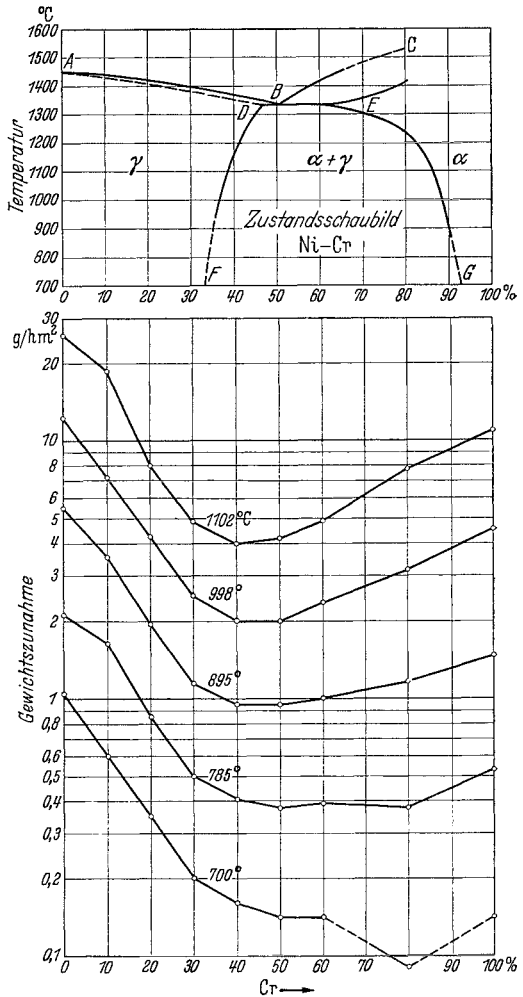


Abb. 82. Zusammenhang zwischen Verzunderung und Zustandsschaubild der Chrom-Nickel-Legierungen. (Nach Versuchen von Matsunaga.)

eine Verbesserung der Legierung nicht mehr zu erwarten ist (s. W. Hessenbruch und W. Rohn¹).

Ein Zusatz von Kohlenstoff führt zur Bildung von Chromkarbiden mit der Wirkung, daß das α -Mischkristallgebiet scheinbar verbreitert

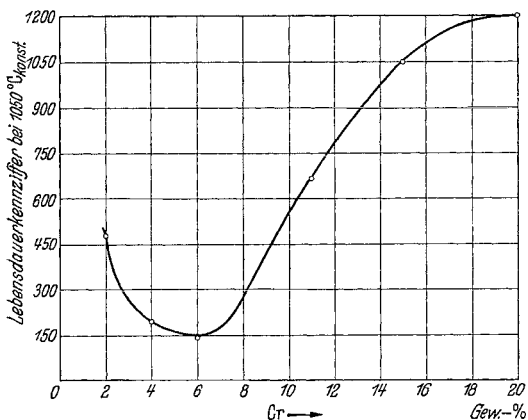


Abb. 83. Lebensdauer von Cr-Ni-Legierungen mit verschiedenem Cr-Gehalt bei 1050° C.

wird, das heißt, man kann mehr Chrom in die Legierung geben, bevor die Löslichkeitslinie überschritten wird. Die hinzutretende Chrommenge wird zur Bildung des Karbids verbraucht. Erhöht man den Chromgehalt nicht, so tritt in dem Mischkristall eine der Chromkarbidbildung entsprechende Verarmung an Chrom auf. Infolge dieser Verarmung, vielleicht auch infolge der Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms durch den Kohlenstoff oder durch Reaktion des Oxyds und des Karbids an der Oberfläche, wird die Zunderbeständigkeit der Legierung durch steigenden Kohlenstoffgehalt vermindert. Abb. 84 läßt trotz starker Streuung der Einzelergebnisse diesen Einfluß erkennen.

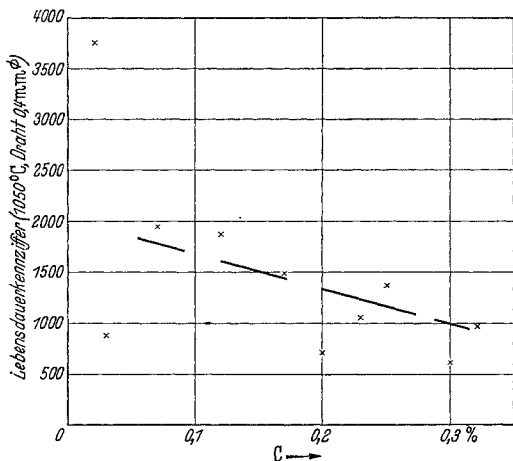


Abb. 84. Einfluß des C-Gehaltes auf die Lebensdauerkennziffer von eisenfreien Cr-Ni-Legierungen (80 Ni, 20 Cr).

Beimengungen und wird dort noch im einzelnen besprochen.

Ein Zusatz von Silizium steigert die Hitzebeständigkeit der Nickel-Chrom-Legierungen genau wie bei den Eisen-Chrom-Legierungen. Ein

¹ Hessenbruch, W. u. W. Rohn: „Die Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 247/289.

Zusatz von 1% Si verdoppelt die Lebensdauer solcher Drähte (s. auch S. 79). M. Horioka¹ hat unter anderem den Einfluß von Silizium auf die Lebensdauer von Chrom-Nickel-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt. Leider ist die übrige Zusammensetzung der Legierungen aus der Veröffentlichung nicht ganz sicher zu erkennen. Abb. 85 gibt einen Auszug seiner Versuchsergebnisse, welcher zeigt, daß bei Überschreitung des Siliziumgehaltes von etwa 2 bis 2,5% wieder eine Verminderung der Lebensdauer eintrat. Diese Erscheinung könnte ihre Erklärung darin finden, daß durch die Bildung von nennenswerten Mengen SiO_2 in der Oxydhaut der Schmelzpunkt, und damit die Beständigkeit der schützenden Oxydhaut, vermindert wird. Man muß dabei bedenken, daß der Gehalt an SiO_2 in der Oxydschicht sehr viel größer sein wird, als dem Gehalt der Legierung an Silizium entspricht, da die Verteilung des Sauerstoffs in der Oxydhaut gemäß der chemischen Affinität der vorhandenen Metalle eintritt, und daher der Gehalt an SiO_2 relativ größer sein wird, als der an Cr_2O_3 , bzw. NiO im Vergleich mit der Zusammensetzung der Legierung selbst.

Auch Aluminium verbessert die Hitzebeständigkeit der Cr-Ni-Legierungen. Die mechanische Verarbeitbarkeit wird jedoch durch Zusatz von mehr als 1% Aluminium wesentlich verschlechtert, so daß man höchstens bei Gußlegierungen von größeren Aluminiumgehalten über 1% Al Gebrauch macht. Bezüglich der verbesserten Wirkung von Aluminiumgehalten unter 1% sei auf S. 110/111 verwiesen.

Neben Al und Si hat man Mo und W verschiedentlich zu Legierungen des Nickels und Chroms zugesetzt, um die Hitzebeständigkeit zu verbessern. C. J. Smithells, S. V. Williams und J. W. Avery² haben

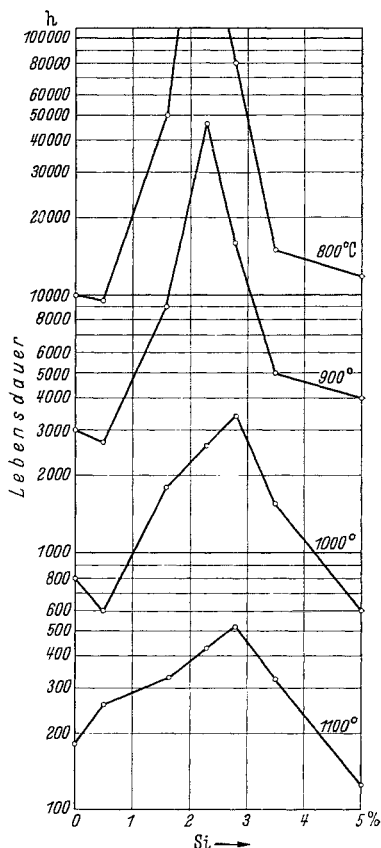


Abb. 85. Einfluß des Si-Gehaltes von Cr-Ni-Legierungen auf die Lebensdauer. (Nach Horioka.)

¹ Horioka, M.: Jap. Nickel Review 1, 292/310 (1933).

² Smithells, C. J., S. V. Williams u. J. W. Avery: J. Inst. Met. 40, 269 (1929).

Versuchsergebnisse an Legierungen mit 10% und 20% Cr mitgeteilt, denen weitere Zusätze von W und Mo gemacht worden waren. Man sieht (Abb. 86), daß bei 10% Cr die Hitzebeständigkeit durchweg schlecht ist und durch Zusatz von 5 bis 20% Mo oder W noch weiter vermindert wird. Bei 20% Cr kann der anfänglich ebenfalls verschlechternde Einfluß

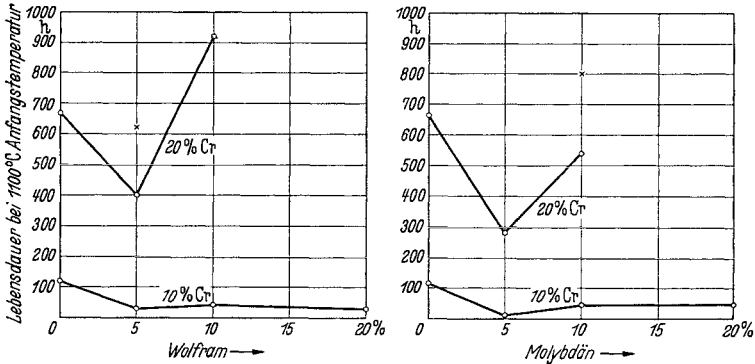


Abb. 86. Einfluß des W- und Mo-Gehaltes auf die Lebensdauer von eisenfreiem Chrom-Nickel. (Nach Smithells.)

offenbar durch höheren W- oder Mo-Gehalt wieder ausgeglichen werden. Die Wirkung von Mo- und W-Zusätzen wurde auch mit Hilfe der Widerstands-Lebensdauer-Prüfung bestimmt. Abb. 87 gibt Kurven über die

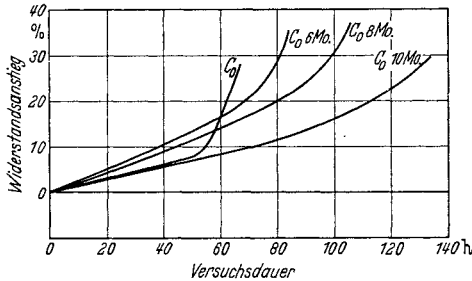


Abb. 87. Zeitliche Änderung des Warmwiderstandes von eisenfreien Cr-Ni-Legierungen mit verschiedenem Mo-Gehalt bei 1050° C.

Zusammensetzung der Legierungen.

Bezeichnung	Ni	Cr	Mo	Mn	Si
Co	77,5	20	—	2	0,5
Co 6 Mo	71,5	20	6	2	0,5
Co 8 Mo	69,5	20	8	2	0,5
Co 10 Mo	67,5	20	10	2	0,5

Veränderung des Heißwiderstandes mit der Zeit wieder. Durch einen Zusatz von 6 oder 8% Mo steigt der Warmwiderstand schneller, das Auftreten heißer Stellen ist allerdings nicht mehr so ausgeprägt. Bei 10% Mo ist auch der anfängliche Widerstandsanstieg derselbe wie bei der Mo-freien Legierung, die Lebensdauer aber größer. Ein Zusatz von Wolfram oder Molybdän dürfte im allgemeinen für die Steigerung der Zunderbeständigkeit keinen Vorteil bieten, der im Verhältnis steht zu der wesentlichen Steigerung der Härte solcher Legierungen und damit der Erschwerung der Verarbeitbarkeit. Für die Warmfestigkeit sind Zusätze von W und Mo dagegen sehr vorteilhaft.

c) Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen.

Ebenso wichtig wie das System Nickel-Chrom ist für die hitzebeständigen Legierungen das ternäre System Eisen-Nickel-Chrom. Das System ist mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen,

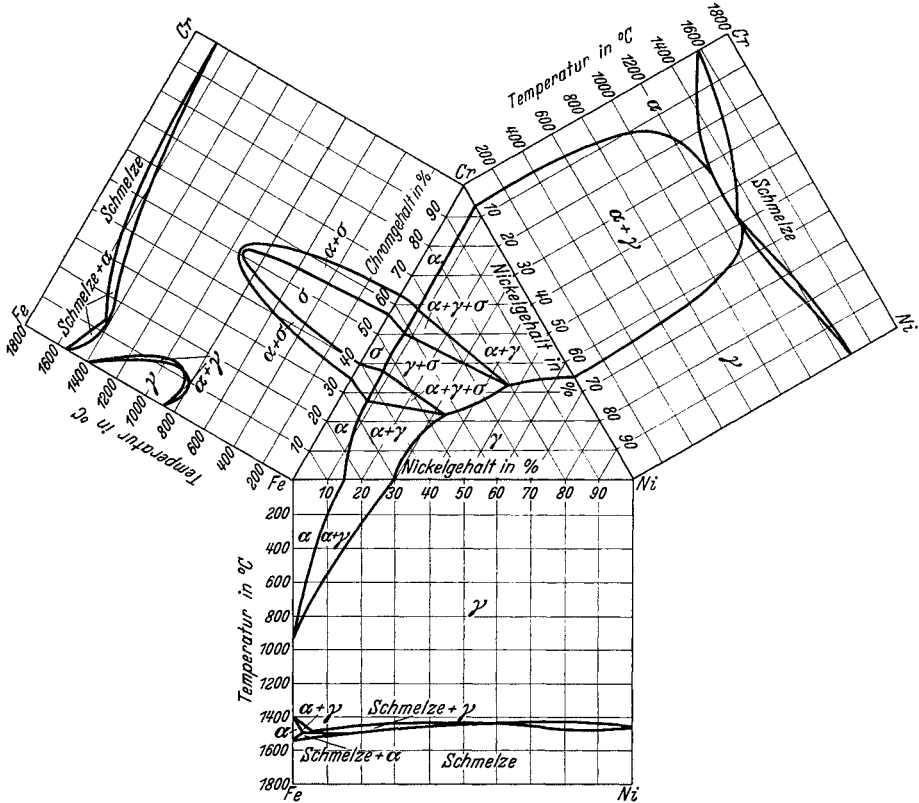


Abb. 88. Zustandsschaubild Nickel-Chrom-Eisen. (Nach Aborn u. Bain u. a.)

und es sei hier auf die einschlägigen Arbeiten verwiesen (E. C. Bain und W. E. Griffiths¹, M. Tasaki², R. H. Aborn und E. C. Bain³, M. A. Grossmann⁴, W. A. Dean⁵, F. Wever und W. Jellinghaus⁶,

¹ Bain, E. C. u. W. E. Griffiths: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 75, 166 (1927).

² Tasaki, M.: World Eng. Congr., Tokyo, 36, Paper No 614, S. 231 (1929).

³ Aborn, R. H. u. E. C. Bain: Trans. Amer. Soc. Steel, Treat. 18, 837 (1930).

⁴ Grossmann, M. A.: New. Intern. Assn. Testing Mats. Gruppe A 1930, 97.

⁵ Dean, W. A.: Rensselaer Polytechnic Inst., Eng. Sci. 26, 31 (1930).

⁶ Wever, F. u. W. Jellinghaus: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 13, 93 (1931).

E. C. Bain¹, und V. N. Krivobok²), P. Schafmeister und R. Ergang³.

Die Ergebnisse der einzelnen Verfasser weichen zum Teil beträchtlich voneinander ab. Der Grund hierfür ist die Tatsache, daß die Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen eine außerordentliche Trägheit in der Einstellung des Gefügleichgewichtes zeigen. Abb. 88 gibt eine Zusammenstellung des ternären Eisen-Nickel-Chrom-Systems wieder, welche sich an die Darstellung von E. C. Bain und R. H. Aborn anlehnt, aber einige neuere Versuchsergebnisse³ damit in Einklang zu bringen sucht. Ähnlich

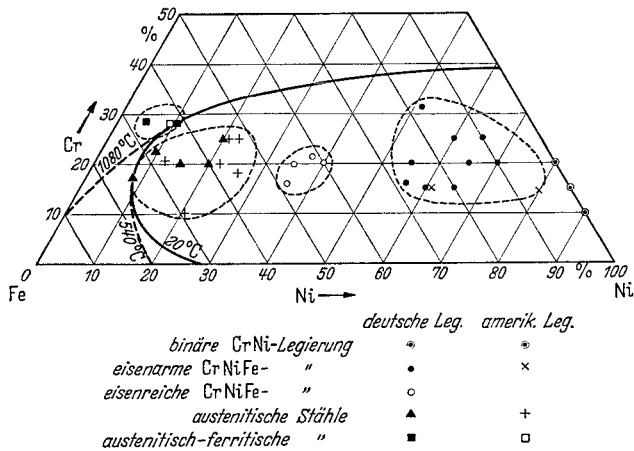


Abb. 88 a. Zustandsschaubild Nickel-Chrom-Eisen mit den handelsüblichen Legierungen.

wie bei den eisenfreien Chrom-Nickel-Legierungen kann man die Dreistofflegierungen des Ni, Cr und Fe in drei große Gruppen einteilen. Die γ -Mischkristalle sind austenitisch, haben flächenzentriertes, kubisches Raumgitter und sind duktil und verformbar. Die α -Mischkristalle sind ferritisch, kubisch raumzentriert, wesentlich spröder als die nickelreichen Legierungen. Zwischen beiden Gebieten erstreckt sich eine Mischungslücke $\alpha + \gamma$, ein Gebiet inhomogener Legierungen, die technisch unbrauchbar sind, weil sie Umwandlungen erleiden und infolge ihres heterogenen Gefügebau besonders spröde sind. Im Gebiet der α -Mischkristalle und auch im Gebiet der Mischungslücke tritt bei Gehalten von 25 bis 60% Chrom die spröde σ -Verbindung auf, die der Verbindung Fe-Cr im Zweistoffsystem entspricht. Im γ -Mischkristallgebiet tritt die spröde Verbindung nicht mehr auf, ein weiterer Grund, warum in diesem Gebiet die technisch wichtigsten Legierungen liegen.

¹ Bain, E. C.: J. Soc. chem. Ind. 51, 662 (1932).

² Krivobok, V. N.: The Book of Stainless Steels 2. Aufl., Kap. 3, S. 19. 1935.

³ Schafmeister, P. u. R. Ergang: Arch. Eisenhüttenw. 12, 459—464 (1938/39).

Die Grenzen zwischen den verschiedenen Zustandsfeldern sind von der Temperatur abhängig, so daß es vorkommen kann, daß eine Legierung bei hoher Temperatur im γ -Feld, bei Zimmertemperatur im $\alpha + \gamma$ -Feld liegt. Dies gilt besonders für die Fe-Ecke des Dreistoffsystems, in der die nichtrostenden Stähle und die niedriglegierten hitzebeständigen

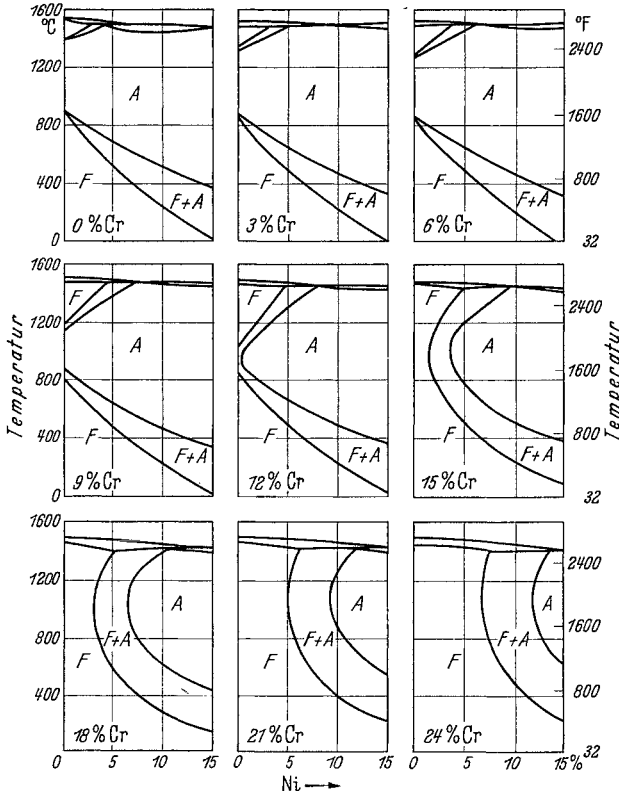


Abb. 89. Einfluß steigenden Cr-Gehaltes auf das System Fe-Ni. (Nach Bain u. Aborn.)

Legierungen liegen. Abb. 88a gibt den wichtigsten Teil des Dreistoffschaubildes, vergrößert wieder und zeigt gleichzeitig die wichtigsten Legierungsgruppen an. Sie sind mit gestrichelten Linien umgeben und in das Dreistoffsystem eingetragen. Ein Vergleich der Abb. 88a mit der auf Grund neuerer Arbeiten gezeichneten Abb. 88 zeigt, daß die ausgezogene Grenzlinie des stabilen Austenitgebietes bei der Abb. 88a zu weit in die Eisenecke des Schaubildes hereinreicht. Die Gruppe der austenitischen Stähle ist daher nur im „vergüteten“ Anlieferungszustand (d. h. von 1100° C abgeschreckt) als stabil austenitisch anzusehen. Nach längerem Gebrauch bei Temperaturen von 400 bis 800° C werden diese Legierungen zweiphasig und spröde.

Die Verteilung der einzelnen Gefügebestandteile bei Zimmertemperatur bzw. bei höheren Temperaturen kann man durch Schnitte parallel zu einer Seite des Dreieckdiagramms räumlich gut veranschaulichen. Die Abb. 89 zeigt die Veränderung des Eisen-Nickel-Zustandsdiagramms durch Zusatz von Chrom (E. C. Bain und R. H. Aborn¹). Man erkennt an dieser Darstellung sehr schön, wie Chrom den Beständigkeitsbereich des Austenits verringert und den Beständigkeitsbereich der ferritischen Phase sowohl von dem α -Eisen wie von dem bei hoher Temperatur beständigen δ -Eisen her vergrößert. Bei 15% Cr ist dann bereits bei niedrigen Nickelgehalten die Legierung vom Schmelzpunkt bis zu Zimmertemperatur beständig ferritisch.

Da für hitzebeständige Legierungen der Schmelzpunkt auch eine wesentliche Rolle spielt, sei in der nächsten Abbildung das Ergebnis von Untersuchungen wiedergegeben, die C. H. M. Jenkins und Mitarbeiter² in Nachprüfung der früheren Ergebnisse von Wever und Jellinghaus durchgeführt haben. Abb. 90 zeigt den Beginn der Erstarrung der verschiedenen Legierungen aus dem Schmelzfluß, also die Lage der sog. Liquiduskurve. Die Abb. 91 gibt dagegen die Temperatur der bedingten Erstarrung wieder, unterhalb der die ganze Legierung fest geworden ist. Diese Temperatur ist für die Beurteilung der Entfernung der Gebrauchstemperatur von dem Schmelzpunkt als maßgeblich zu betrachten, da bereits der Beginn des Schmelzens die Unbrauchbarkeit der Legierung bedingt. Andererseits ist das Temperaturintervall zwischen dem Beginn und dem Ende der Erstarrung in vielen Fällen ebenfalls von Bedeutung, weil davon die Möglichkeit auftretender Seigerungen und Entmischungen bedingt wird.

Ein Blick auf Abb. 90 mit den Temperaturen der beginnenden Erstarrung zeigt nun, daß die Schmelzpunkte der Legierungen von dem Schmelzpunkt des Eisens von 1528° und dem des Nickels mit 1451° durch Zusatz von Chrom abfallen, wobei insbesondere die Legierungen mit höheren Chromgehalten und geringen Eisengehalten z. B. 50% Cr, 10% Fe, 40% Ni Schmelzpunkte in der Gegend von 1300° aufweisen. Für die in der Praxis zur Anwendung kommenden Legierungsgruppen (s. S. 192 ff.) ergeben sich etwa folgende Temperaturen (s. Tabelle S. 91) der beginnenden Erstarrung beim Abkühlen bzw. des beginnenden Schmelzens beim Erhitzen.

In Wirklichkeit liegen die „Schmelztemperaturen“ der technischen Legierungen noch etwas tiefer, da diese Legierungen weitere Zusätze von Mn, Si oder anderen Desoxydationsmitteln enthalten.

Durch Zusatz von Kohlenstoff zu den Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen wird der Verlauf der Phasengrenzen noch weiter kompliziert. Kohlenstoff wirkt als starker Stabilisator für den Austenit, und wirkt insofern

¹ Bain, E. C. u. R. H. Aborn: Met. Handbook, S. 297/301 (1936).

² Jenkins, C. H. M., E. H. Bucknall, C. R. Austin u. G. A. Mellor: Iron Steel Inst. 141, 187/222 (1937).

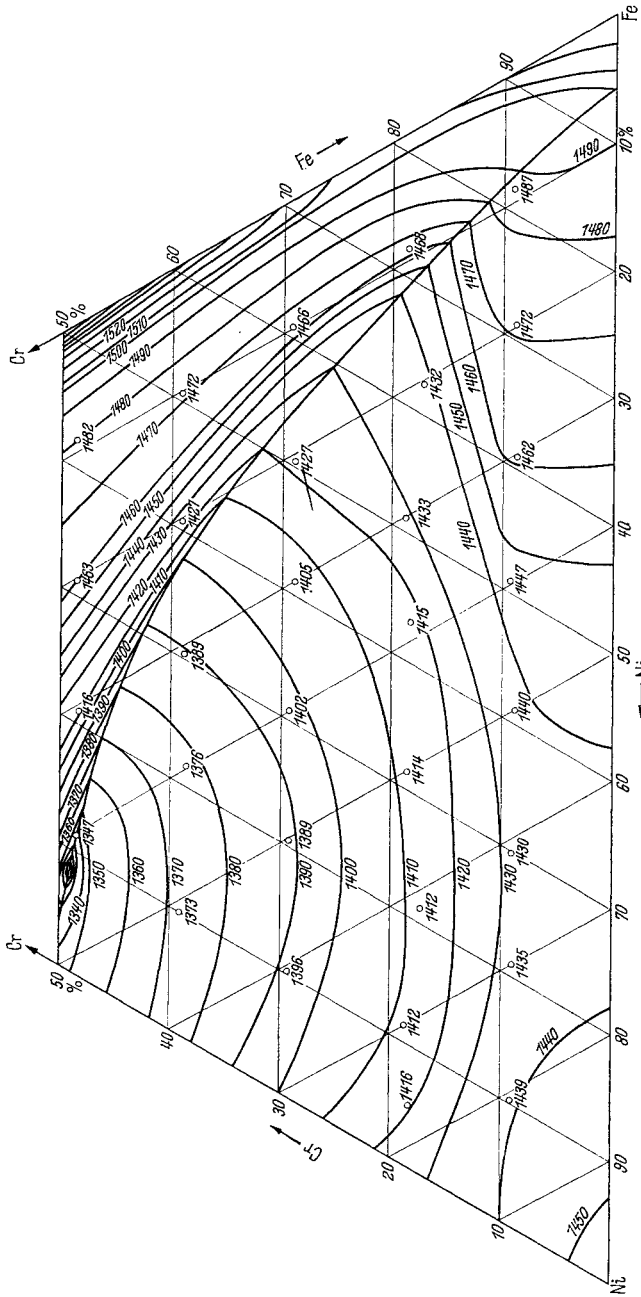


Abb. 90. Die Liquidusfläche im System Nickel-Chrom-Eisen. (Nach Jenkins u. Mitarbeiter.)

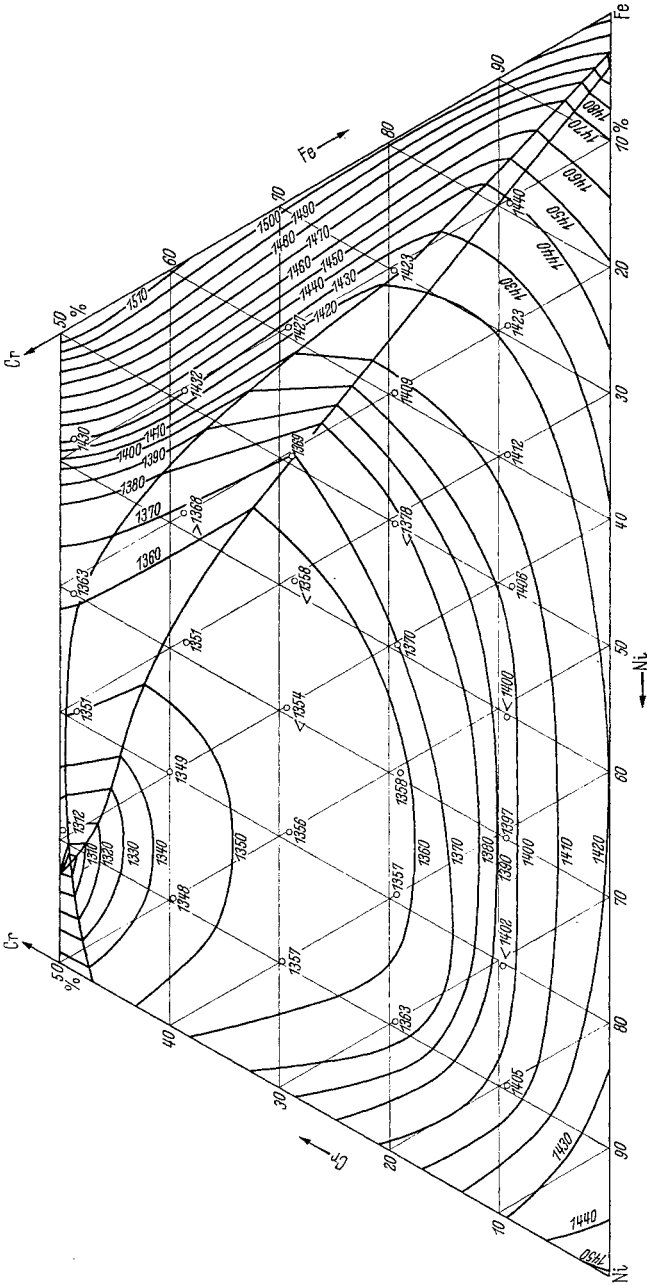


Abb. 91. Die Solidusfläche im System Nickel-Chrom-Eisen. (Nach Jenkins u. Mitarbeiter.)

Zusammensetzung	Erstarrungsbeginn	Schmelzbeginn
80 Ni 20 Cr	ungefähr 1425° C	ungefähr 1403° C
60 Ni 15 Cr 25 Fe	„ 1415° C	„ 1370° C
35 Ni 20 Cr 45 Fe	„ 1415° C	„ 1375° C
25 Ni 25 Cr 50 Fe	„ 1425° C	„ 1373° C
8 Ni 18 Cr 74 Fe	„ 1470° C	„ 1435° C
— Ni 30 Cr 70 Fe	„ 1515° C	„ 1505° C
— Ni 18 Cr 82 Fe	„ 1505° C	„ 1502° C
— Ni 6 Cr 94 Fe	„ 1523° C	„ 1510° C

dem Zusatz des Chroms entgegen. Über den Aufbau des Zustandsdiagramms der kohlenstoffhaltigen Legierungen sei auf die Arbeiten von Krivobok und Grossmann, E. C. Bain und Tofaute, Küttner und Büttinghaus verwiesen¹.

Da Mangan ähnlich wie Nickel die flächenzentrierte Strukturform des Eisens stabilisiert, kann man durch Zusatz von Chrom und Mangan austenitische rostbeständige Legierungen herstellen (M. Schmidt und H. Legat²). Die Stähle sind bis zu Temperaturen von 800° auch verhältnismäßig gut verzunderungsfest. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Verzunderung stark zuzunehmen. Die Stähle enthalten etwa 18 bis 20% Cr und 8 bis 10% Mn oder 8 bis 15% Cr und 18 bis 20% Mn und manchmal noch 1% Ni. Sie sind gegen schwefelhaltige Atmosphären etwas beständiger als Cr-Ni-Legierungen, allerdings auch nur unter 800° C.

d) Aluminium-Eisen-Legierungen.

Aluminium bildet mit Eisen in einem weiten Bereich Mischkristalle, wie die Abb. 92 zeigt (M. Hansen³). Die Beständigkeit des flächenzentrierten γ -Eisens wird durch das raumzentrierte, kubisch kristallisierende Aluminium sehr stark vermindert, so daß Legierungen mit mehr als 1% Aluminium bereits keine α -, γ -Umwandlung mehr zeigen.

Das Mischkristallgebiet erstreckt sich bis zu Aluminiumgehalten von mehr als 30%. Man kann es jedoch praktisch nicht ausnutzen, weil Aluminium die Korngröße des Eisens sehr stark vergrößert. Außerdem wird der allgemein bei niedrigen Temperaturen z. B. unter 0° C eintretende Steilabfall der Kerbzähigkeitskurve durch Aluminium zu höheren Temperaturen (Raumtemperatur bis zu 100° C) verschoben, so daß erst wieder eine Zähigkeit dieser Legierungen bei Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf etwa 200 bis 400° eintritt. Oberhalb 10% Aluminium zeigen die Legierungen eine Überstruktur (Al Fe_3), die sich auf den Widerstandskurven bemerkbar macht (Arbeiten von C. Sykes).

¹ Krivobok, V. N. u. M. A. Großmann: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 18, 70/114 (1930). — Bain, E. C. Year Book: Am. Iron Steel Inst. 1930, 271/308. — Tofaute, W., C. Hüttner u. A. Büttinghaus: Arch. Eisenhüttenw. 9, 607/617 (1935/36).

² Schmidt, M. u. H. Legat: Arch. Eisenhüttenw. 10, 297/306 (1936/37).

³ Hansen, M.: Zweistofflegierungen, S. 111. Berlin 1936.

Die Hitzebeständigkeit von Eisen an Luft wird durch den Zusatz von Aluminium ganz bedeutend verbessert. Abb. 93 gibt nach N. A. Ziegler¹ die Versuchsergebnisse an Legierungen mit 0,02 bis 0,05% C wieder,

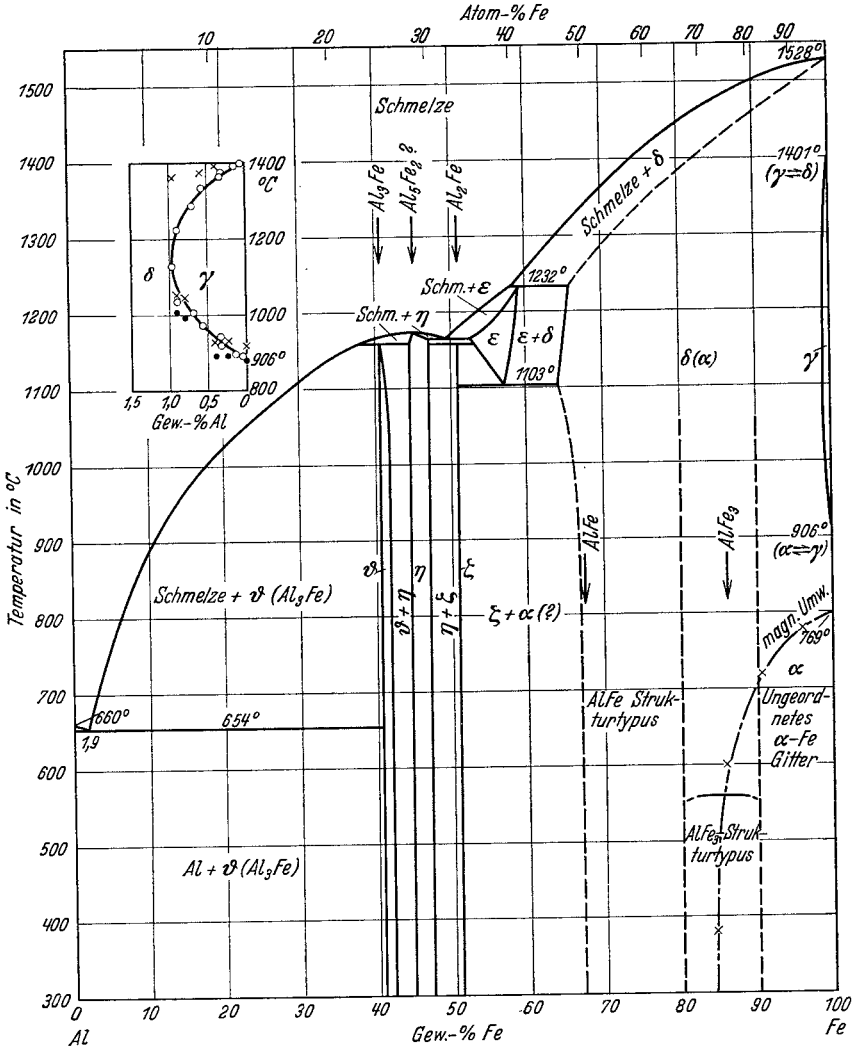


Abb. 92. Zustandsdiagramm Aluminium-Eisen.

ausgedrückt in Hundertteilen des Gewichtes der Ausgangsproben. Während Zusätze von 1 bis 2% Al bei Temperaturen oberhalb 1000° immer noch merkliche Zunderverluste ergeben, sind Proben mit 5 und

¹ Ziegler, N. A.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 100, 267/271 (1932).

mehr Hundertteilen Aluminium selbst bei hohen Temperaturen ziemlich zunderbeständig. Eine Legierung mit etwa 8% Al hat nahezu dieselbe Hitzebeständigkeit wie eine Chrom-Nickel-Legierung aus 80 Ni 20 Cr, die zum Vergleich mitgeprüft wurde. A. Portevin, E. Prétet und N. Jolivet¹ bestimmten die Sauerstoffaufnahme durch Oxydation von Al-Legierungen steigenden Al-Gehaltes und fanden dabei die in Abb. 94 dargestellten Werte. Die Kurve entspricht den bei 900° vorgenommenen Versuchen mit einer Dauer von 7¹/₂ Stunden. Die Gewichtszunahme

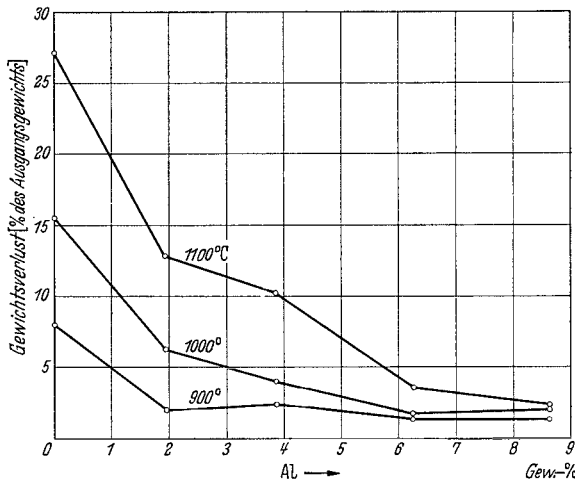


Abb. 93. Einfluß des Al-Gehaltes auf den Zunderverlust von Eisen. (Nach Ziegler.)

durch Oxydation bzw. die Verminderung der abgemessenen Sauerstoffmenge in Kubikzentimeter ergibt eine ähnliche Kurve wie bei Ziegler. Bis zu etwa 7% Al ist noch eine merkliche Verbesserung der Zunderbeständigkeit zu beobachten, dann ist der Einfluß weiterer Al-Zusätze geringer. Ähnliche Beobachtungen machte A. Haussmann².

Da die gute Hitzebeständigkeit der Aluminium-Eisen-Legierungen schon seit vielen Jahrzehnten erkannt war, ist es zunächst erstaunlich, daß diese Legierungen so wenig praktische Anwendung gefunden haben. Der Grund hierfür ist die schwierige Verarbeitbarkeit und die außerordentliche Empfindlichkeit der Eisen-Aluminium-Legierungen gegen die Verletzung der gebildeten Oxydhaut, sowie die Neigung zur Bildung von Aluminiumnitrid (s. S. 139 ff.), so daß ihre praktische Bedeutung hierdurch sehr stark vermindert wird.

In diesem Zusammenhang sei auf Abb. 40, S. 39 verwiesen.

¹ Portevin, A., E. Prétet u. H. Jolivet: Rev. Mét. **31**, 223 (1934).

² Haussmann, A.: Stahl u. Eisen **51**, 65/67 (1931).

Die mechanischen Eigenschaften können ganz wesentlich verbessert werden durch Zusatz von Chrom. Ein Gehalt von 3% Cr verfeinert das Korn und erleichtert die Verarbeitung, so daß z. B. aus einer Legierung mit 11% Al und 3% Cr, Rest Fe, Drähte bis zu Querschnitten von 1 mm und dünner hergestellt werden können, die bis zu Temperaturen von 800° C bei Beachtung ihrer Eigenart vielseitig angewandt werden können.

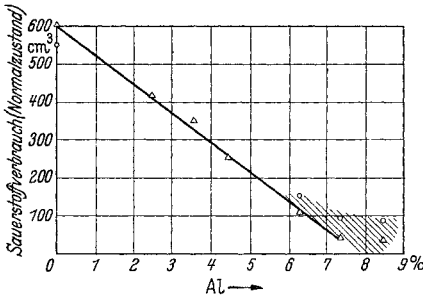


Abb. 94. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Oxydation von Fe-Al-Legierungen in Sauerstoff (Versuchszeit 7 1/2 Stunden nach Portevin, Prétet u. Jolivet).

Von der Verbesserung der Zunderbeständigkeit des Eisens durch Zusatz von Aluminium macht man in weitestem Umfang bei der Alitierung, d. h. dem oberflächlichen Eindiffundieren bei Glühtöpfen usw. Gebrauch. Dabei bleibt die Zähigkeit des Stückes durch das

darunterliegende reine Eisen erhalten. Allerdings verliert sich die Schutzwirkung nach einiger Zeit und namentlich oberhalb 750 bis 800° C, da das Aluminium nach innen und außen wegdiffundiert und an der Oberfläche oxydiert wird.

e) Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen.

Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen haben sich in den letzten Jahren neben den Chrom-Nickel-Legierungen als hitzebeständige Legierungen eingebürgert. Es empfiehlt sich daher auch hier zunächst einmal einen Blick auf das Zustandsschaubild zu werfen, um sich zu veranschaulichen, welches Gefüge die verschiedenen Legierungen zeigen, und welchen Einfluß Chrom und Aluminium auf die Umwandlungen des Eisens haben.

Chrom und Aluminium haben beide ein raumzentriertes, kubisches Gitter und wirken dadurch beide auf eine Stabilisierung der entsprechenden Kristallform des α -Eisens hin. Es entsteht also in diesem Dreistoffsystem ein geschlossener γ -Raum, ähnlich wie bei den Systemen Eisen-Aluminium-Silizium und Eisen-Chrom-Molybdän (F. Wever und A. Heinzl¹). Über den genauen Verlauf des geschlossenen γ -Raums bei Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen ist bisher nichts bekannt geworden. Nach eigenen Untersuchungen des Verfassers dürfte der in Abb. 95 wiedergegebene, auf die 0° C-Ebene projizierte Verlauf im Gebiet der äußersten Ausdehnung des γ -Raums zutreffen.

¹ Wever, F. u. A. Heinzl: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 13, 193/197 (1931).

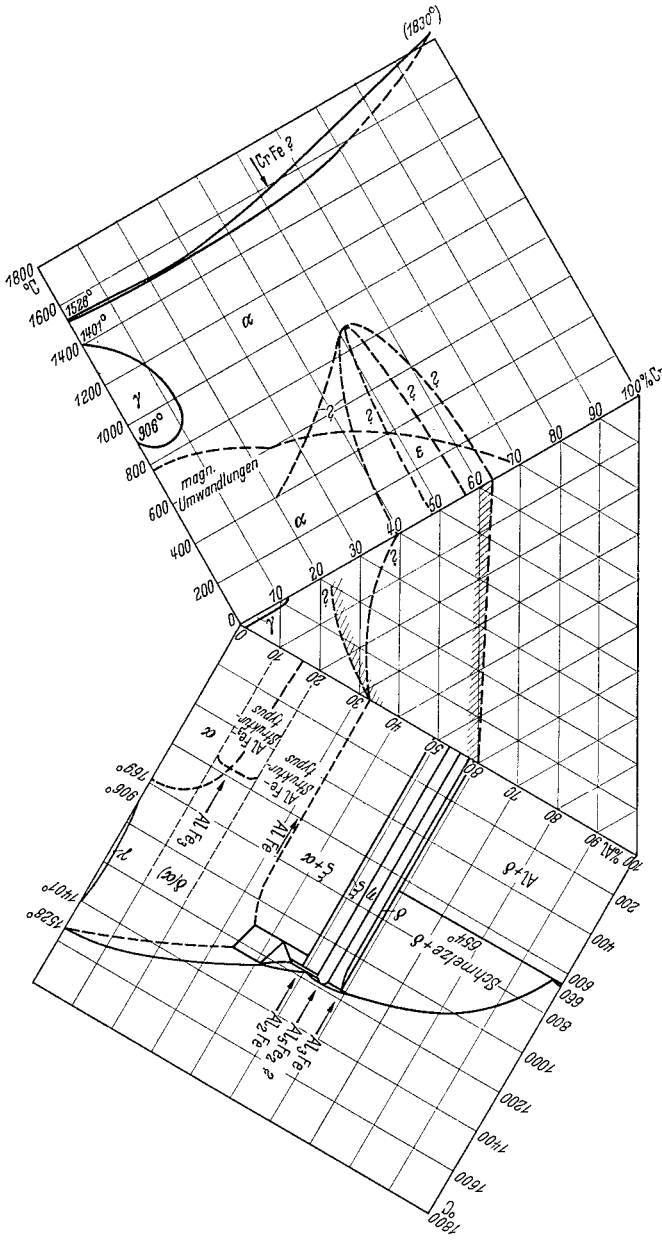


Abb. 95. Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Aluminium (schematisch).

Die zwischen etwa 10 und 20% Al in den binären Eisen-Aluminium-Legierungen auftretende Überstruktur vom Al-Fe₃-Typus wird Hessenbruch, Zunderfeste Legierungen. 7

wahrscheinlich durch Zusatz von Chrom zu niedrigeren Aluminiumgehalten verschoben. Der genaue Verlauf ist unbekannt.

Besonderes Interesse verdient die Ausweitung, bzw. Veränderung des Gebietes der spröden Verbindung FeCr durch Zusatz von Aluminium, und der Übergang in die ebenfalls spröden Verbindungen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und Al_3Fe . Die mutmaßliche Lage dieses nicht näher bekannten Gebietes ist schraffiert angegeben, jedenfalls zeigen Legierungen aus diesem

Gebiet nach längerem Glühen spröde, intermetallische Verbindungen, deren Charakter erst noch im einzelnen genau festgelegt werden muß.

Theoretisch wie praktisch beschränkt sich also der Rahmen der Chrom-Aluminium - Eisen - Legierungen für hitzebeständige Zwecke auf das Gebiet von 15 bis zu etwa 30% Cr und etwa 5 bis 10% Al, wobei mit steigendem Chromgehalt der noch homogenen, rein ferritischen Legierungen sinkt.

Es liegt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem System Fe-Cr-Si vor (Abb. 98, 99). Auch bei diesem

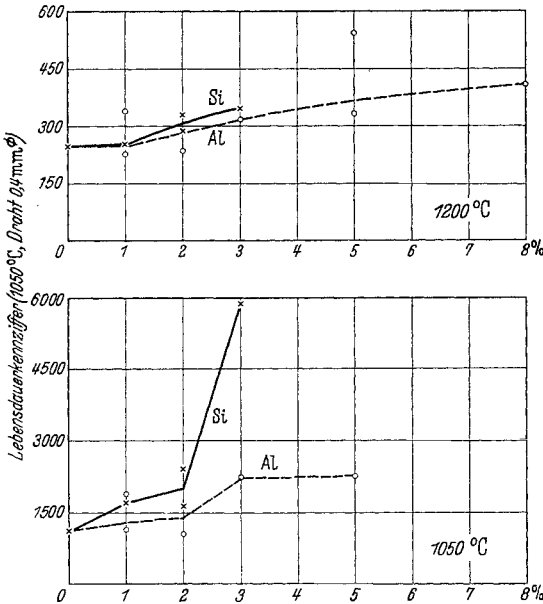


Abb. 96. Einfluß von Aluminium und Silizium auf die Hitzebeständigkeit von 30%igem Chrom-Eisen.

System ist in der Eisenecke ein Gebiet homogener Mischkristalle vorhanden, die sich für hitzebeständige Zwecke eignen, während das übrige System infolge der zahlreichen, meist spröden Verbindungen praktisch unbrauchbar ist.

Die Hitzebeständigkeit von Cr-Fe-Legierungen wurde durch Zusatz von Aluminium wesentlich verbessert. Die Zahlentafel 9 zeigt den Einfluß deutlich, dabei fällt auf, daß oberhalb 5% Al die Werte wieder fallen. Das rührt vielleicht daher, daß Legierungen oberhalb 5% Al schwierig zu verarbeiten sind und dabei Risse bekommen.

Die Zahlentafel zeigt außerdem den Einfluß des Chromgehaltes. Bei 25 bis 30% Cr scheint ein Maximum der Zunderbeständigkeit zu liegen. Legierungen mit 50% Cr und mehr sind nicht mehr zu verarbeiten.

Auf der Grundlage 20 bis 30% Cr und 3 bis 8% Al sind die technisch zur Anwendung kommenden Legierungen aufgebaut, deren physikalische

Zahlentafel 9.

Nr.	Zusammensetzung	Lebensdauer bei 1200° C in Stunden ¹	Bemerkungen
V/1576	30 Cr 1 Al Rest Fe	15,0	
V/1578	30 Cr 2 Al Rest Fe	15,5	
V/1580	30 Cr 3 Al Rest Fe	32,5	
V/1473	30 Cr 5 Al Rest Fe	35,0	
V/1474	30 Cr 8 Al Rest Fe	26,0	
V/1475	30 Cr 12 Al Rest Fe	—	Nicht mehr verarbeitbar
V/1470	20 Cr 5 Al Rest Fe	11,0	
V/1473	30 Cr 5 Al Rest Fe	35,0	
V/1476	40 Cr 5 Al Rest Fe	26,0	
V/1479	50 Cr 5 Al Rest Fe	—	Nicht mehr verarbeitbar
V/1481	60 Cr 5 Al Rest Fe	—	Nicht mehr verarbeitbar

¹ Nach der Normen-Methode.

Eigenschaften im Kapitel VII, I ausführlich behandelt werden. Abb. 96 zeigt den Einfluß von Al (und Si) auf die Hitzebeständigkeit von 30%igen Cr-Fe-Legierungen bei 1050 und 1200° C.

f) Silizium-Eisen-Legierungen.

Legierungen des Eisens mit Silizium werden im allgemeinen nicht als hitzebeständig bezeichnet, und dennoch ist die Wirkung des Siliziums ähnlich der des Aluminiums. Si-Fe-Legierungen sind oberhalb 1,7% ohne Phasenumwandlung, da oberhalb 1,7% Si kein Austenit mehr entsteht. Bis zu etwa 16% Si

bestehen feste Lösungen bei allen Temperaturen. Jedoch lassen sich Legierungen mit mehr als 5% Si nur noch sehr schwer kalt verarbeiten. A. Portevin, E. Prétet und H. Jolivet untersuchten Legierungen bis zu 5,3% Si. Aus ihren Werten ergibt sich für eine Versuchsdauer von 2 Stunden bei 1025° C die Kurve Si in Abb. 97. Die Kurve Al stellt die entsprechende Kurve für Aluminiumzusatz nach 2stündiger Prüfung bei 1000° C dar.

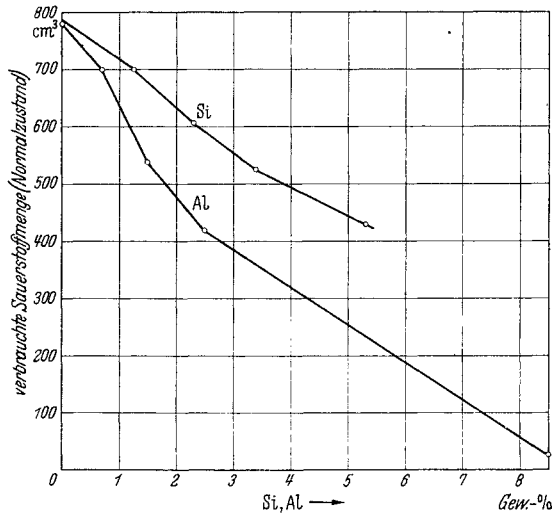


Abb. 97. Oxydationsgeschwindigkeit von Eisen-Aluminium- und Eisen-Silizium-Legierungen. (Nach Portevin, Prétet u. Jolivet.)

Trotz der etwas höheren Versuchstemperatur liegt die Kurve für Si nicht sehr viel höher als die für Aluminium. Bei der geringeren Affinität des Siliziums zum Sauerstoff wird es länger dauern, bis der FeO-Anteil der Oxydhaut durch Silizium zu SiO_2 reduziert ist. Dies ist hier besonders wichtig, weil FeO und SiO_2 sehr niedrig schmelzende Eutektika ergeben.

Wenn auch Silizium als alleiniges Legierungselement in hitzebeständigen Legierungen auf Fe- und Ni-Basis praktisch keine Verwendung gefunden hat, so ist Silizium doch ein wichtiger Bestandteil vieler hitzebeständiger Legierungen. Besonders wichtig sind die Chrom-Silizium-Eisen-Legierungen.

g) Chrom-Silizium-Eisen-Legierungen.

Chrom und Silizium bilden mehrere Verbindungen miteinander; Cr_3Si , Cr_3Si_2 , CrSi und CrSi_2 (B. Borén¹). Die drei letztgenannten Verbindungen sind isomorph mit den entsprechenden Verbindungen im System Eisen-Silizium: Fe_3Si_2 , FeSi und FeSi_2 . Bei den sehr nahe liegenden Atomgewichten von Fe und Cr liegen die Verbindungen des Chroms und des Eisens mit Silizium bei nahezu gleichen Siliziumgehalten. Abb. 98 zeigt das Dreistoffsystem FeCrSi nach A. G. H. Andersen und Eric R. Jette². Eine der Verbindung Cr_3Si entsprechende Verbindung zwischen Fe und Si gibt es nicht. Bei niedrigeren Chromgehalten ist dementsprechend ein Gebiet fester Lösungen von Eisen, Chrom und Silizium vorhanden, während bei hohen Chromgehalten die Verbindung Cr_3Si bzw. die Verbindung $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{Si}$ auftreten und die Legierungen spröde machen. Besonderes Interesse verdienen die Legierungen des Mischkristallgebietes, welches in Abb. 99 mit Angabe weiterer Einzelheiten dargestellt ist. Die feste Lösung erstreckt sich bei höheren Temperaturen zu höheren Chrom- und Siliziumgehalten als bei Zimmertemperatur. Im Gebiete der Legierungen mit 30 bis 35% Cr und 5 bis 15% Si sind die Legierungen bei hohen Temperaturen homogen, bei Temperaturen unter 600° heterogen. Solche Legierungen sind für Heizleiter oder andere Zwecke, für die hitzebeständige Legierungen benutzt werden, nur beschränkt brauchbar, weil sie im Gebrauch, insbesondere bei häufigem Anheizen und Abkühlen, spröde werden.

Das Gebiet der Cr-Si-Fe-Legierungen, die als hitzebeständige Legierungen Interesse haben, liegt also bei Gehalten von 12 bis 30% Cr und 5 bis 10% Si. Allerdings ist der Siliziumgehalt praktisch auf einige Prozent beschränkt, sofern die Legierungen walzbar sein sollen.

Den Einfluß steigender Siliziumzusätze auf die Hitzebeständigkeit von 30%igen Chrom-Eisen-Legierungen zeigt ebenfalls Abb. 96.

¹ Borén, B.: Arch. Kemie, Mineral. och Geol. 11 A, No 10 (1933).

² Andersen, A. G. H. u. Eric R. Jette: J. Amer. Soc. Met. 24, 375/419 (1936).

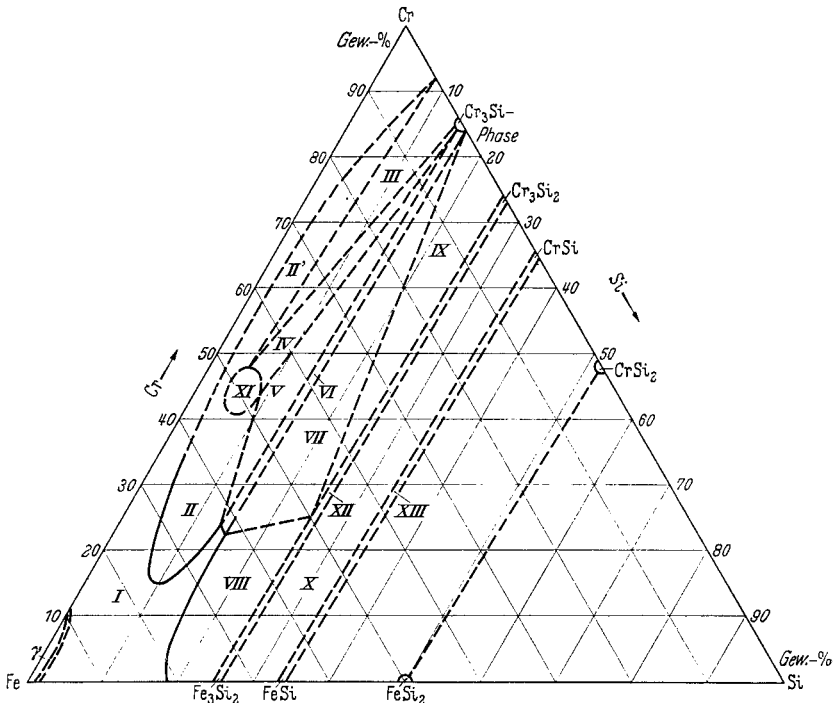


Abb. 98. Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Silizium. (Nach Andersen u. Jette.)

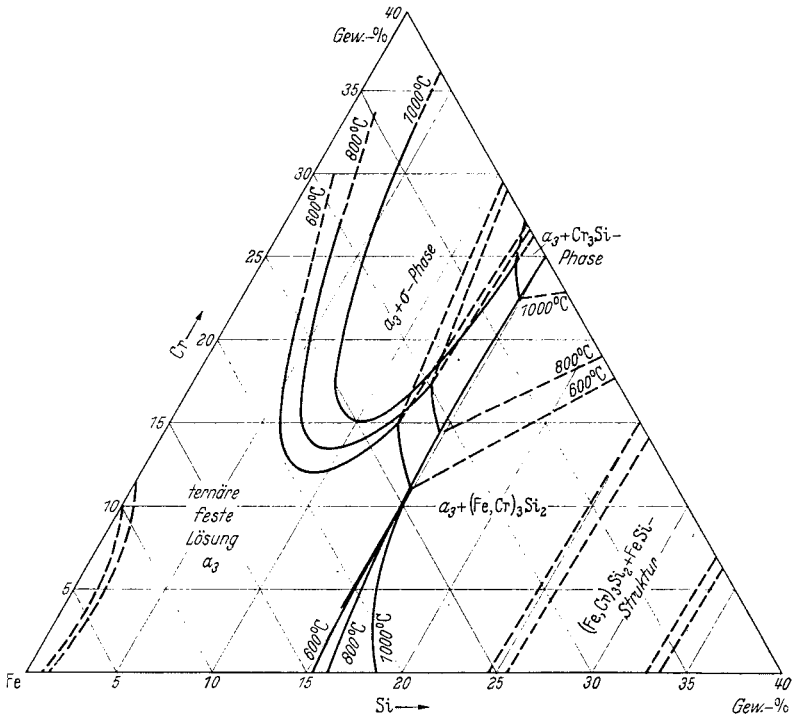


Abb. 99. Ausschnitt aus dem Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Silizium (Abb. 98).

h) Hitzebeständige Kupferlegierungen.

Außer den Legierungen des Eisens, Nickels und Chroms werden für mittlere Temperaturen manchmal Kupferlegierungen verwendet, die bei diesen Temperaturen noch eine ausreichende Beständigkeit gegen Oxydation haben müssen. Reines Kupfer oxydiert sehr leicht. Es bilden sich dabei zwei Oxyde je nach dem Teildruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre (Pilling und Bedworth u. a., s. S. 3). Bei niedrigen Sauerstoffdrucken bildet sich Cu_2O , bei höheren Drucken CuO . Dies gilt allerdings nur für die äußerste, mit der Atmosphäre in Berührung stehende Schicht. Normalerweise sind beide Oxyde vorhanden, und zwar eine dicke Schicht von Cu_2O überlagert von einer dünnen Schicht von CuO . Pilling und Bedworth haben ebenfalls die Oxydationsgeschwindigkeit von Cu-Ni-Legierungen bei höheren Temperaturen geprüft.

Die gebräuchlichsten Legierungen des Kupfers sind die Bronze und das Messing. Es lag daher nahe, ihre Oxydationsbeständigkeit zu untersuchen. J. S. Dunn¹ untersuchte die Oxydationsbeständigkeit von Tombak und Messing mit Gehalten von 5 bis 40% Zn im Temperaturgebiet etwa von 300 bis 600°. Er konnte zeigen, daß Zink eine schützende Oxydschicht auf den Cu-Zn-Legierungen bildet, solange der Zinkgehalt größer als etwa 25% war. Bei Legierungen mit 18, 14 bzw. 10% Zn war eine Schutzwirkung des Zinks kaum noch vorhanden. Bei den Legierungen mit mehr als 25% Zn bildet sich, um so schneller und vollständiger, je höher die Temperatur ist, in der Oxydschicht ein hoher Gehalt an Zinkoxyd aus, während bei den anderen Legierungen mit weniger als 25% Zn ein schwarzes überwiegend kupferoxydhaltiges Oxyd entsteht. Die Abhängigkeit der Oxydation von der Temperatur gehorcht der Exponential-Funktion: $K = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$, so daß die Oxydationskurven in einfach logarithmischem Maßstab gerade Linien darstellen (Abb. 100). Die Oxydationsgeschwindigkeit der Cu-Zn-Legierungen bei Temperaturen, von 300 bis 700° C liegt zwischen Eisen und Nickel. Als hitzebeständig sind diese Legierungen also nicht anzusprechen.

Untersuchungen weiterer Zusätze zeigten, daß insbesondere Aluminium und, in allerdings wesentlich geringerem Maße, Silizium die Oxydationsbeständigkeit von Messing beträchtlich steigern. Der Einfluß des Aluminiumgehaltes auf die Oxydation eines Messings mit 30% Zn ist bei einer Temperatur von etwa 500° so groß, daß bereits 0,25% Al die Oxydationsgeschwindigkeit um mehr als die Hälfte reduzieren.

Ein Zusatz von Beryllium verbessert die Hitzebeständigkeit von Kupfer und Kupferlegierungen noch stärker als ein Zusatz von Aluminium. Auf die gute Hitzebeständigkeit von Kupferberyllium haben G. Masing

¹ Dunn, J. S.: Proc. Roy. Soc., Lond. **111**, 210/219 (1926). — J. Inst. Met. **6**, 25/52 (1931).

und O. Dahl¹ zuerst hingewiesen. K. W. Fröhlich² untersuchte systematisch den Einfluß von Silber, Aluminium, Arsen, Bor, Beryllium, Kalzium, Cerium, Kobalt, Chrom, Eisen, Lithium, Magnesium, Mangan, Nickel, Phosphor, Antimon, Silizium, Titan, Zinn, Zink auf die Zundergeschwindigkeit von Kupfer, sowie einige Dreistofflegierungen auf der

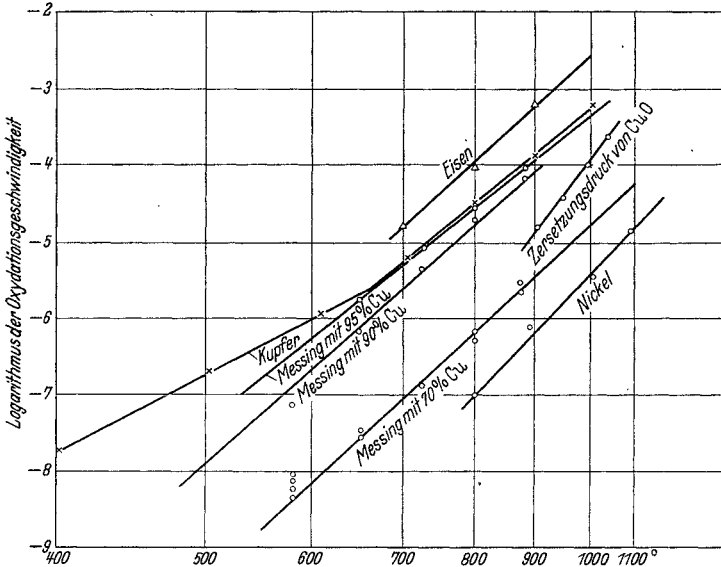


Abb. 100. Oxydationsgeschwindigkeit von Cu-Zn-Legierungen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. (Nach Dunn.)

Kupferbasis. Die untersuchten Zusätze lassen sich in verschiedene Gruppen einteilen. Aluminium, Beryllium- und Magnesiumzusätze rufen dichthaftende Schutzschichten hervor, die die Diffusion von Kupfer nach außen stark hemmen und infolgedessen einen beträchtlichen Schutz gegen Verzunderung bieten. In nicht ganz so starkem Maße ist dies auch bei Silizium der Fall. Zink und Zinn in Gehalten von über 20% Zn und über 8% Sn erzeugen ebenfalls Deckschichten, die die weitere Verzunderung unterbinden. Ohne merklichen Einfluß auf den Zunderverlauf sind kleinere Zusätze von Eisen, Nickel, Mangan, Kalzium, Chrom, Cer, Titan usw.

Bei der Zunderung der untersuchten Legierungen reichert sich das zugesetzte Element meistens an der Grenze zwischen Metall und Zunder an, und konnte im Schliff, bzw. durch Analyse nachgewiesen werden. Bei Elementen wie Kalzium, Chrom, Lithium, Mangan, Silizium und Titan entsteht eine scharf getrennte Zunderschicht, die hauptsächlich aus dem Oxyd

¹ Masing, G. u. O. Dahl: *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* 8, 120 (1929).

² Fröhlich, K. W.: *Z. Metallkde.* 28, 368/375 (1936).

dieser Elemente besteht, und deren Lage durch die Lage der ursprünglichen Oberfläche des Stückes gekennzeichnet ist. Diese Kupferlegierungen geben also sehr gute Beispiele dafür, daß bei dem Oxydationsvorgang das Kupfer durch die Oxydschicht nach außen diffundiert.

L. E. Price und G. J. Thomas¹ haben die Ergebnisse von K. W. Fröhlich über die Oxydation verschiedener Kupferlegierungen ausgewertet und auf Grund der Wagnerschen Theorie der Schutzschichtbildung wahrscheinlich gemacht, daß die Bewegung der Kupferkationen durch die Oxydschicht um so schwerer erfolgt, je kleiner der Radius der Kationen der Oxydschicht ist (s. folgende Zahlentafel). Andererseits scheint auch die elektrische Leitfähigkeit der Oxydschichten um so kleiner zu sein, je stärker die Schutzwirkung der betreffenden Elemente auf die Oxydation von Kupfer ist. Die Löslichkeit der Zusatzelemente in Kupfer spielt dabei allerdings auch eine Rolle. Hierauf wird es z. B. zurückgeführt, daß ein Zusatz von Titan, bei dem der Kationen-Radius auch nur 0,66 im Vergleich zum Kationen-Radius des Cu₂O mit 0,96 ist, keine nennenswerte Verbesserung der Hitzebeständigkeit hervorruft.

Zahlentafel 10.

Gruppe des Legierungselementes	Oxyd	Leitfähigkeit $\frac{\Omega}{\text{cm}^3}$			Radius der Kationen
		bei 1000° C	bei 500° C	bei 0° C	
1	BeO	10 ⁻⁹	sehr klein	sehr klein	0,33
	Al ₂ O ₃	10 ⁻⁷	sehr klein	sehr klein	0,53
	MgO	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	sehr klein	0,78
2	SiO ₂	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	—	0,40
3	SnO ₂ *	10 ⁻²	—	—	0,73
	ZnO*	1	—	10 ⁻⁴	0,79
4	TiO ₂ **	10 ⁻⁴	—	—	0,66
	Li ₂ O	—	—	—	0,78
	CoO	10 ⁺¹	—	—	0,83
	NiO	10 ⁻²	10 ⁻⁴	—	0,78
	MnO	—	—	—	0,86
	CaO**	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹	—	1,03
	FeO	10 ⁺²	—	—	0,83
	Fe ₂ O ₃	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	—	0,67
5	Oxyde von seltenen Erden	—	—	—	1,00 bis 1,18
	CeO ₂	10 ⁻²	—	—	1,01
	Cr ₂ O ₃	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻⁴	0,64
Kupfer (zum Vergleich)	Cu ₂ O	10 ⁺¹	10 ⁻¹	—	0,96
	CuO	10 ⁺¹	10 ⁻²	10 ⁻⁶	—

* Hoher Oxydationswiderstand, wahrscheinlich weil das Oxyd ausgesprochenen Kationentypus hat.

** Diese Elemente sind in Kupfer unlöslich, und die binären Legierungen können keine besondere Hitzebeständigkeit aufweisen.

¹ Price, L. E. u. G. J. Thomas: J. Inst. Met. 63, 21/28 (1938).

Die Hitzebeständigkeit von Kupferlegierungen spielt in der Technik eine Rolle bei den Konstantanschenkeln von Eisen-Konstantan- oder Chrom-Nickel-Konstantan-Thermoelementen. Das letztgenannte Thermoelement hat ganz besonders hohe Thermokräfte und wird infolgedessen in der Technik gerne verwendet. Konstantan läßt sich jedoch oberhalb 600° C kaum noch verwenden. Erst durch den Zusatz von Elementen wie Beryllium, Aluminium, Silizium wird eine ausreichende Hitzebeständigkeit erreicht, die die Verwendung solcher Elemente bis zu Temperaturen von 800° und mehr gestattet (s. Abschnitt: Legierungen für Thermoelemente).

Nachfolgende Zahlentafel enthält die Ergebnisse von Hitzebeständigkeitsmessungen nach dem Lebensdauer-Prüfverfahren an 0,4 mm-Drähten, die im Zusammenhang mit Arbeiten an den Konstantanschenkeln von Thermoelementen gemacht wurden, und die ebenfalls die günstige Wirkung kleiner Zusätze der obenerwähnten Elemente zeigt:

Zahlentafel 11. Einfluß von Beryllium- und Siliziumzusätzen auf die Zunderbeständigkeit von Konstantan.

Chargen Nr.	Legierung	Versuchstemperatur (konstant)	Lebensdauer in Std. (2 min ein, 2 min aus)	Lebensdauer-kennziffer
	45 Ni, 55 Cu, —	800° C	36,5	548
V 4521	45 Ni, 54 Cu, 1 Be	800° C	78	1170
V 4131	44 Ni, 54 Cu, 2 Si	800° C	163	2445
V 4493	44 Ni, 54 Cu, 1 Be, 1 Si	800° C	314	4710

V. Der Einfluß kleiner Beimengungen auf die Hitzebeständigkeit.

Der Einfluß kleiner Beimengungen oder Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen (Smithells-Hessenbruch¹) ist manchmal recht beträchtlich. Insbesondere die strukturabhängigen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, magnetische Eigenschaften usw. werden durch kleine Beimengungen stark beeinflusst. Es sind auch Beispiele für die Beeinflussung der chemischen Eigenschaften durch kleine Mengen von Fremdstoffen bekannt. Über die Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Chrom-Nickel-Legierungen durch geringe Verunreinigungen machten C. J. Smithells, S. V. Williams und E. J. Grimwood gelegentlich der Herstellung solcher Legierungen im Wasserstoffstrom einige Beobachtungen². Es wurde sowohl Elektrolytchrom wie Thermitchrom

¹ Smithells-Hessenbruch: Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen. Berlin: Julius Springer 1931.

² Smithells, C. J., S. V. Williams u. E. J. Grimwood: J. Inst. Met. 46, 443/455 (1931).

benutzt. Letzteres enthält 1,04% Fe, 0,30% Si, 0,24% Al, 0,08% Mn, 0,05% Ca. Die Lebensdauer war zur Überraschung der Verfasser bei der Herstellung der fraglichen Legierungen aus Thermitchrom besser als bei Verwendung von Elektrolytchrom:

Nr.	Legierung	Nickel	Chrom	Lebensdauer 1050 ° C (Mittel von 5 Proben)
H 1	80 Ni, 20 Cr	Thermit	Thermit	92
H 9	80 Ni, 20 Cr	Elektrolyt	Thermit	83
H 5	80 Ni, 20 Cr	Mond	Elektrolyt	55
H 2	80 Ni, 20 Cr	Elektrolyt	Elektrolyt	44
H 7	70 Ni, 20 Cr, 10 Mo	Mond	Thermit	182
H 8	70 Ni, 20 Cr, 10 Mo	Mond	Elektrolyt	115

Smithells und Mitarbeiter versuchten durch absichtliche Beimengung von geringen Mengen Silizium, Aluminium und Mangan festzustellen, auf welche dieser Verunreinigungen die bessere Lebensdauer der aus Thermitchrom hergestellten Chargen zurückzuführen ist. Ein Zusatz von 1% Si verbesserte, ein Zusatz von 1% Mn verschlechterte die Lebensdauer. Zusätze von 0,5% Al beeinflussten die Lebensdauer nicht, 1% Al verschlechterte sogar die Hitzebeständigkeit.

Abgesehen von dieser gelegentlichen Beobachtung hatte man aber bisher im allgemeinen den Eindruck, daß die Beeinflussung der Korrosion in der Wärme durch kleine Mengen von Zusätzen gering sei und Mengen von einigen Atomprozenten zur Beeinflussung der Zunderbeständigkeit nötig seien. Das trifft, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht zu.

Während die wichtigsten Chrom-Nickel-Legierungen und Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen bereits in den ursprünglichen Patenten von Marsh aus dem Jahre 1906 angegeben sind und seit dieser Zeit die Legierungen zwar durch bessere Herstellungsverfahren in gewissem Maße verbessert werden konnten, haben die letzten Jahre einen unerwartet großen Fortschritt hinsichtlich der Hitzebeständigkeit der an sich bekannten Legierungen dadurch gebracht, daß man den Einfluß kleiner, willentlich zugegebener Beimengungen anderer Elemente kennen und ausnutzen lernte.

Es wurde schon sehr früh erkannt, daß die Korngröße der Chrom-Nickel-Legierungen einen Einfluß auf die Lebensdauer von Drähten dieser Legierungen hat. Die Oxydation setzt in erster Linie auf den Korngrenzen ein¹, so daß die Abschnürung des Drahtquerschnittes auf einigen wenigen Korngrenzen viel leichter möglich ist, als wenn ein sehr feines Netzwerk von Korngrenzen den Oxydationsverlauf immer

¹ Die „Heraeus Vacuumschmelze 1923/33“, S. 275.

wieder in eine Richtung parallel oder nahezu parallel zur Oberfläche des Drahtes abbiegt. Es wurden deshalb im Jahre 1930 Versuche unternommen, um die Korngröße der Chrom-Nickel-Legierungen zu vermindern, und möglichst auch während des Gebrauchs bei hohen Temperaturen das Kornwachstum zu unterbinden. Nachdem zunächst einige Versuche durch Zusatz von Aluminium und Titan gemacht worden waren, kam der Verfasser auf den Gedanken, das von der Veredelung von Aluminiumlegierungen her bekannte Verfahren der Behandlung mit Alkaliverbindungen hinsichtlich seiner Wirkung auf die Lebensdauer von Chrom-Nickel zu prüfen. Behandlung mit NaF einer Legierung 80 Ni 20 Cr ergab eine Verbesserung der Lebensdauer gemessen an 0,4 mm-Drähten bei 1050° konstanter Temperatur von 96 Stunden, gegenüber der unbehandelten Legierung mit 70 Stunden. Der Zusatz dieser Verbindungen ist natürlich wesentlich schwieriger bei den hochschmelzenden Chrom-Nickel-Legierungen, als er bei Aluminiumlegierungen ist, da der Schmelzpunkt der Chrom-Nickel-Legierungen bei etwa 1400°, der Schmelzpunkt der Aluminiumlegierungen bei 600° liegt. Im allgemeinen spalten sich die meisten Verbindungen bei diesen hohen Temperaturen auf, so daß versucht wurde, von vorneherein die Metalle zuzusetzen. Als geeigneter Zusatz erschienen vor allen Dingen die Erdalkalielemente, die gegenüber den Alkalielementen einen relativ hohen Schmelzpunkt haben, so daß eine gewisse Aussicht auf Legierungsfähigkeit gegeben war. Dazu kommt, daß Nickel die Elemente Beryllium, Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium in gewissem Maße in fester Lösung aufzunehmen vermag, so daß zu hoffen war, daß ein gewisser Anteil der Zusätze in der Legierung verbleiben würde. Systematische Versuche über den Einfluß kleiner Zusätze unter 1% ergaben bei einzelnen Elementen erstaunliche Wirkungen, bei anderen nicht. Alle Legierungen wurden zunächst als 1 kg-Blöckchen im Vakuumofen oder im Hochfrequenzofen geschmolzen und auf Draht 0,4 mm Durchmesser verarbeitet. Die Prüfung der Drähte geschah nach dem zur Norm empfohlenen Hitzebeständigkeits-Prüfverfahren, welches auf S. 56 beschrieben ist. Alle Angaben beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders bemerkt, auf die zugesetzten Mengen der Fremdelemente. Der wirkliche Gehalt schwankt je nach dem Dampfdruck des betreffenden Elements bei der Temperatur von 1500—1600°.

Ein Zusatz von Beryllium gibt keinen oder nur einen geringen Erfolg wie die nachfolgenden Zahlen zeigen:

Zahlentafel 13.

Eisenfreie Legierungen 80 Ni, 20 Cr		Eisenhaltige Legierungen 60 Ni, 18,5 Cr Rest Fe	
Zusätze	Lebensdauerziffer 1050 ° C	Zusätze	Lebensdauerziffer 1050 ° C
—	1050	—	1000
0,2% Be	1450	0,3% Be	855
1,2% Be	1211	0,5% Be	1040
		0,7% Be	630

Bei den mikroskopischen Untersuchungen zeigte sich bei Be-haltigen Chrom-Nickel-Legierungen ein besonders deutlicher Korngrenzanriff. Vielleicht hängt es mit der starken Abhängigkeit der Löslichkeit des Berylliums von der Temperatur zusammen, daß Ausscheidung und Wiederin-Lösung-gehen der Beryllide die Korngrenzen auflockert und so besonders stark dem Oxydangriff aussetzt.

Bei anderen Grundlegierungen kann die Wirkung kleiner Be-Zusätze anders sein.

Setzt man z. B. zu Kupfer 1 bis 2% Beryllium zu, so ist eine deutliche Steigerung der Hitzebeständigkeit zu erkennen. Aber diese

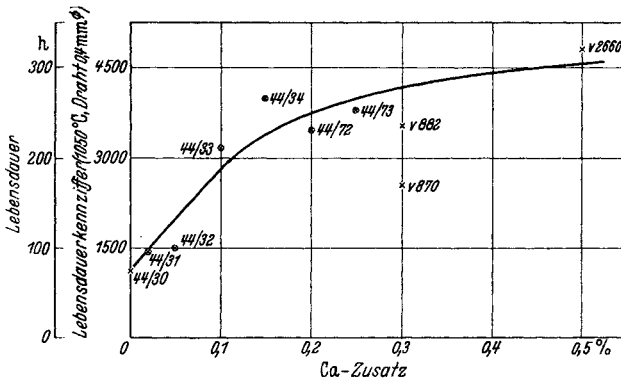


Abb. 101. Einfluß von Ca-Zusätzen auf die Lebensdauer von eisenfreiem Chrom-Nickel.

Steigerung ist minimal im Verhältnis zu der Wirkung kleiner Zusätze der Erdalkalielemente und seltenen Erden.

Ein Zusatz von Magnesium oder Lithium zu Chrom-Nickel zeigt eine verbessernde Wirkung, die jedoch weitaus überragt wird von der Wirkung geringer Zusätze des Kalziums. Abb. 101 zeigt die Verbesserung der Lebensdauer von eisenfreien Chrom-Nickel-Legierungen durch den Zusatz von Kalzium in Mengen von 0,02 bis 0,5%. Die Nummern der Abbildung entsprechen den Nummern der betreffenden Versuchschargen. Man erkennt, daß die Lebensdauer dieser Legierungen durch geringe Ca-Zusätze von 75 Stunden bis auf 300 Stunden erhöht wird bzw. die Lebensdauerkennziffer von 1125 auf 4500. Über den wirklichen Gehalt der Proben an Kalzium sagt die Abbildung nichts aus. Die langwierige und schwierige Analyse von Ca in Chrom-Nickel ergab später (s. Abb. 103, 104), daß die restlichen Gehalte an Kalzium sehr gering sind (< 0,2 Atomprozent).

Nicht ganz so gute Wirkungen wie Kalzium riefen Strontium und Barium hervor. Immerhin ist auch hier die Verbesserung der Lebensdauer zu bemerken. Vergleicht man die verbessernde Wirkung kleiner Kalziumzusätze mit der Lebensdauererhöhung, die man z. B. durch die Steigerung des Chromgehaltes erzielen kann (s. Abb. 83), so erkennt

man die außerordentliche Bedeutung der kleinen Kalziumbeimengungen und deren spezifisch viel stärkere Wirkung.

Nach der überraschenden Feststellung der außerordentlichen Wirkung von kleinen Zusätzen der Erdalkalielemente, wurde die Untersuchung kleiner Zusätze der benachbarten Elemente in Angriff genommen. Es ist bereits an anderer Stelle ausgeführt worden, daß ein Zusatz von Aluminium, selbst in beträchtlichen Gehalten, nur eine geringe Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Chrom-Nickel hervorruft. In derselben Größenordnung, ja eher noch etwas besser, stand die Wirkung

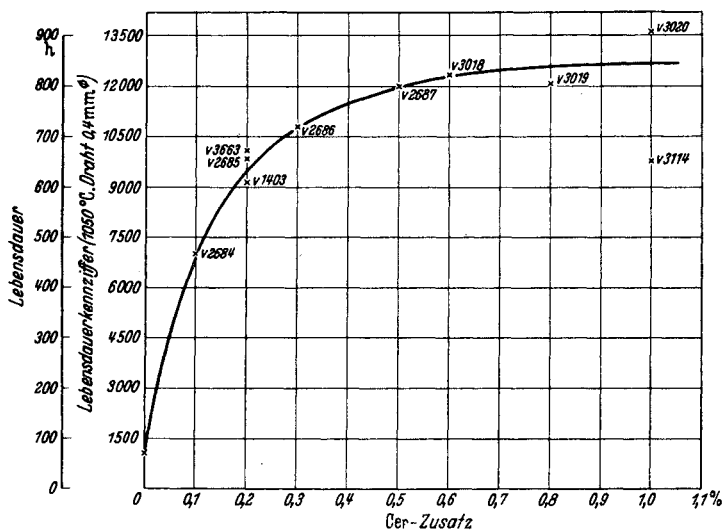


Abb. 102. Einfluß von Ce-Zusätzen auf die Lebensdauer von eisenfreiem Chrom-Nickel.

der Zusätze von Silizium. Titan wirkt im allgemeinen nicht verbessernd. Zirkon hat dagegen, ähnlich wie das Magnesium, eine deutlich verbessernde Wirkung. Weit aus in den Schatten gestellt wird die Wirkung aller anderen Zusätze jedoch durch den Zusatz von 0,05 bis 0,3% Cer-Mischmetall. Es handelt sich dabei um eine Metallegierung, welche zu etwa 99% aus Cerit-Metallen besteht, von denen etwa 45% Cer, 30% Lanthan, 20% Didym und 5% Ytterbium sind.

Abb. 102 gibt die Verbesserung der Lebensdauer von Legierungen mit etwa 80 Ni und 20 Cr nach Zusatz von Cer in Mengen von 0,05 bis 1,0% wieder. Die Verbesserung ist ganz außerordentlich. Während eine cerfreie Legierung eine Lebensdauer kennziffer 1025 hat, gibt eine Legierung an sich ganz gleicher Zusammensetzung, der nur 0,2% Cer-Mischmetall zugesetzt wurde, eine Lebensdauer kennziffer von 9000 bis 10000, d. h. fast eine Verzehnfachung der Hitzebeständigkeit. Wie die Abb. 102 zeigt, wurde bei den Versuchsschmelzen, deren Chargennummern und

Ergebnisse in dieser Abbildung enthalten sind, Lebensdauern von über 800 Stunden bzw. Lebensdauer kennziffern von mehr als 12500 erreicht.

Weitere Versuche mit Thorium, Vanadin und Tantal ergaben starke Verbesserungen bei Thorium, geringere bei Tantal und bei Vanadin sogar eine Verschlechterung. Auf die Thoriumzusätze soll später zurückgekommen werden. Abb. 103 gibt zunächst eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse an Chrom-Nickel-Legierungen des Typus 80/20. Die in dieser Abbildung aufgezeichneten Versuchsergebnisse sind alle auf Grund chemischer Analysen eingetragen¹. Die Abbildung gibt also im Gegensatz zu den Abb. 102 und 101 die wahren Gehalte in Atompro-

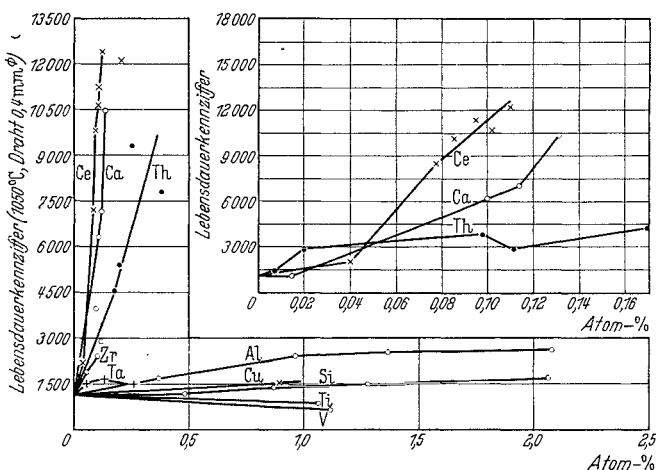


Abb. 103. Einfluß verschiedener Gehalte an Beimengungen auf die Lebensdauer von eisenfreiem Chrom-Nickel (80/20).

zenten an. In der rechten oberen Ecke der Abb. 103 ist der Anfang der Kurven in größerem Maßstab wiedergegeben. Abgesehen von kleinen Streuungen zeigen die Kurven ganz deutlich den außerordentlich stark verbessernden Einfluß von Kalzium, Cer und Thorium im Verhältnis zu Zusätzen wie Aluminium, Silizium, Tantal, Vanadin und Titan. Gegenüber Zusätzen von Zirkon und Thorium haben Kalzium und Cer den Vorteil der Billigkeit, was um so wichtiger ist, als ein sehr großer Teil des Zusatzes infolge des hohen Dampfdruckes dieser Metalle bei 1500° verloren geht.

Die verbessernde Wirkung kleiner Zusätze der Erdalkalielemente und seltenen Erden beschränkt sich nicht auf die reinen Nickel-Chrom-Legierungen. Ternäre Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen oder nickelfreie Eisen-Chrom- und Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen lassen sich durch der-

¹ Für die mit viel Mühe verbundene, sorgfältige Durchführung dieser Analysen ist der Verfasser Herrn Dr. H. Ipavic zu großem Dank verpflichtet.

artige Zusätze ebenfalls ganz bedeutend verbessern. Abb. 104 zeigt das Ergebnis entsprechender Versuche an Legierungen mit etwa 60% Ni, 18,5% Cr, Rest Fe. Hier ist ebenfalls sehr deutlich die verbessernde Wirkung der Zusätze von Kalzium, Cer und Thorium zu erkennen. Auch diese Abbildung gibt die analysierten Gehalte in Atomprozenten an.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Legierungen mit 35% Ni und 20% Cr, deren Lebensdauer durch die Zusätze von Erdalkalielelementen und seltenen Erden um ein Vielfaches erhöht werden kann.

Bei den eisenhaltigen Chrom-Nickel-Legierungen ist der Zusatz von Cer und noch mehr der von Kalzium bereits wesentlich schwieriger

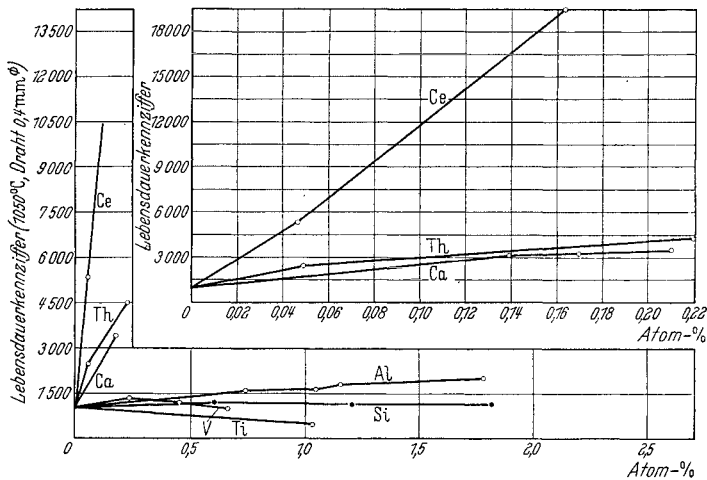


Abb. 104. Einfluß verschiedener Gehalte an Beimengungen auf die Lebensdauer von eisenhaltigem Chrom-Nickel.

als bei eisenfreien Chrom-Nickel-Legierungen. Noch schwieriger wird der Zusatz bei den höher schmelzenden, reinen Eisen-Chrom-Legierungen, z. B. bei 30%igem Chrom-Eisen. Die Abb. 105 gibt die Verbesserung dieser Legierungen durch kleine Zusätze verschiedener Elemente wieder. Cer und Kalzium marschieren wieder an der Spitze, während Aluminium, Silizium und Thorium, Molybdän, Wolfram, Tantal sowie Titan und Zirkon alle einen deutlich verbessernden Einfluß ausüben. Bei Titan (und ähnlich bei Vanadin) werden die Verbesserungen jedoch bald wieder rückgängig gemacht, so daß bei 2% Zusatz dieser Elemente die Legierung etwa dieselbe Lebensdauer hat wie ohne die Zusätze. Leider ist der Zusatz von Ca infolge des hohen Schmelzpunktes der Legierung und des hohen Dampfdruckes von Kalzium bei dieser Temperatur beschränkt.

Wenn man zu den an sich hochhitzebeständigen Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen mit etwa 30% Cr, 5% Al, Rest Fe Erdalkalielemente und seltene Erden zusetzt, wird auch hier eine beträchtliche Verbesserung

erzielt. Im Gegensatz zu den reinen Eisen-Chrom-Legierungen verbessern hier Zusätze von Silizium, Molybdän und Tantal nicht. Ein

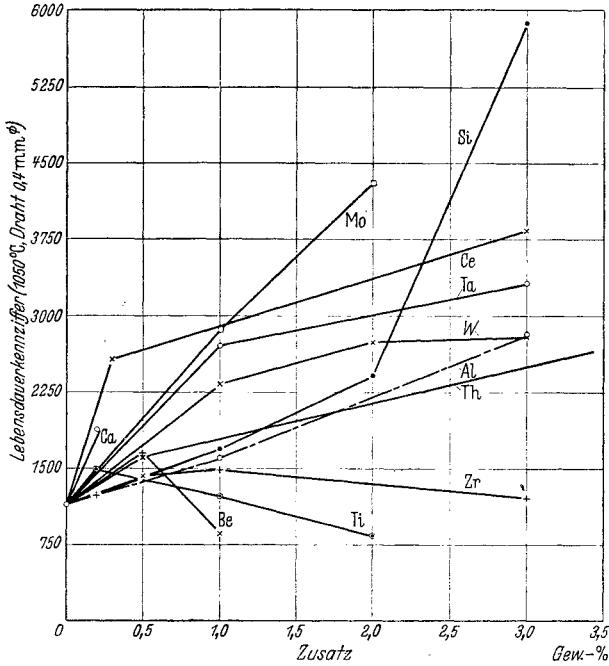


Abb. 105. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Lebensdauer von 30% igem Chrom-Eisen.

Zusatz von Nickel, Kobalt oder Kupfer bis zu 2 Atomprozenten verbessert die Hitzebeständigkeit nicht. Eher kann man von einer geringen

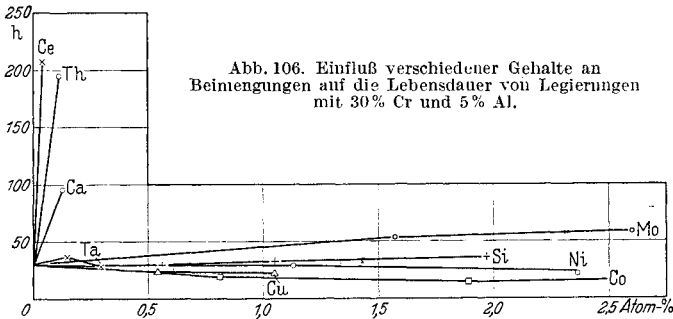


Abb. 106. Einfluß verschiedener Gehalte an Beimengungen auf die Lebensdauer von Legierungen mit 30% Cr und 5% Al.

Verschlechterung reden. Abb. 106 gibt den Einfluß der analysierten Gehalte verschiedener Beimengungen in Atomprozenten wieder. Die wirksamen Gehalte liegen auch hier unter etwa 0,2 Atomprozent.

Mit der Verbesserung der Lebensdauer geht eine deutliche Veränderung der Oxydoberfläche einher. Das sonst schwarze Oxyd hitzebeständiger Chrom-Nickel-Legierungen wird deutlich grün, ja teilweise hellgrün. Das Oxyd der hitzebeständigen Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen wird durch diese Zusätze ebenfalls aufgehellt, und bei Temperaturen von 1200° und darüber fast rein weiß. Abb. 107 zeigt außerdem, daß der Zunder wesentlich besser haftet. Die Abbildung stellt oben eine Wendel aus einer verbesserten Chrom-Nickel-Legierung mit 80 Ni, 20 Cr dar, die geringe Ca-Zusätze erhalten hat, während unten eine Wendel aus der

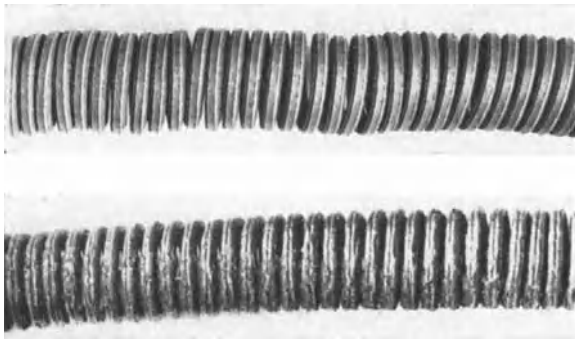


Abb. 107. Wendeln aus verbessertem eisenfreiem Chrom-Nickel (oben) und normalem eisenfreiem Chrom-Nickel (unten).

entsprechenden Legierung ohne Zusätze wiedergegeben ist. Die beiden Spiralen stammen aus einem Ofen, der mit einer Wendeltemperatur von 1200° über mehrere Monate betrieben wurde, bis eine der Wendeln aus der nicht verbesserten Legierung durch Zusammenschmelzen mit dem feuerfesten Stein zu Bruche ging. Abb. 108 zeigt eine Aufsicht auf den Boden dieses Ofens nach Herausnehmen der Spiralen. In dem oberen Rillenpaar war eine Doppelwendel aus der verbesserten Legierung, in dem unteren Rillenpaar eine haarnadelförmige Wendel aus der unverbesserten Legierung untergebracht. Das Bild zeigt deutlich, daß die Rillen, in denen die Wendel der unverbesserten Legierung lagerte, schalenförmig abgeplatzte Oxydstücke enthalten, während dies bei der verbesserten Legierung praktisch nicht eintrat. Die ganz unten auf der Abbildung sichtbare Zerstörungsstelle, an der durch nachträgliche Lichtbogenbildung Spirale, Oxyd und Stein zusammengeschmolzen sind, gehört bereits zu der Wandbeheizung.

Nachdem wir zunächst die auffällige Tatsache der Verbesserung der Zunderbeständigkeit von hitzebeständigen Legierungen durch geringe Beimengungen von insbesondere Erdalkalielelementen und seltenen Erdmetallen belegt haben, wollen wir versuchen, die eigentliche Ursache für diese Wirkung aufzufinden.

Hier sind Elemente, die der Hitzebeständigkeit schädlich sind, auf beiden Seiten des Nickels vorhanden, also teils elektropositiv, teils elektronegat. In Zahlentafel 1, S. 29 sind in das periodische System die Schmelzpunkte der Elemente sowie die Schmelzpunkte der zugehörigen Oxyde eingetragen. Man sieht, daß die vorhin angegebene Regel nicht stimmt, da z. B. bei Beryllium das Metall einen hohen Schmelzpunkt, das Oxyd sogar einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt und außerdem bei hohen Temperaturen beständig ist. Auch bei Mangan und Titan liegt der Schmelzpunkt des Oxyds über 1200° und das Oxyd ist beständig. Trotzdem tritt durch Zusatz von Mangan und Titan keine Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Nickel oder Cr-Ni-Legierungen ein. Über die verschlechternde Wirkung von Mangan sind weitere Versuche unternommen worden, da diese zunächst zweifelhaft erschien, während bei Bor und Vanadin der niedrige Schmelzpunkt des Oxyds ohne weiteres eine Erklärung abgab. Es war bereits früher¹ über den Einfluß von Mangan auf die Lebensdauer von Chrom-Nickel-Drähten berichtet worden. Die dort aufgeführten Chargen enthielten jedoch Mangangehalte von durchschnittlich 0,8—1,0% und mehr. Es läßt sich nun zeigen, daß Gehalte unter 0,3% bei sonst gleicher Zusammensetzung der Legierung noch eine ganz besonders starke Wirkung ausüben. Versuche über den Einfluß kleiner Manganzusätze auf die Lebensdauer zeigen, daß bei Verminderung des Mangangehaltes unter 1% noch eine wesentliche Verbesserung der Hitzebeständigkeit erreicht werden kann.

Die von Hoskins aufgestellte Regel für die Wirkung von weiteren Zusätzen auf die Hitzebeständigkeit trifft also nicht allgemein zu. Es ist nun in älteren Arbeiten verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß sich die Zusätze in der Nähe der ursprünglichen Oberfläche der Zunderprobe anreichern. Man könnte daher die Vorstellung gewinnen, daß die besonders wirksamen Zusätze der Erdalkalielemente und seltenen Erdmetalle auf der ursprünglichen Oberfläche eine besonders dichte Oxydschicht bilden, durch die die Hauptbestandteile der Legierung (z. B. Nickel, Eisen oder Chrom) nicht oder nur schwer zu diffundieren vermögen.

Gegen diese Auffassung spricht aber, daß gerade diese Elemente Oxyde bilden, deren Volumen kleiner ist als das des Metalls selbst.

Wie in einem früheren Kapitel dargestellt wurde, geht die Oxydation so vor sich, daß Metall durch die Oxydschicht nach außen diffundiert und dort oxydiert wird. Dabei spielen die Lockerstellen und Fehlstellen im Oxyd eine große Rolle. Sind diese Hauptdiffusionswege durch andere Elemente blockiert, so wird eine geringe Metallmenge nach außen diffundieren und eine geringe Oxydation eintreten können. Für die Fähigkeit, die Lockerstellen und Fehlstellen im Bau der Oxyde zu verschließen,

¹ Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“, S. 266, Hanau 1933.

ist dann aber maßgebend der Atomradius der Elemente und sein Verhältnis zu dem Radius der Oxydmolekel.

Der Atomradius ist eine Funktion der Stellung des Elementes im periodischen System. Es ist eine ausgesprochene Periodizität vorhanden. Jedesmal wenn bei den Ordnungszahlen die Reihe an ein Alkalielement kommt, steigt das Atomvolumen oder der Atomradius stark an. Die Alkalielemente und Erdalkalielemente müssen also zum Blockieren der Diffusionswege in den Oxyden der Schwermetalle besonders geeignet sein. Das Molekularvolumen des Nickeloxydes ist $\frac{74,68}{6,60} = 11,30$. Vergleicht man damit die Atomvolumina der übrigen Metalle und trennt sie in zwei Gruppen, so ergibt sich folgendes Bild:

Atomvol. < 11,30	Atomvol. > 11,30
Be, B, C	Li, K, Na, Rb, Cs
Al, Ti	Mg, Ca, Sr, Ba
Cr, V, Mn	Si, Zr, Sn, seltene Erdmetalle
Fe, Ni, Co	Nb
Cu, Zn	Th
Mo	
W, Os, Ir	
Pt	

Im Gegensatz zu der Hoskinsschen Regel entspricht diese Einteilung der Elemente schon besser den wirklichen Verhältnissen. Alle Elemente, die die Zunderbeständigkeit von Nickel oder Nickellegierungen in bereits kleinen Mengen wesentlich verbessern, haben Atomvolumina, die größer sind, als das Molekularvolumen des Nickeloxyds 11,30. Jetzt wird auch klar, warum Elemente wie Be, Ti, V keine bessere Zunderbeständigkeit bringen, obwohl z. B. bei Be 0 und Ti 0 die Oxyde sehr hohe Schmelzpunkte haben.

Allerdings kann diese Regel keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen, denn bei Kupfer z. B. verbessern Zn und Be, die bedeutend kleinere Atomvolumen haben, als das Molekularvolumen der Oxyde des Kupfers, die Hitzebeständigkeit ganz bedeutend.

Da in Wirklichkeit nicht neutrale Atome, sondern Ionen durch das Oxyd nach außen wandern, wird der Ionenradius der verbessernd wirkenden Elemente im Verhältnis zu der Größe der Fehlbaustellen im Oxyd entscheidend sein. Dazu kommen dann zweifellos noch einige andere wichtige Voraussetzungen für eine gute Zunderbeständigkeit. Es bedarf weiterer Experimentalarbeiten, die Diffusionsvorgänge bei der Verzunderung einwandfrei zu klären.

Zweifellos ist ein hoher Schmelzpunkt des Oxyds für die Zunderbeständigkeit günstig, weil bei beginnendem Schmelzen des Oxyds die Zunderbeständigkeit sprunghaft schlechter wird. Der hohe Schmelzpunkt des Thoriumoxyds (3050° C) ist sicher mit ein Grund für die gute Hitzebeständigkeit der thoriumhaltigen Legierungen auf Eisen- und Nickelgrundlage.

Die Versuche über die Wirkung kleiner Beimengungen auf die Zunderbeständigkeit von Legierungen aus Nickel, Eisen, Chrom, Aluminium usw. haben gezeigt, daß die verbessernde Wirkung in erster Linie in dem großen Atomradius bzw. Ionenradius der günstig wirkenden Elemente zu sehen ist. Damit wird ein weiterer Beweis für die Tatsache geliefert, daß bei den zunderfesten Legierungen die Diffusion derjenige Vorgang ist, der die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmt, und die Fragen der chemischen Verwandtschaft, der Stellung in der Spannungsreihe erst in zweiter Linie von Bedeutung ist.

So wie es Elemente gibt, die bereits in sehr kleinen Mengen die Zunderbeständigkeit günstig beeinflussen, so gibt es auch Elemente, die in kleinen Mengen der Zunderbeständigkeit schaden.

Besonders nachteilig für hitzebeständige Legierungen kann der Kohlenstoff werden. Er erniedrigt im allgemeinen den Schmelzpunkt der Legierungen und ist daher in hitzebeständigen Legierungen für hohe Temperaturen unerwünscht. Außerdem vermag der Kohlenstoff mit den meisten Oxyden zu reagieren unter Bildung von flüchtigem Kohlenoxyd und Metall und stört dadurch die Bildung bzw. Erhaltung einer Oxydhaut. Dazu kommt noch, daß Kohlenstoff die Verarbeitung solcher Legierungen sehr erschwert.

Bei einer Legierung mit 30% Cr, 5% Al, Rest Fe konnte der schädigende Einfluß des Kohlenstoffgehaltes belegt werden:

Einfluß von Kohlenstoff auf Lebensdauer einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung.

Nr.	C %	Lebensdauer 1200° konst. Std.	Gefüge
V 1379	0,027	55	Normal
V 1380	0,14	27	Vereinzelte Karbide
V 1381	0,34	21	Viel Karbide
V 1382	0,60	16,5	Sehr viel Karbide

Im übrigen sei bezüglich des Einflusses von Kohlenstoff auf die Hitzebeständigkeit von Chrom-Eisen-Legierungen auf S. 121 verwiesen.

VI. Die Reaktion hitzebeständiger Metalle und Legierungen mit Gasen (außer Luft bzw. Sauerstoff) und Dämpfen.

1. Der Angriff durch Verbrennungsgase.

Bisher ist bei der Reaktion der Metalle und Metallegierungen bei hohen Temperaturen immer nur von dem Sauerstoff die Rede gewesen. Das rührt daher, daß bei einer Erhitzung an normaler Luft der Einfluß des Sauerstoffgehaltes der Luft den des Stickstoffgehaltes überwiegt.

Technische Gase bestehen jedoch nicht immer aus erhitzter Luft allein, sondern enthalten meist noch eine gewisse Menge anderer Bestandteile. Soweit es sich dabei um Gase handelt, die durch Verbrennung von Kohle in irgendeiner Form oder von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen wie Ölen, Benzin, Gase, Leuchtgas usw. entstanden sind, enthalten diese Gase Kohlen- säure und Wasserdampf und bei unvollständiger Verbrennung auch noch Kohlenoxyd, Kohlenwasser- stoffe oder andere Kohlenstoff- verbindungen. Beim Glühen in Schutzatmosphären spielen vor allem die wasserstoff- und kohlen- stoffhaltigen Gase sowie Stickstoff und Gemische mit Stickstoff eine Rolle. Nicht zuletzt ist der Gehalt der Gase an schwefliger Säure oder anderen schwefelhaltigen Gasen von Bedeutung.

Wir wollen zunächst die Wir- kung kohlenstoffhaltiger Gase bei hohen Temperaturen betrachten. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen oxydierend wirkenden, koh- lenstoffhaltigen Gasen wie z. B. der Kohlen- säure oder reduzierend wirkenden wie Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlen- säure spaltet sich mit steigenden Temperaturen mehr und mehr in Kohlenoxyd auf, welches bei hohen Temperaturen wesentlich beständiger ist als Koh- len- säure. Für Eisen sind die Re- aktionen zwischen CO_2 -CO-Ge- mischen und mehr oder weniger sauerstoffhaltigem Eisen untersucht worden. In Abb. 110 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man sieht, daß mit steigenden Temperaturen die Kohlen- säure mehr und mehr oxydierend wirkt, bis das Gemisch eine gewisse Menge an CO enthält, bei deren Überschreitung sogar eine Rückbildung gemäß der Gleichung $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ eintritt. Für alle aus hauptsächlich Kohlen- oxyd und Kohlen- säure bestehende Verbrennungsgase spielt diese Kurve

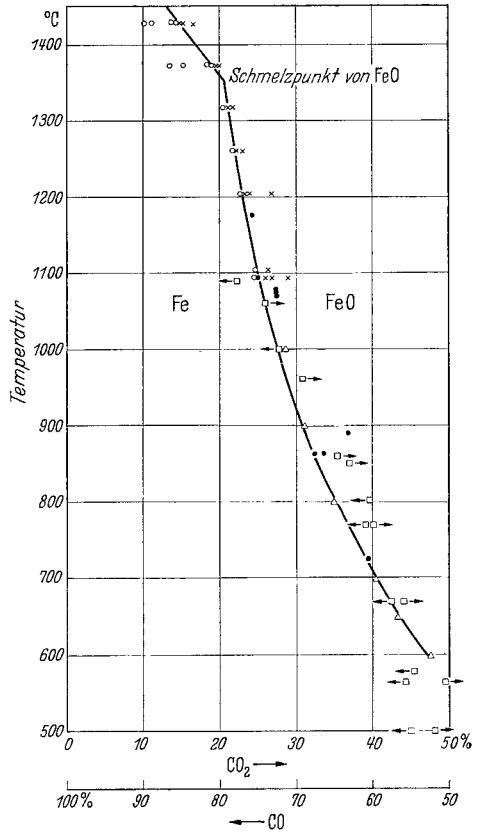


Abb. 110. Gleichgewichte im System Fe-FeO. CO-CO₂.

- × Murphy, Wood u. Jominy, Oxydation des Fe;
- Murphy, Wood u. Jominy, Reduktion des Fe;
- Chaudron, Oxydation des Fe;
- ←□ Chaudron, Reduktion des Fe;
- Matsubara; △ Schenck.

Königsw.-Glycerin × 175

Abb. 111. Chrom-Nickel-Eisen-Legierung (60% Ni, 18,5% Cr, Rest Eisen) nach dem Glühen in Kohlenensäure bei 1050° C.

so tritt Aufnahme von Kohlenstoff in der Randzone ein. Daneben zeigt sich Nickeloxydul (N. Winterhager¹).

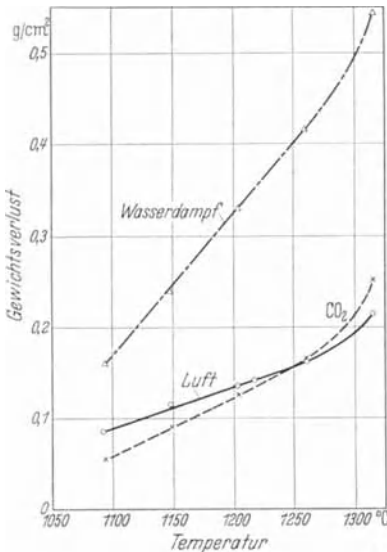


Abb. 112. Verzunderung eines C-Stahls mit 0,15% C in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Temperaturen.

Im übrigen wirkt Kohlenensäure bei hohen Temperaturen auf Eisenlegierungen eher noch etwas stärker oxydierend als

eine große Rolle, da sie aussagt, ob das Eisen, welches in diesen Gasen geglüht wird, verzündert oder reduziert wird. In der Praxis liegen die Verhältnisse jedoch wesentlich verwickelter, da es sich meist nicht um reines Eisen handelt, welches zu glühen ist, sondern um Legierungen, die Kohlenstoff, Silizium, Mangan und andere Elemente wie Chrom, Nickel usw. enthalten. Ob Oxydation oder Reduktion eintritt, hängt sehr davon ab, ob in dem Stahl, bzw. der Legierung stabile Karbide gebildet werden können oder nicht. Glüht man Nickel in Kohlenoxyd bei 600 bis 900°,

Da die meisten hitzebeständigen Legierungen in erster Linie Chrom enthalten, interessiert der Einfluß des Chroms auf die Reaktion mit Gasgemischen aus CO und CO₂. Glüht man Stahl mit 6, 18 oder 30% Cr oder Chrom-Nickel-Legierungen mit 15 bis 20% Cr und Nickelgehalten über 30% in Gemischen aus Kohlenensäure und Kohlenoxyd, so tritt je nach der Temperatur eine mehr oder weniger starke Aufkohlung ein. Abb. 111 gibt den Querschnitt durch einen 0,4 mm Chrom-Nickel-Draht einer Legierung mit 60% Ni, 18,5% Cr, Rest Fe wieder nach mehrhundertstündiger Glühung in Kohlenensäure bei 1050°. Es haben sich Chromkarbide gebildet, die teilweise an den Korngrenzen, teilweise an Verunreinigungen ausgeschieden wurden, die vom Walzen und Ziehen her zeilenförmig verteilt sind.

¹ Winterhager, N.: Metallwirtsch. 16, 671/673 (1937).

Luft. Abb. 112 zeigt Ergebnisse von D. W. Murphy, W. P. Wood und W. E. Jominy¹, aus denen hervorgeht, daß die oxydierende Wirkung der Kohlensäure auf einen Flußstahl mit 0,15% Kohlenstoff praktisch gleich der Luft ist, obwohl bei Temperaturen unter 1250° die Kohlensäure etwas geringere, oberhalb 1250° etwas stärkere Verzunderung ergeben hat. Die oxydierende Wirkung des Wasserdampfes ist viel stärker, als die der Kohlensäure.

Die Wirkung des Kohlenstoffs in den Gasen auf hitzebeständige Legierungen wird um so stärker, je reduzierender das Gasgemenge ist. Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas oder gar reine Kohlenwasserstoffe wirken bei Temperaturen über 600° sehr stark aufkohlend, wobei sich in den chromhaltigen hitzebeständigen Legierungen Chromkarbide bilden.

Abb. 113 zeigt das Gefüge einer Legierung aus 80 Ni, 20 Cr nach 200-stündigem Glühen in Leuchtgas bei einer Temperatur von 1050°. An den Korngrenzen und im Inneren der Körner sind die Karbide deutlich zu erkennen. Die Hitzebeständigkeit wird durch die Kohlenstoffaufnahme beeinflusst, da meist eine Erniedrigung des Schmelzpunkts der Legierung durch die Kohlenstoffaufnahme hervorgerufen wird. Außerdem wirken die Karbide mit ihrer wesentlich anderen Ausdehnung als die Grundmasse als Fremdkörper in der Legierung. Sie befördern dadurch das Aufreißen der Korngrenzen an der Oberfläche



Abb. 113. Eisenfreies Chrom-Nickel in Leuchtgas bei 1050° C geglüht.

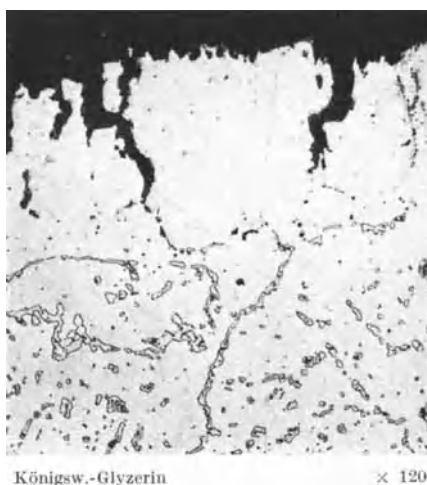


Abb. 114. Oxydangriff auf den Korngrenzen, die mit Karbiden angefüllt sind.

¹ Murphy, D. W., W. P. Wood u. W. E. Jominy: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 19, 193/232 (1931/32).

Zahlen-

Bezeichnung	Material	Behandlung	Ana-				
			C	Mn	Si	S	P
A	Reines Eisen	b. 950° normalisiert	0,04	0,01	0,01		
B	Chrommetall	gegossen	0,16	0,02	0,40		
C	Nickel	gegossen	0,04				
G	Weicher C-Stahl	b. 900° normalisiert	0,17	0,67	0,18	0,012	0,018
H	3% Ni-Stahl	850° in Öl gehärtet 630° angel.	0,34	0,60	0,29	0,021	0,012
I	36% Ni-Stahl	v. 950° an Luft gek.	0,24	0,40	0,16	0,020	0,015
J	Cr-Si-Stahl	1050° Luft gek., 850° angel.	0,50	0,37	3,04	0,010	0,010
K	Cr-Stahl	1000° in Öl, 800° angel.	0,32	0,25	1,32	0,009	0,016
L	Cr-Stahl	900° an Luft gek.	0,09	0,39	0,37	0,010	0,015
M	Cr-Ni-Stahl	1150° an Luft gek.	0,11	0,34	0,21	0,011	0,013
N	Cr-Ni-Stahl	1150° an Luft gek.	0,12	0,28	0,31	0,008	0,014
O	Ni-Cr-Stahl	gewalzt	0,35	1,36	0,21	0,021	0,013
P	Cr-Ni-Si-Stahl	v. 1000° in Wasser	0,58	0,36	4,00	0,020	0,017
Q	Cr-Ni-W-Stahl	gewalzt	0,38	0,52	1,46	0,020	0,017
R	Chromnickel	v. 950° Luft gek.	0,06	0,89	0,71		
S	Guß Eisen	gegossen	2,52	0,72	1,13	0,125	0,580
		Graphit geb. C	0,68				
T	15% Si-Fe	gegossen	0,76	0,21	14,30	0,045	0,731
		Graphit geb. C	0,03				
U	Monel-Metall	heiß gewalzt	0,14	1,00	0,03		

und den interkristallinen Angriff, zu dem die hochlegierten Chrom-Nickel-Legierungen an sich neigen. Abb. 114 zeigt dies sehr deutlich an einer Legierung mit 60 Ni, 18,5 Cr Rest Fe, die zeitweilig reduzierenden, kohlenstoffhaltigen Gasen, zeitweilig heißer Luft bei Temperaturen von 1100° ausgesetzt war.

Der Wechsel von reduzierender und oxydierender Atmosphäre spielt für hitzebeständige Legierungen eine ganz besondere Rolle, da hierdurch die normal entstandene, schützende Oxydhaut während der Betriebszeit mit reduzierender Atmosphäre teilweise wieder abgebaut wird und die Legierung dadurch während der Betriebszeit mit oxydierender Atmosphäre einem erneuten Angriff ausgesetzt ist.

Untersuchungen über den Angriff von Verbrennungsgasen sind nur vereinzelt durchgeführt worden. W. H. Hatfield¹ setzte verschiedene Legierungen den Abgasen eines Muffelofens aus, die etwa folgende Zusammensetzung hatten:

N ₂	67,7%	H ₂ O	21,10%
O ₂	1,34%	SO ₂	0,003%
CO ₂	4,75%	CO	5,10%

Außerdem setzte er ein synthetisches Abgas folgender Zusammensetzung aus den einzelnen Bestandteilen zusammen, und untersuchte

¹ Hatfield, W. H.: J. Iron Steel Inst. 115, 483/522 (1927).

tafel 14.

lyse			Gewichtszunahme in mg/cm ² in 24 Stunden durch Behandlung mit:					Schweflige Säure bei 900°
Cr	Ni	sonst.	Abgas der Muffel bei 900°	Syn-thetisches Abgas bei 900°	Sauer-stoff bei 900°	Wasser-dampf bei 900°	Kohlen-säure bei 900°	
98,10	0,02		95,34	114,01	124,27	57,53	113,27	Vollk. zerstört
			1,00	2,05	2,24	1,17	1,33	
	99,58		16,83	5,22	2,82	1,38	3,56	
	0,25		73,10	80,23	83,41	74,93	74,92	
	3,25		43,30	72,89	67,03	46,11	50,82	700,13
0,09	36,90		27,70	30,66	14,04	36,20	25,40	199,11
8,28	0,16		0,51	0,84	2,07	0,95	0,43	4,55
13,12	0,29		20,50	18,32	2,79	14,91	16,05	9,93
18,53	0,26		1,38	1,25	1,90	2,03	2,89	0,82
14,84	10,16		3,84	6,00	4,08	19,94	12,41	1,72
17,74	8,06		0,33	2,70	2,71	6,14	3,25	1,83
10,90	35,15		1,01	2,53	11,67	6,15	7,33	0,42
15,54	8,14		0,06	0,69	1,26	0,93	0,55	1,15
17,74	7,0	4,23 W	0,18	0,43	0,20	0,37	0,32	0,54
11,69	60,40		0,77	1,40	0,76	1,41	0,55	55,62
			33,80	86,00	129,11	94,09	21,13	85,36
			13,73	78,43	4,35	210,49	5,81	4,87
	69,98	27,17 Cu	1,55	68,68	108,60	18,93	21,20	Vollk. zerstört

* Fest haftende Haut.

die Gewichtszunahme verschiedener Stähle in diesem Gas bei verschiedenen Temperaturen:

N ₂	72,95 %	H ₂ O	10,0 %
O ₂	5,0 %	SO ₂	0,05 %
CO ₂	12,0 %		

Die Ergebnisse seiner Versuche bei 900° zeigt die vorstehende Zahlentafel, in der außerdem die Ergebnisse der Verzunderungsver-suche in reinem Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäure und schwefliger Säure für dieselbe Temperatur gegenübergestellt sind.

Reines Eisen wird in allen Gasen stark angegriffen, selbst in Wasser-dampf. Chrom ist ziemlich beständig, wird aber durch verschiedene Stähle übertroffen. Die Nickelstähle selbst mit 36 % Ni zeigen nur gering-fügige Verbesserung gegenüber Eisen und liegen in ihrem Verhalten zwischen Eisen und Reinnickel. Alle nickelhaltigen Stähle sind gegen SO₂ ungenügend beständig bis auf die Legierung O, die gegen SO₂ am besten abschneidet. Der Einfluß des Siliziums in den Stählen J und P ist deutlich verbessernd. Chrom-Nickel ist, abgesehen von SO₂, allgemein beständig, insbesondere gegen CO₂, in einzelnen Fällen wird es jedoch von anderen Legierungen übertroffen. Wolfram scheint bei Temperaturen von 900° noch in allen benutzten Gasen eine geringe Besserung gegen-über dem wolframfreien 18/8-Stahl hervorzurufen.

Eine spätere Arbeit von W. H. Hatfield¹ beschäftigt sich wieder mit der Frage der Hitzebeständigkeit verschiedener Stähle und Legierungen in den Verbrennungsgasen eines reichen Gases mit 47,2% H₂, 27,5% CH₄ und 7,4% CO, welches mit viel Luftüberschuß verbrannt wurde. Die Arbeit bringt insofern nur eine Bestätigung des Bekannten als sich eine Gruppe von Werkstoffen heraushebt, die bis 800° recht zunderbeständig ist (18 Cr, 8 Ni; 14 Ni, 13 Cr, 3 W). Eine weitere Gruppe ist bis 1000° C recht zunderfest (Cr-Ni-Fe-Legierungen mit 19 bis 25% Cr, 10 bis 28% Ni, 0 bis 5% W sowie 30% Cr-Fe). Bei noch höheren Temperaturen ist nur noch die Gruppe der Cr-Ni-Legierungen (11 bis 50% Ni, 13 bis 20% Cr) beständig. Die Arbeit enthält eine reiche Literaturzusammenstellung.

Neuerdings ist ein Bericht über Untersuchungen der Zunderbeständigkeit in Verbrennungsgasen veröffentlicht worden (F. Bollenrath, H. Cornelius und W. Bungardt²), die aus Benzin bei der Verbrennung entstehen (CO₂ = 11,5%, O₂ = 3,5%). Diesen Gasen waren mehr oder weniger große Mengen Ethylfluid (²/₃ Bleitetraäthyl und ¹/₃ Äthylen-dibromid) zugesetzt. Die Versuche bezogen sich zunächst auf die für Auslaßventile wichtigen Temperaturen von 600 bis 800°, erstreckten sich aber auch bis zu 1000° C. Ein nennenswerter Einfluß des Ethylfluides ist nicht festzustellen.

2. Der Angriff durch Wasserstoff.

Neben Kohlenoxyd und Kohlensäure ist der Wasserstoff einer der wichtigsten Bestandteile industrieller Gase, und wenn er verbrannt ist, tritt an seine Stelle der Wasserdampf.

Wasserstoff diffundiert außerordentlich leicht in Metalle und Legierungen herein (C. J. Smithells³) und vermag sowohl an der Oberfläche wie im Inneren Reaktionen einzugehen. Da die Hydride der in Frage kommenden Metalle bei hohen Temperaturen unbeständig sind, kommt nicht wie bei den Oxyden eine Schutzwirkung in Frage. Daher ist die Schädigung meist proportional der Zeit und erstreckt sich häufig über den ganzen Querschnitt der metallischen Körper. Der Wasserstoff vermag im Inneren der Metalle mit dem Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und einer Reihe von anderen Elementen zu reagieren (F. Schmitz⁴). Wenn die entstehenden Reaktionsprodukte, wie z. B. der Wasserdampf oder Kohlenwasserstoffe eine wesentlich schlechtere Diffusionsmöglichkeit haben, können Auftreibungen der Metallstücke eintreten, wie sie z. B. bei wasserstoffkrankem Kupfer

¹ Hatfield, W. H.: J. Inst. Fuel 11, 245/304 (1938).

² Bollenrath, F., H. Cornelius u. W. Bungardt: Luftf.-Forschg. 15, 505/510 (1938).

³ Smithells, C. J.: Gases and Metals. London 1938.

⁴ Schmitz, F.: Stahl u. Eisen 39, 373/381, 406/413 (1919).

bekanntgeworden sind. Die Wirkung steigt mit der Temperatur und mit dem Druck des Wasserstoffs. Bei hohen Drucken kann die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs bereits bei niedrigen Temperaturen auftreten. Enthalten die Legierungen oder Metalle praktisch keine oder nur schwer reduzierbare Bestandteile, so kann Wasserstoff als ein vorzügliches Schutzgas z. B. für Widerstandsheizungen zur Erzielung recht hoher Temperaturen dienen. Mit Wasserstoff betriebene Blankglühöfen können z. B. bis zu Temperaturen von 1100°, sogar bis 1200° mit Heizleitern aus Eisen betrieben werden, wenn dafür gesorgt wird, daß die Heizleiter vor der Berührung mit der Luft oder mit oxydierenden Gasen wieder genügend abgekühlt sind. Daß Wasserstoff auch als Schutzgas für Chrom-Nickel-Heizleiter und solche aus Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen vorteilhaft verwendet werden kann, geht aus den Untersuchungen von W. Hessenbruch, E. Horst und K. Schichtel¹ hervor. Die Lebensdauer von in Wasserstoff betriebenen Heizwendeln erscheint praktisch unbegrenzt, da eine Zerstörung durch Oxydation nicht in Frage kommt.

Besondere technische Bedeutung hat der Angriff des Wasserstoffs auf Metalle und Legierungen bei hohen Temperaturen gefunden, seit bei den verschiedenen Verfahren der Ammoniaksynthese (s. z. B. F. Müller²) aus einem Gemisch von 3 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Stickstoff Reaktionsgefäße für hohe Drücke und mittelhohe Temperaturen benötigt wurden.

C. Bosch³ hat auf die Bedeutung der Werkstofffrage für die Entwicklung der Hochdrucktechnik hingewiesen. Nach dem Verfahren von Haber-Bosch werden Temperaturen von 400 bis 600° bei 150 bis 250 Atm. Gasdruck benötigt. Claude und Casale arbeiten etwa bei 500 bis 550°, jedoch bei Drucken von 900 bis 1000 bzw. 700 Atm., während das Mont-Cenis-Verfahren bei Temperaturen von unter 450° und etwa 90 Atm. arbeitet. Ähnlich liegen die Arbeitsbedingungen bei den Hochdruck-Hydrier-Verfahren nach Bergius zur Herstellung von Benzin aus Kohle oder Rohöl. Hier treten Temperaturen bis zu 600° bei Drucken bis zu 300 Atm. auf.

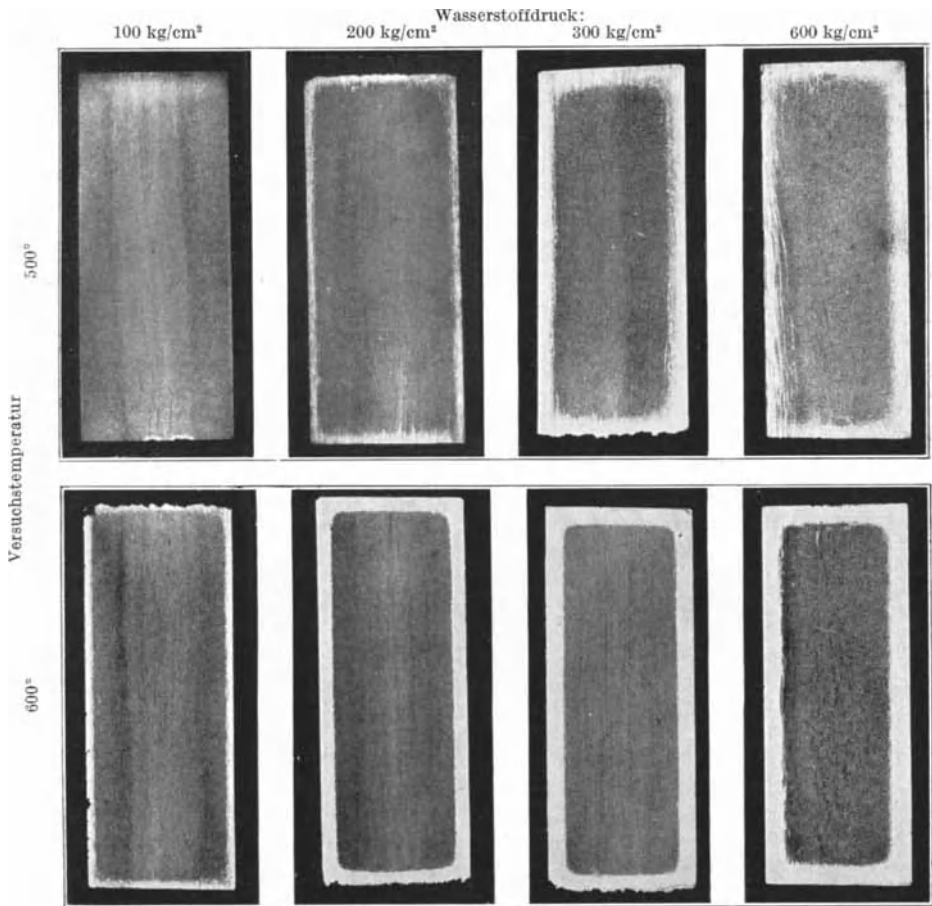
Obwohl im Fall der Ammoniaksynthese Gemische von Stickstoff und Wasserstoff, im Fall der Kohlehydrierung Gemische von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bei den angegebenen Temperaturen und Drucken zur Einwirkung kommen, sind die Veränderungen, die an den benutzten Baustoffen hervorgerufen werden, sehr ähnlich, weil nicht der Stickstoff, das Ammoniak oder die Kohlenwasserstoffe, sondern hauptsächlich der Wasserstoff bei diesen Temperaturen die Werkstoffe angreift.

¹ Hessenbruch, W., E. Horst u. K. Schichtel: Arch. Eisenhüttenw. 11, 225/229 (1937/38).

² Müller, F.: Arch. Eisenhüttenw. 1, 517/523 (1927/28).

³ Bosch, C.: Nobelvortrag, Chem. Fabr. 6, 127/142 (1933). — Z. VDI 77, 305/317 (1933). — Stahl u. Eisen 53, 1187/1189 (1933).

Es ist ein wesentlicher Unterschied, ob man die Versuchsstücke nur in einen Reaktionsraum einlegt, in dem sie dann Wasserstoff von bestimmtem Druck bei der Versuchstemperatur ausgesetzt werden, so daß also der Druck allseitig auf die Probe einwirkt, oder ob man die Probe



(Natürl. Größe)

Abb. 115. Durch Wasserstoff entkohlte Proben aus Stahl mit 0,76 % C. Versuchsdauer 5 Stunden. (Nach Naumann.)

rohrförmig gestaltet und den Wasserstoff unter dem Versuchsdruck nur von innen einwirken läßt, so daß die Probe zusätzlichen mechanischen Spannungen unterworfen ist. Im zweiten Fall ist die Einwirkung erheblich stärker, da die Zugspannungen die Korngrenzen zum Aufklaffen bringen können und dadurch dem Wasserstoff das Eindringen erleichtern (Spannungskorrosion, z. B. bei der Prüfung von Autoklaven zu beachten).

Es sind eine größere Zahl von Untersuchungen gemacht worden (J. S. Vanick¹, J. S. Vanick, W. W. de Sveshnikoff und J. G. Thompson², F. H. Rhodes³, N. P. Inglis und W. Andrews⁴, A. Fry⁵, W. Baukloh und H. Guthmann⁶, H. L. Maxwell⁷, F. K. Naumann⁸, H. J. Schiffler und E. Baerlecken⁹, F. K. Naumann¹⁰), die von der Wirkung des Wasserstoffs folgendes Bild geben: Der Wasserstoff dringt durch Diffusion in die Legierungen, insbesondere die

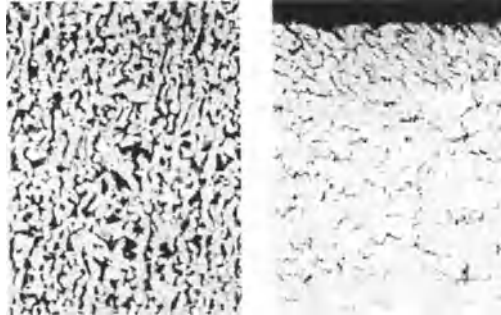


Abb. 116. Einwirkung von Wasserstoff bei 300 atü und 600° C auf Kohlenstoffstahl (0,25% C). (Nach Fry.)

Stähle ein, wobei zunächst die Korngrenzen als bevorzugte Wege dienen. Der Wasserstoff reagiert mit dem Kohlenstoff der Legierungen unter Bildung von Methan, welches infolge

seines wesentlich größeren Volumens schlecht aus dem Inneren des Metalls herausdiffundieren kann, und starke Spannungen erzeugt, die zur Entstehung feiner Risse führen. Die Einwirkung des Wasserstoffs ist an der eingetretenen Entkohlung deutlich zu verfolgen, und

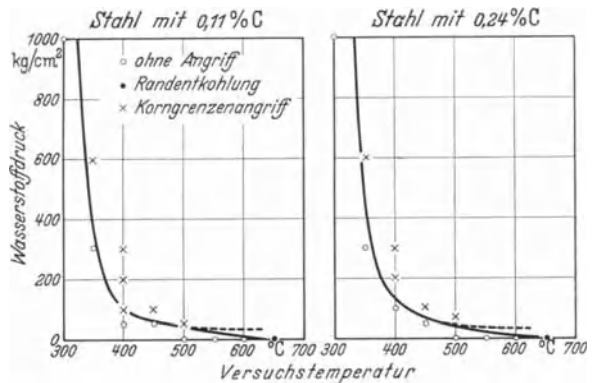
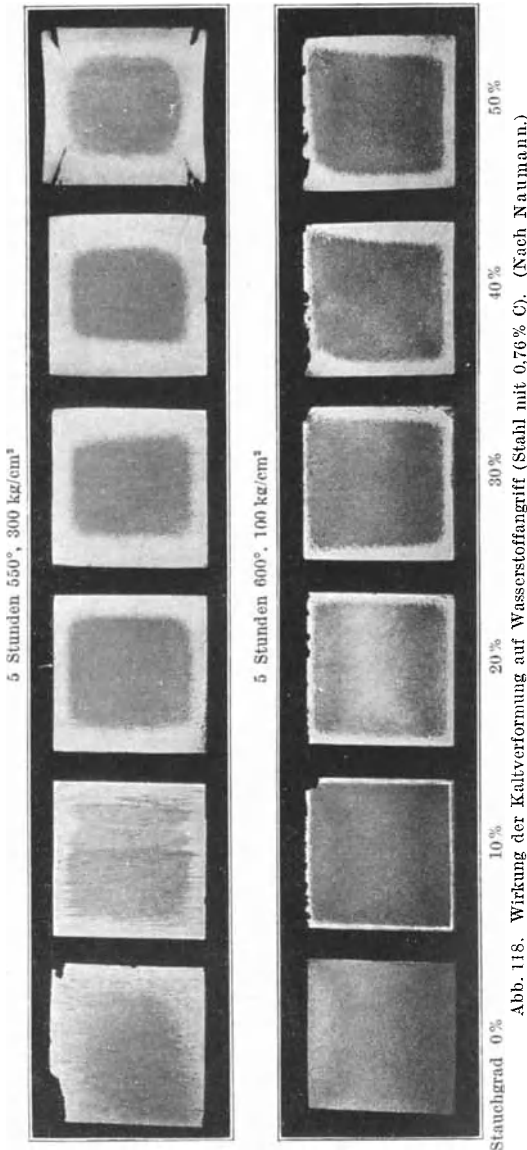


Abb. 117. Beständigkeitsgrenzen zweier unlegierter Stähle gegen Wasserstoff unter hohem Druck (Versuchsdauer 100 Stunden). (Nach Naumann.)

- ¹ Vanick, J. S.: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **24**, 348/372 (1924).
- ² Vanick, J. S., W. W. de Sveshnikoff u. J. G. Thompson: Technol. Pap. U. S. Bur. Stand. **22**, 199/233 (1927).
- ³ Rhodes, F. H.: Sympos. Eff. Temp. Metals **1931**, 100/111.
- ⁴ Inglis, N. P. u. W. Andrews: J. Iron. Steel Inst. **128**, 383/408 (1933).
- ⁵ Vgl. Stahl u. Eisen **53**, 1313/1314 (1933).
- ⁶ Fry, A.: Techn. Mitt. Krupp **2**, 9/12 (1934).
- ⁷ Baukloh, W. u. H. Guthmann: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 201/202 (1935).
- ⁸ Maxwell, H. L.: Amer. Soc. Met. **24**, 213/224 (1936).
- ⁹ Naumann, F. K.: Stahl u. Eisen **57**, 889/899 (1937). — Chem. Fabrik **11**, 365/376 (1938).
- ¹⁰ Schiffler, H. J. u. E. Baerlecken: Chem. Fabrik **11**, 385/390 (1938).
- ¹⁰ Naumann, F. K.: Stahl u. Eisen **58**, 1239/1250 (1938).

kann durch Ätzung der Stähle mit sog. Primär-Ätzmitteln sichtbar gemacht werden. Abb. 115 zeigt Versuchsproben eines Kohlenstoffstahls mit 0,76% C,



die bei 500 und 600° und Wasserstoffdrucken von 100 bis 600 kg/cm² 5 Stunden lang in Bombenwasserstoff geglüht wurden. Die Einwirkungstiefe nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Druck ersichtlich zu. Im Mikrogefüge ist die Entkohlung und die Entstehung von Rissen deutlich zu verfolgen (Abb. 116).

Durch die Entkohlung tritt eine Veränderung der Festigkeitseigenschaften ein, und zwar nimmt die Zugfestigkeit ab, ganz besonders aber die Kerbzähigkeit, Dehnung und Einschnürung. Abb. 117 läßt im übrigen erkennen, daß die Einwirkung des Wasserstoffs erst oberhalb 350° plötzlich einsetzt und ziemlich unabhängig vom Kohlenstoffgehalt ist. Durch Kaltverformung kann die Einwirkung des Wasserstoffs beschleunigt werden, wie F. K. Naumann ebenfalls gezeigt hat (Abb. 118).

Ein großes Korn ist ungünstig für den Angriff des Wasserstoffs (Inglis). Ein Vergüten und eine dadurch hervorgerufene gleichmäßige Verteilung der Karbide vermindert

die Gefahr der Rißbildung etwas (Fry). Primärzeilen sind häufig der Ort eines verstärkten Angriffs, ähnlich wie die Korngrenzen.

Die Einwirkung von hochgespanntem Wasserstoff bei Temperaturen von 400 bis 600° unterscheidet sich grundsätzlich von der Entkohlung von Stählen durch wasserstoffhaltige Gase bei hohen Temperaturen. F. K. Naumann hat darauf hingewiesen, daß die Entkohlung wahrscheinlich auf den immer noch im Wasserstoff vorhandenen Sauerstoff zurückzuführen ist, während die im vorstehenden beschriebene Einwirkung des Wasserstoffs bei dem Hochdruckverfahren eine typische Wirkung des trocknen Wasserstoffs selbst ist. Daß die Verhältnisse in der Praxis tatsächlich diesen Versuchen entsprechen, zeigt Abb. 119. An einem durch Wasserstoff angegriffenen Reaktionsgefäß wurde durch Probeentnahme in verschiedenen Schichten die Entkohlung, der Abfall der Kerbzähigkeit und der Dehnung bei 20° und 450° belegt.

Die entkohlende und zerstörende Wirkung des Wasserstoffs kann durch Zusatz von Chrom oder anderen starken Karbidbildnern sehr stark unterbunden werden (s. A. Fry, W. Baukloh und A. Guthmann, H. L. Maxwell und F. K. Naumann, S. 127). Man wählt meist in Rücksicht auf die Preiswürdigkeit solcher Legierungen Chromzusätze von 1 bis 6% und außerdem noch Zusätze von Molybdän, Vanadin, Wolfram und Titan und manchmal auch

Hessenbruch, Zunderfeste Legierungen.

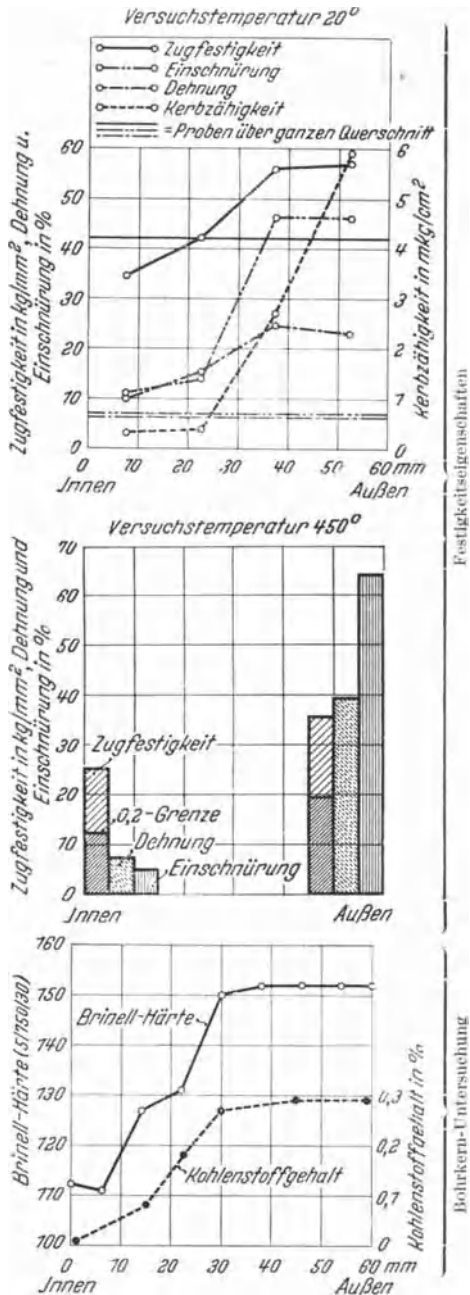


Abb. 119. Durch Wasserstoff angegriffenes Reaktionsgefäß.

Zahlentafel 15.

Bezeichnung	Analyse							Sonstiges
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	
SAE 1012	0,12	0,30/0,60	0,15/0,30	0,045	0,055			
„ 1045	0,40/0,50	0,60/0,90	0,15/0,30	0,045	0,055			
„ 2315	0,10/0,20	0,30/0,60	0,15/0,30				3,25/3,75	
„ 3115	0,10/0,20	0,30/0,60	0,15/0,30			0,45/0,75	1,0/1,5	
„ 4130	0,25/0,30	0,50/0,80	0,15/0,30			0,50/0,80		0,15/0,25 Mo
„ 5120	0,15/0,25	0,30/0,60	0,15/0,30	0,040	0,050	0,60/0,90		
„ 6120	0,15/0,25	0,30/0,60	0,15/0,30			0,80/1,10		0,15/0,18 V
„ 7260	0,50/0,70	0,30	0,15/0,30			0,50/1,00		1,50/2,00 W
ATV 1	0,30					11	36	
NCT 3	0,15		1,00			25	20	
Midvale 2520	0,18					25	20	
ATV 3	0,40					14	26	3,5 W
Uniloy Nr. 2	0,20		1,50			21	12	1 Cu
Resistal 2600	0,40		1,50			8	22	
17 A	0,40					8	20	

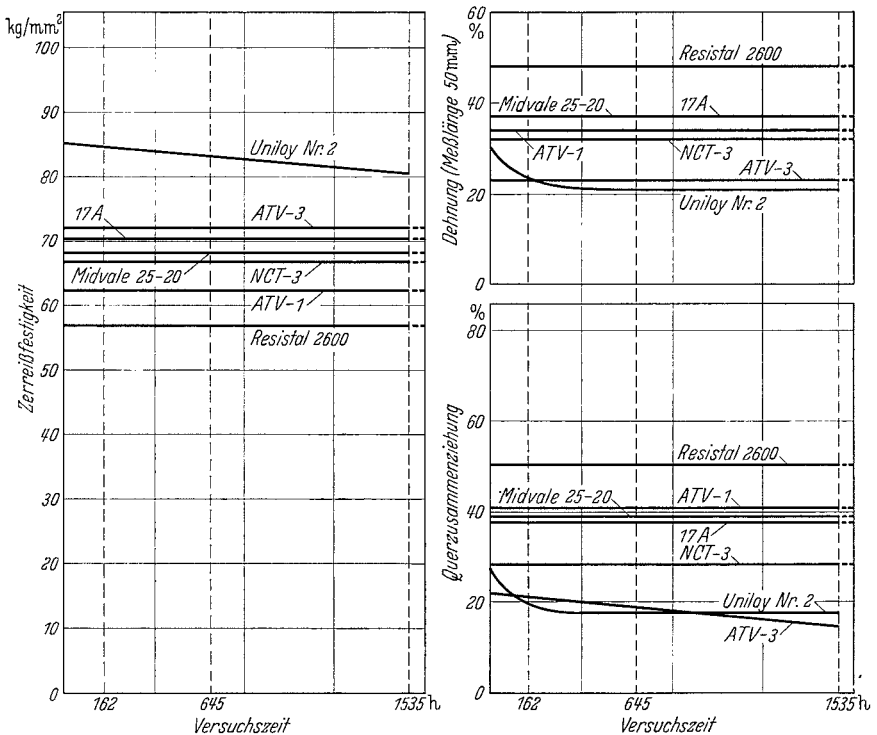


Abb. 121. Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften von CrNi-Legierungen durch Ammoniaksynthese. (Nach Maxwell.)

Chrom-Wolfram- und Chrom-Vanadin-Stählen hinsichtlich der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch lang dauerndes Glühen bei 500° und 1000 Atm. Druck in einem Gemisch von 3 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Stickstoff¹. Die vorstehende Zahlentafel gibt zunächst eine Zusammenstellung der untersuchten Stähle und Chrom-Nickel-Legierungen, und Abb. 121 und 122 zeigen die Ergebnisse der

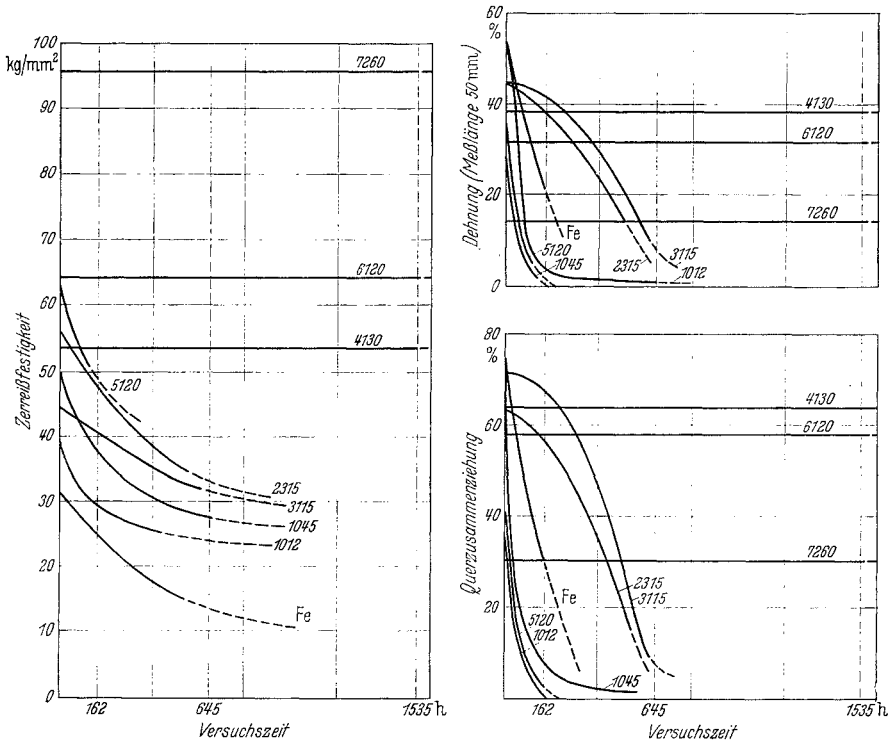


Abb. 122. Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften von Stahl und Eisen durch Ammoniaksynthese. (Nach Maxwell.)

Festigkeitsprüfungen an Flachstäben von etwa 12,5 × 25 mm Querschnitt, die 162, 645 bzw. 1535 Stunden dem Ammoniakgemisch ausgesetzt waren.

Die Abbildungen zeigen die Veränderung der Festigkeit, Dehnung und Kontraktion durch diese Behandlung. Man sieht, daß normale Kohlenstoffstähle und auch Nickel- sowie niedrig legierte Chrom-Nickel-Stähle nach etwa 650stündigem Angriff des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches vollkommen brüchig geworden sind, so daß Dehnung und

¹ Maxwell, H. L.: Trans. Amer. Soc. Met. 24, 213/224 (1936).

Kontraktion praktisch null sind. Von den höher legierten Chrom-Nickel-Legierungen hat sich bei dieser Behandlung nur eine kupferhaltige Chrom-Nickel-Legierung verändert, während alle anderen ihre Festigkeit durch das lange Glühen in dem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch nicht verloren haben. Auch F. K. Naumann berichtet, daß bei 600° und 300 Atm. Wasserstoffdruck Chrom-Stähle und Chrom-Nickel-Stähle vom Typ der nichtrostenden und hitzebeständigen Legierungen sämtlich unangegriffen blieben. Man kann in solchen Legierungen den Kohlenstoffgehalt ebenfalls beträchtlich steigern, ohne daß Wasserstoffempfindlichkeit eintritt. Für Bauteile von Apparaturen für die Ammoniaksynthese und verwandte Gebiete werden daher die höher legierten Chrom-Nickel-Legierungen ebenfalls großes Interesse beanspruchen, da sie mit den hohen Festigkeiten in der Kälte und in der Wärme, die diese Legierungen besitzen, hohe Zähigkeit verbinden. Aus Abb. 122 geht hervor, daß der Chrom-Wolfram-Stahl seine hohe Festigkeit von etwa 100 kg/mm² trotz der Behandlung mit einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch bei 500° beibehalten hat, allerdings beträgt die Dehnung nur etwa 13% gegenüber ähnlichen Festigkeiten, verbunden mit 30% Dehnung, wie man sie bei Legierungen mit 35% Ni, 20% Cr, Rest Eisen erzielen kann.

An den austenitischen Legierungen wird allerdings eine Abnahme der Zähigkeit beobachtet, die auf die Wasserstoffaufnahme zurückzuführen ist. H. J. Schiffler und E. Baerlecken haben durch 120stündige Behandlung mit Wasserstoff von 600° und 1000 Atm. derartige Verminderungen der Zähigkeit erhalten. Die Sprödigkeit scheint an Nickel gebunden zu sein und durch Zusätze von W und Mo vermindert zu werden. Trotzdem werden austenitische Cr-Ni-Stähle und -Legierungen für das Claude-Casale-Verfahren verwendet, weil der Nickelgehalt eine Nitrierung und dadurch eintretende Ribbildung verhindert. Durch Ausglühen kann die durch Wasserstoff eingetretene Versprödung der austenitischen Legierungen rückgängig gemacht werden. Auch Kupfer und Kupfer-Nickel-Legierungen werden unter gewissen Umständen von Wasserstoff bei 400 bis 600° und 200 bis 300 Atm. zerstört. Es tritt meist infolge von Sauerstoffresten interkristalliner Zerfall ein. Außerdem beobachtet man, ähnlich wie bei Stählen, ein Wachsen der Metallstücke (Vanick).

Manchmal schützt ein Überzug aus Aluminium vor tieferem H₂-Angriff. Technische Anwendung scheinen solche Stähle jedoch in Hydrierungsanlagen nicht gefunden zu haben.

Infolge der hohen Beständigkeit von Chrom-Nickel-Legierungen gegen Wasserstoff und Stickstoff bei Temperaturen von 500° hat sich in Amerika für warmfeste Bauteile von Nitrieröfen, in denen ähnliche Verhältnisse wie bei der Ammoniaksynthese, jedoch normaler Druck, vorherrschen, die Verwendung von Chrom-Nickel-Legierungen mit mindestens 25%

Nickel bewährt¹. Daß Chrom-Nickel-Legierungen in ihren Festigkeits-eigenschaften durch langes Glühen in Ammoniak bei Temperaturen von etwa 500° nicht verändert werden, zeigen auch die nachfolgend beschriebenen Versuche: Kerbschlagproben von Legierungen mit 60 bis 80 % Ni und 15 bis 20 % Cr, sowie Eisen und Nickel wurden 9 Stunden in Ammoniak bei 900° erhitzt und dann zerschlagen. Die nachfolgende Zahlentafel zeigt die Veränderung der Kerbzähigkeitswerte.

Zahlentafel 16.

Legierung und Chargen-Nr.	Analyse	Kerbzähigkeit des Ausgangs- materials mkg/cm ²	Kerbzähigkeit nach 9 Stunden Glühen bei 900° in NH ₃ mkg/cm ²	Änderung des Gefüges nach 9 Stunden Glühen in NH ₃
Cr-Ni „B“ 15/494	60 Ni, 18,5 Cr Rest Fe	19,19	19,95	Ausscheidung (auch im unbehandelten Mate- rial vorhanden) sind stärker geworden, sonst keine Verände- rung
Cr-Ni „C“ 16/618	80 Ni, 20 Cr	23,39	19,10	Keine Veränderung
Cr-Ni „B7M“ 26/911	60 Ni, 15 Cr, 7 Mo Rest Fe	13,80	12,25	Ähnlich wie „B“
Ni-Mn 26/556	99 Ni, 1 Mn	19,20	17,19	Keine Veränderung
El-Fe 27/1316	99,9 Fe	9,15	0,35	An der Oberfl. feine Nitridausscheidungen

Bei den Chrom-Nickel-Legierungen und dem Nickel sind die Kerbzähigkeitswerte gegenüber dem nicht behandelten Zustand praktisch nicht verändert, während beim Eisen infolge der eingetretenen Nitrierung eine starke Verminderung der Kerbzähigkeit eingetreten ist.

3. Der Angriff durch Wasserdampf.

Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs kann durch geringe Mengen von mitgeführtem Wasserdampf in eine oxydierende Wirkung umgewandelt werden. Für reines Eisen sind die Gleichgewichtsverhältnisse der Reduktion und Oxydation durch ein Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur recht eingehend untersucht worden. Abb. 123 gibt eine Zusammenstellung, aus der man für alle Wasserstoff-Wasserdampf-Gemische und Temperaturen zwischen 500 und 1400° entnehmen kann, ob eine oxydierende oder reduzierende Wirkung des Gasgemisches eintritt. Diese Gleichgewichtslinie wird jedoch durch die Anwesenheit anderer Elemente, z. B. des Chroms oder des Aluminiums, sehr stark verschoben, und so kommt es, daß unter gewissen Bedingungen

¹ Book of Stainless Steels, 2. Aufl., S. 644.

Wasserdampf eine stärker oxydierende Wirkung ausüben kann als Luft oder Kohlensäure (s. Abb. 112).

F. Nehl¹ hat gezeigt, daß oberhalb 800° der Sauerstoff des sich spaltenden Wasserdampfes besonders aggressiv ist. Besonders stark ist der Angriff, wenn ein Stahl > 0,08% Kupfer enthält. Der Angriff geht bevorzugt auf den Korngrenzen vor sich. Geringe Nickelgehalte wirken der verschlechternden Wirkung des Kupfers entgegen und können diese vollkommen neutralisieren.

Hochlegierte Chrom-Nickel-Legierungen können ebenfalls durch feuchten Wasserstoff bzw. Wasserdampf, der sich bei hohen Temperaturen zum Teil in Wasserstoff und Sauerstoff aufspaltet, sehr stark oxydiert werden. Ob nun der gleichzeitig vorhandene Wasserstoff (siehe Arbeit Naumann) einen anderen Aufbau der Oxydhaut bedingt, oder ob der Sauerstoff im Entstehungszustand besonders heftig oxydierend wirkt, ist nicht genau untersucht worden und noch unklar.

Bei mittleren Temperaturen von etwa 200 bis 500°, bei denen eine Zersetzung des Wasserdampfes noch nicht eintritt, hat überhitzter Wasserdampf, ähnlich wie der Wasserstoff, eine starke Einwirkung auf Metalle und Legierungen. C. A. Crawford und R. Worthington² berichten von dem Angriff von überhitztem Wasserdampf in Dampfturbinen auf Nickel und Monel-Metall. Oberhalb einer Temperatur von 170° treten Zerstörungen auf den Korngrenzen auf, die als

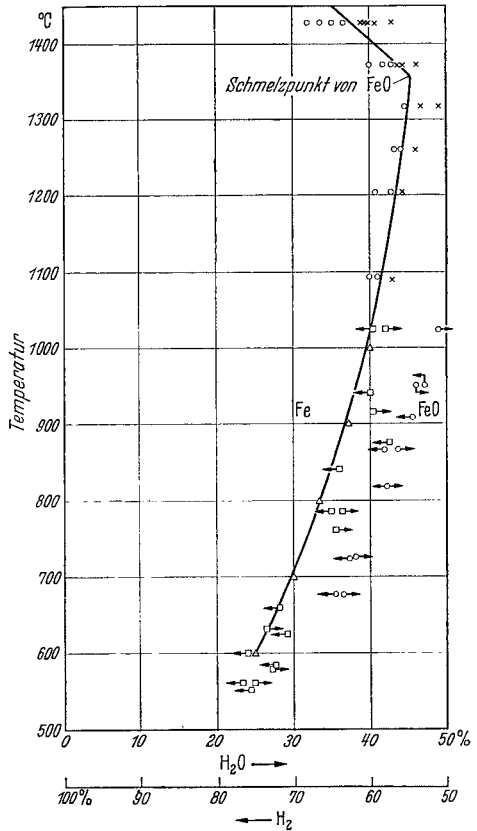


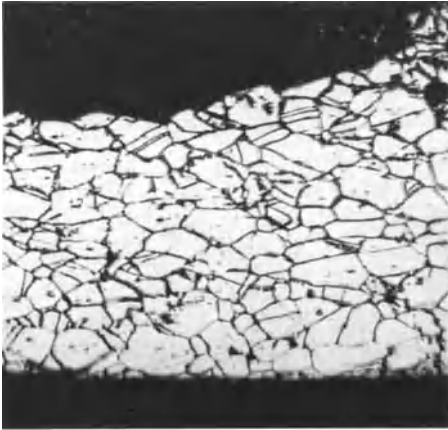
Abb. 123. Gleichgewichte im System Fe-FeO-H₂-H₂O.

- × Murphy, Wood u. Jominy, Oxydation des Fe;
- Murphy, Wood u. Jominy, Reduktion des Fe;
- → Chaudron, Oxydation des Fe;
- ← □ Chaudron, Reduktion des Fe;
- + Eastman und Evans, Oxydation des Fe;
- +○ Eastman und Evans, Reduktion des Fe;
- △ Emmett und Schultz.

¹ Nehl, F.: Stahl u. Eisen 58, 779/784 (1938).

² Crawford, C. A. u. R. Worthington: Symp. Eff. Temp. Met. Philadelphia 1931, 557/588.

Dampfbrüchigkeit bezeichnet werden. Die Erscheinung wird durch Spannungen begünstigt und tritt bei Temperaturen von 480 bis 500° ziemlich schnell ein. J. F. Saffy¹ beobachtete nach einer sieben-tägigen Behandlung von Monel-Metall bei einer Temperatur von 480°



geätzt und abpoliert

× 175

Abb. 124. Nickeldichtung aus einer Hochdruckturbine (Oberfläche).

eine 1 mm tiefe interkristalline Zerstörung. Dabei zeigte sich Monel-Metall gegen diese Dampfbrüchigkeit etwas weniger anfällig als reines Nickel. Abb. 124 zeigt ein Stück Nickel aus einer Labyrinthdichtung einer Hochdruckturbine, welches bei einer Temperatur von 450 bis 500° C vollkommen brüchig wurde, während dasselbe Metall bei einer Temperatur von 400° gänzlich unangegriffen blieb. Unter denselben Bedingungen benutztes Monel-Metall verhielt sich zwar besser ohne jedoch ganz frei von diesem Fehler zu sein.

Eine Legierung aus 35 Ni, 20 Cr, Rest Eisen zeigte sich auch bei den höchsten vorkommenden Temperaturen dem Angriff des überhitzten Wasserdampfes bei den hohen Drucken gewachsen.

4. Der Angriff durch Stickstoff.

Wenn man bei hohen Temperaturen Metalle und Metallegierungen erhitzter Luft aussetzt, so ist die auftretende Oxydation meist so stark, daß dadurch die Reaktionen zwischen dem Stickstoff der Luft und den Metallegierungen überschattet werden. Dazu kommt, daß die Nitride des Eisens und des Nickels bei hohen Temperaturen nicht mehr beständig sind, so daß der Zersetzungsdruck meist größer wird als der Teildruck des Stickstoffs in der Atmosphäre. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn es sich um Legierungen handelt, die Chrom, Aluminium, Beryllium, Titan und ähnliche Elemente enthalten, die beständige Nitride zu bilden imstande sind. Bekanntlich nutzt man die Eigenschaft der Bindung des Stickstoffs durch Chrom und Aluminium bei der Nitrierhärtung aus, indem man den Nitrierstählen Zusätze von 1% Cr und 1% Al gibt, wodurch bei Temperaturen von etwa 500° beständige Stickstoffverbindungen in dem Stahl auftreten, die sich durch eine außergewöhnlich hohe Härte auszeichnen. Zusätze von Vanadin,

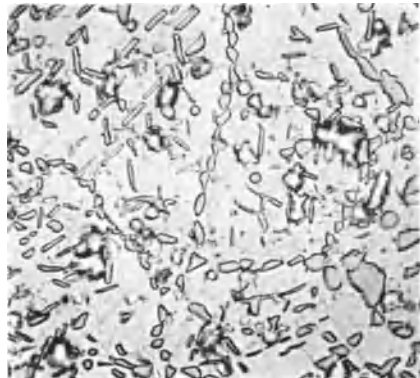
¹ Saffy, J. F.: Techn. mod. 20, 599 (1928).

Molybdän und Titan haben sich ebenfalls als günstig für die Bindung des Stickstoffs erwiesen, während größere Zusätze von Nickel die Aufnahme des Stickstoffs erschweren. Setzt man den Stählen so viel Nickel zu, daß sie austenitisch werden, so geht die Nitrierfähigkeit nahezu verloren, allerdings kann man durch ein Entpassivierungsverfahren bei Gehalten von z. B. 18 Cr und 8 Ni wieder eine Nitrierhärtung ermöglichen (Engl. Patent Firth). Bei noch höheren Nickelgehalten von z. B. 35, 60 oder 80%, wie sie in den Heizleiter-Legierungen vorkommen, tritt dagegen bei Temperaturen von 500 bis 550° keine Stickstoffaufnahme, und infolgedessen auch keine Oberflächenhärtung ein. Derartige Legierungen dienen daher mit Vorteil für die Baustoffe

von Nitrieröfen und Muffeln, in denen Bauteile aus Nitrierstahl in Ammoniakatmosphäre oberflächlich gehärtet werden.

Während bei Temperaturen von 500 bis 800° in hochnickelhaltigen Chrom-Nickel-Legierungen eine Stickstoffaufnahme nicht eintritt, verändert sich das Bild sehr stark, wenn die Temperatur in die Gegend von 1000° kommt. Bei Legierungen mit 15 bis 25% Cr tritt dann, trotz des hohen Nickelgehaltes, eine Stickstoffaufnahme ein, die sich jedoch ganz anders äußert, als bei den Nitrierstählen. Hier tritt über den ganzen Querschnitt eine Nitridbildung auf, die sich im Schlift erkennen läßt. Sie erzeugt zwar keine Härtung der Legierung, wie bei einer Nitrierhärtung, und dennoch schadet

sie den Heizleiter-Legierungen insofern, als offenbar eine Verarmung an Chrom in der Grundmasse der Legierung durch die Nitridbildung eintritt (W. Hessenbruch, E. Horst und



Königsw.-Glycerin

× 175

Abb. 125. Chrom-Nickel-Eisen-Legierung (35% Ni, 20% Cr, Rest Fe) nach dem Glühen in Stickstoff bei 1050° C.



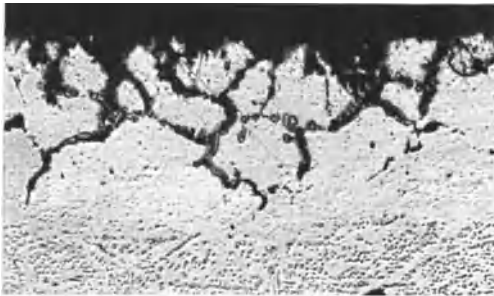
Königsw.-Glycerin

× 175

Abb. 126. Chromnitride (?) in Ofenbauteil aus einer Legierung mit 60% Ni, 18,5% Cr, Rest Fe.

K. Schichtel¹⁾. Abb. 125 zeigt das Gefüge einer Legierung mit 35 Ni, 20 Cr nach 70stündiger Glühung in Stickstoff bei 1050°. Die Nitride sind auf den Korngrenzen und im Inneren ausgeschieden und zeigen häufig eine nadelförmige Struktur. Daneben kommt es zu Bildungen von perlitartigen Strukturen (Abb. 126 und Abb. 136, s. S. 144).

Die Stickstoffaufnahme von Heizleiter-Legierungen aus Chromnickel hat für die Praxis eine gewisse Bedeutung z. B. für Aluminium-Schmelzöfen. An Heizspiralen solcher Öfen beobachtet man häufig Stickstoffaufnahme, und dadurch eine Beschleunigung der Verzunderung. Vielleicht hat man, ähnlich wie bei den Carbideinschlüssen, die Beschleunigung



ungeätzt

× 60

Abb. 127. Heizleiter aus Aluminium-Schmelzöfen (Stickstoffaufnahme).

einerseits in einer Verarmung der Grundmasse an Chrom, andererseits aber auch in einer Beeinflussung der an der Oberfläche liegenden Korngrenzen zu suchen. Es ist anzunehmen, daß das Nitrid, ähnlich wie die Carbide, einen anderen Ausdehnungskoeffizienten, als die Legierung hat, und daß dadurch bei dem dauernden Abkühlen und Wieder-

erhitzen das Aufreißen der Korngrenzen an der Oberfläche begünstigt wird. Jedenfalls könnte man so etwa die Mikroaufnahme deuten, die Abb. 127 aus einer Untersuchung von Heizleitern eines Aluminium-Schmelzofens zeigt. Es handelt sich um eine Legierung mit 35 Ni, 20 Cr. Die Heizleiter waren 2,5 Monate in Betrieb. Das Innere des Drahtes enthält zahllose Nitrideinschlüsse, an die sich die durch Oxydation zerstörte Oberfläche anschließt. Man sieht aus den Bildern sehr schön, wie der Angriff zunächst an den Korngrenzen eintritt. Nach 9 Monaten war eine Schicht von etwa 0,8 mm Dicke von der Oberfläche her vollkommen zerstört.

Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Legierungen mit 60 Ni, 15 bis 20 Cr, Rest Fe auf. Mit steigendem Nickelgehalt und fallendem Eisengehalt wird jedoch die Nitridbildung, selbst bei gleichbleibendem Chromgehalt, geringer. Stickstoff gehört also auch zu den Elementen, die, ähnlich wie der Wasserstoff, keine Schutzwirkung der Oberfläche hervorrufen, sondern tief in das Innere des Drahtes eindringen und dort Reaktionen mit der Legierung eingehen. Die Zerstörung wird meist nur nach längerem Gebrauch sichtbar. Es tritt eine geringe Verkürzung der

¹⁾ Hessenbruch, W., E. Horst u. K. Schichtel: Arch. Eisenhüttenw. 11, 225/229 (1937/38).

Lebensdauer solcher Heizleiter auf, aber ein rasches Versagen infolge von Nitrierung ist bisher nicht beobachtet worden.

Eine viel wichtigere Rolle spielt der Stickstoff dagegen bei den hitzebeständigen Legierungen auf Chrom-Aluminium-Eisen-Basis (A. Fry¹; A. Grunert, W. Hessenbruch und K. Schichtel²; E. Houdremont³; W. Hessenbruch⁴; E. Houdremont und G. Bandel⁵; G. Bandel⁶; W. Hessenbruch, E. Horst und K. Schichtel⁷).

Der Stickstoff dringt in die Legierung ein unter Bildung von Chrom- und Aluminiumnitriden. Bei reinen Chrom-Eisen-Legierungen drückt sich dies am sichtbarsten darin aus, daß zunächst nadelförmige Nitridausscheidungen auftreten, denen bei weiterer Nitrierung Gebiete von Austenit folgen. Dieser Stickstoffaustenit entsteht dadurch, daß das γ -Gebiet, welches im System Eisen-Chrom bei etwa

¹ Fry, A.: Techn. Mitt. Krupp 1, 1/11 (1933).

² Grunert, A., W. Hessenbruch u. K. Schichtel: Elektrowärme 5, 2/11 (1935).

³ Houdremont, E.: Sonderstahlkunde, S. 461/462. Berlin 1935.

⁴ Hessenbruch, W.: Chem. Fabrik 9, 525/529 (1936).

⁵ Houdremont, E. u. G. Bandel: Arch. Eisenhüttenw. 11, 131/138 (1937/38).

⁶ Bandel, G.: Arch. Eisenhüttenw. 11, 139/144 (1937/38).

⁷ Hessenbruch, W., E. Horst u. K. Schichtel: Arch. Eisenhüttenw. 11, 225/229 (1937/38).

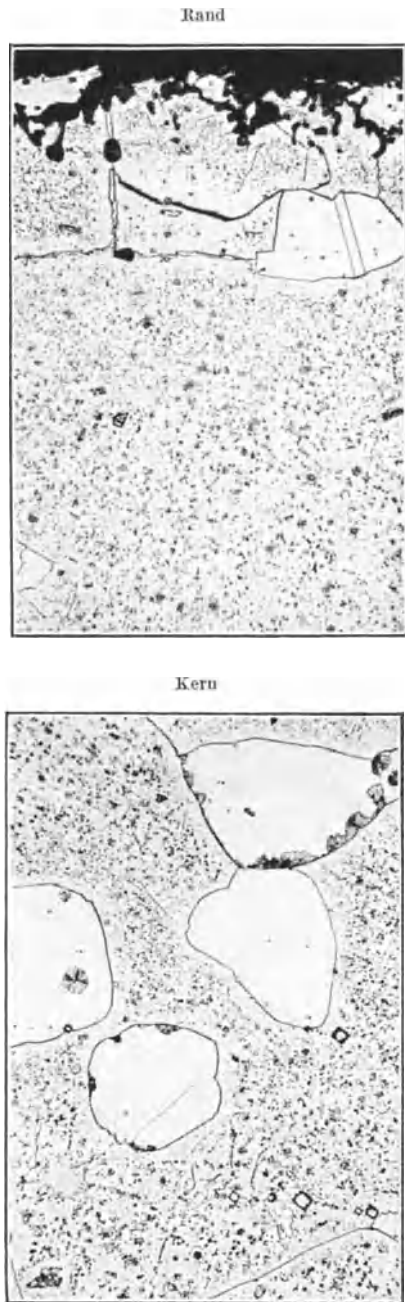


Abb. 128. Bildung von Stickstoffaustenit und Nadeln im Ferrit bei einem Stahl mit 30% Cr nach 1000-stündiger Luftführung bei 1200° C. (Nach G. Bandel.)

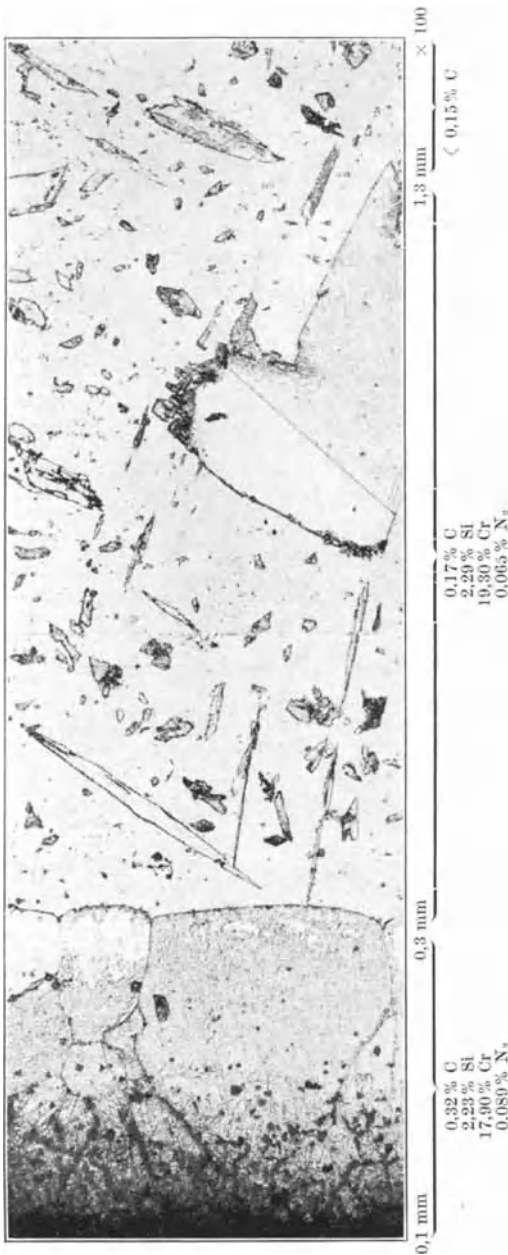


Abb. 129. Bildung austenitischer oder martensitischer Gefügebestandteile an der Oberfläche eines Stahls mit 19% Cr und 2,3% Si nach 200 Stunden Glühen bei 1200° an Luft. (Nach G. Bandel.)

12 bis 13% Cr abge-schnürt worden ist, mit steigendem Stickstoffgehalt erweitert wird, ähnlich wie dies für einen steigenden Kohlenstoffgehalt von E. C. Bain gezeigt worden ist (s. Abb. 73). Abb. 128 zeigt ein 30%iges Chromeisen nach 1000stündiger Glühung bei 1200° in Stickstoff. Man erkennt die feinen Nitridnadeln und die groben, durch ihre Zwillingsbildung erkenntlichen Austenitkörner. Es liegt in der Natur der Sache, daß der Austenit um so leichter auftritt, je niedriger der Chromgehalt ist, also in 20%igen Chrom-Eisen-Legierungen schneller, als in solchen mit 30% Chrom. Die Verhältnisse liegen bei Chrom-Eisen-Silizium-Legierungen ganz ähnlich, nur scheint hier die Aufnahme des Stickstoffs noch beschleunigt zu werden. Nach 200-stündigem Glühen bei 1200° an Luft bilden sich auch hier austenitische Gefügebestandteile (Abb. 129). Die Veränderung der Zusammensetzung und die Stickstoffaufnahme

in den einzelnen Schichten ist in der Abbildung angegeben. Eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung ist nicht eingetreten.

Es ist auffällig, daß der Chromgehalt nach der Oberfläche hin abnimmt.

Setzt man Chrom-Eisen-Legierungen noch Aluminium zu, so treten außerordentlich typische Einschlüsse auf, mit geradlinigen Begrenzungen und einem großen Formenreichtum (Abb. 135, 136). Die Einschlüsse wurden von dem Verfasser zunächst für Oxyde gehalten¹, da sie mit Vorliebe in der Nähe stark oxydierter Stellen von Heizleitern aus Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen auftreten, obwohl A. Fry vermutet hatte, daß sie aus Nitriden beständen. Eine nähere Untersuchung der Einschlüsse durch Isolierung und Analyse derselben ergab jedoch, daß es sich um hoch stickstoffhaltige Nitride handelt.

Die Bildung dieser Einschlüsse ist darauf zurückzuführen, daß Aluminium eine noch stärkere Neigung zur Nitridbildung besitzt als Chrom. Die Bildungswärmen der in Frage kommenden Nitride gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

Eisennitrid	3 000 kcal
Chromnitrid	29 500 kcal
Aluminiumnitrid	56 000 kcal

Das Aluminiumnitrid ist außerdem wesentlich stabiler als das Chromnitrid, welches nach den Angaben von A. Fry² bei 900° bereits zu zerfallen beginnt. Bei der Erhitzung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung in Stickstoff oberhalb 900° tritt daher zunächst eine Anlagerung des Stickstoffs an Aluminium ein, wodurch die Grundmasse an Aluminium verarmt. Es scheint jedoch so, als ob das Chrom sich, selbst bei Anwesenheit von Aluminium, ebenfalls an der Nitridbildung beteiligt, wie nachfolgend noch gezeigt wird. Bei weiterer Aufnahme von Stickstoff tritt dann die Verarmung der Grundmasse an Chrom auf, bzw. die Verschiebung der Begrenzung des γ -Mischkristall-Gebietes, die zu dem Erscheinen der austenitischen Gefügebestandteile führt.

Wenn diese Auffassung zu Recht besteht, müssen sich auch in Eisen-Aluminium-Legierungen ohne Chrom Aluminiumnitride bilden, wenn diese Legierungen in Stickstoff geglüht werden. Eisen-Aluminium-Legierungen sind bei weitem nicht so oxydationsbeständig wie Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen. Es wurde daher eine Reihe von Glühversuchen mit folgenden Legierungen vorgenommen:

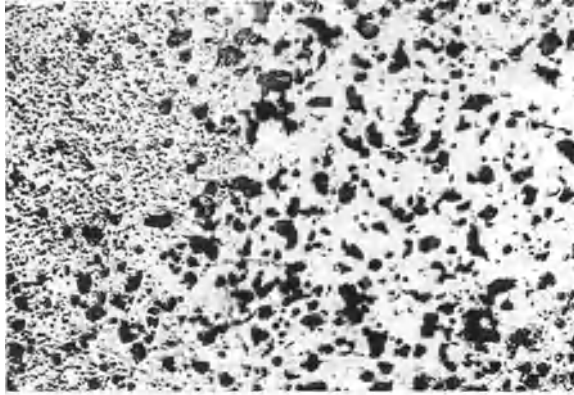
Eisen + 5 Aluminium	Eisen + 30 Chrom + 5 Aluminium
Eisen + 5 Chrom + 5 Aluminium	Eisen + 45 Chrom + 5 Aluminium
Eisen + 20 Chrom + 5 Aluminium	

wobei die chromfreien Proben bei 1200°, die chromhaltigen bei 1400° in Stickstoff geglüht wurden.

¹ Elektrowärme 5, 2/11 (1935).

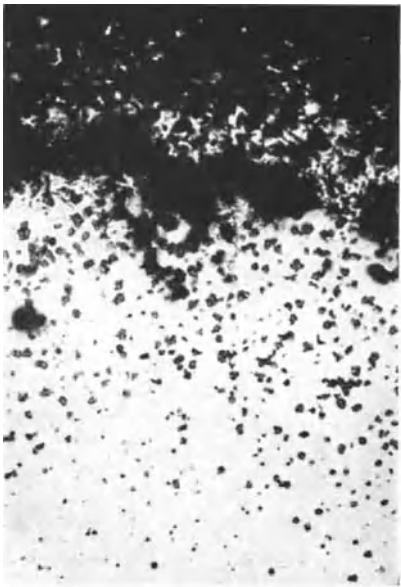
² Fry, A.: J. Iron Steel Inst. 125, 191/212 (1932). — Stahl u. Eisen 52, 713/714 (1932).

Bei einer 2- oder 5stündigen Glühung von Eisen mit 5% Aluminium ist zwar eine gewisse Oxydation, aber keinerlei Nitridbildung zu erkennen.



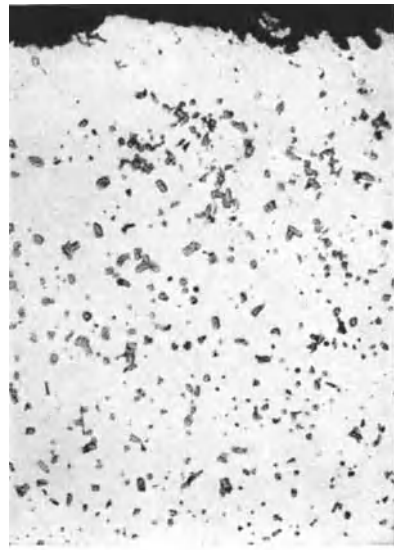
ungeätzt × 160

Abb. 130. Eisen mit 5% Al 20 Stunden bei 1200° C in Stickstoff geglüht.



ungeätzt × 160

Abb. 131. Eisen mit 5% Cr und 5% Al
5 1/2 Stunden bei 1400° C in Stickstoff geglüht
(Nähe der Oberfläche).



Königsw.-Glycerin × 160

Abb. 132. Eisen mit 20% Cr und 5% Al
2 Stunden bei 1400° C in Stickstoff geglüht
(Nähe der Oberfläche).

Nach 20stündiger Glühung ist in der Nähe der Oberfläche ein Oxydgemisch vorhanden, in dem einzelne Kristalle vorliegen, die Ähnlichkeit mit dem in Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen beobachteten Nitrid

haben (Abb. 130). Bei stärkerer Vergrößerung zeigt sich, daß in der Tat bei diesen Einschlüssen ein Durchscheinen und Reflektieren des Lichtes

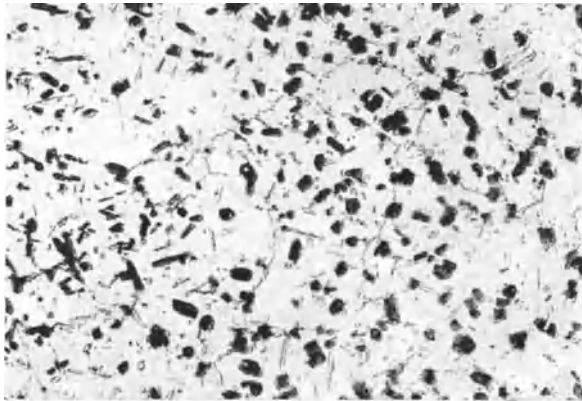


Königsw.-Glycerin

× 160

Abb. 133. Eisen mit 30% Cr und 5% Al 5 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 1400° C in Stickstoff geglüht (Nähe der Oberfläche).

an der Unterseite der Kristalle beobachtet werden kann, wie es für die Chrom-Aluminium-Nitrideinschlüsse typisch ist.



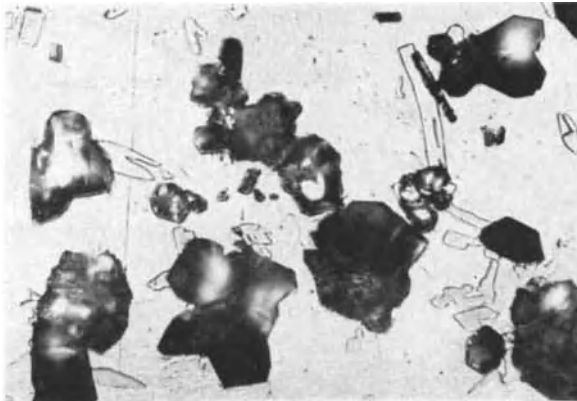
Königsw.-Glycerin

× 160

Abb. 134. Eisen mit 45% Cr und 5% Al 2 Stunden bei 1400° C in Stickstoff geglüht.

Bei 1400° treten bei der Legierung mit 5 Chrom und 5 Aluminium bereits nach 5,5 Stunden Glühung die typischen Einschlüsse auf (Abb. 131). Bei 20 Chrom und 5 Aluminium und 30 Chrom und 5 Aluminium werden sie noch ausgeprägter und deutlich erkennbar (Abb. 132 bis 133). Aus dieser Tatsache und aus den Analysen, die einen erheblichen Gehalt von Chrom in den Einschlüssen nachweisen, wurde

geschlossen, daß es sich wahrscheinlich um ein Doppelnitrid des Chroms und des Aluminiums handelt, etwa folgender Zusammensetzung:

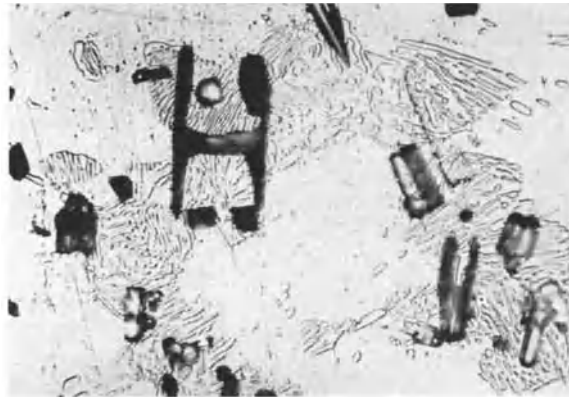


Königsw.-Glyzerin

× 960

Abb. 135. Cr-Al-Nitrideinschlüsse und Stickstoffaustenit in einer Legierung mit 45% Cr, 5% Al, Rest Fe nach 2 Stunden Glühung in Stickstoff bei 1400° C.

Bei höheren Chromgehalten treten nunmehr neben dem Nitrid auch noch austenitische und perlitische Gefügebestandteile auf (Abb. 134, 135 und 136). (Siehe auch Bandel¹.)



Königsw.-Glyzerin

× 960

Abb. 136. Cr-Al-Nitrideinschlüsse und Stickstoffperlit in einer Legierung mit 45% Cr, 5% Al, Rest Fe nach 5 1/2 Stunden Glühung in Stickstoff bei 1400° C.

Mit der Verarmung an Aluminium und an Chrom ist die Zerstörung der Schutzwirkung des Oxyds verbunden, von der auf S. 38 die Rede

¹ Bandel, G.: Arch. Eisenhüttenwes. 11 139/144 (1937/38).

ist. Man kann die Aufnahme von Stickstoff und die Nitridbildung nicht vermeiden und dennoch kann man bis zu einem gewissen Grade die Bildung des schwarzen Eisenoxydul-Zunders dadurch verhindern, daß man die Heizleiter aus Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen zunächst sorgfältig zur Bildung einer dichthaftenden Oxydschicht bringt. Das normal an Sauerstoff gebundene Aluminium wird durch den Stickstoff nicht wieder reduziert, so daß zwar in der Grundmasse das restliche

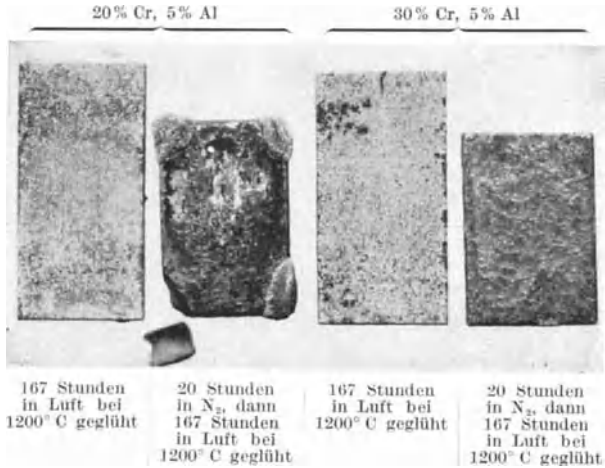


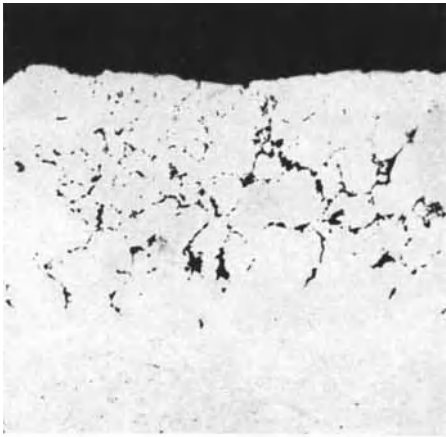
Abb. 137. Einfluß des Cr-Gehaltes von CrAlFe-Legierungen auf das Verhalten in Stickstoff bei hohen Temperaturen. (Nach Bandel.)

Aluminium und Chrom zur Nitridbildung herangezogen werden kann, ohne daß aber die schützende Oxydschicht dadurch verändert wird. Leider ist jedoch die Tonerdehaut solcher Legierungen ziemlich spröde und daher die Gefahr des Einreißens solcher Zunderschichten groß. Da der Chromgehalt sich trotz der Nitrid- und Austenitbildung nur wenig vermindert, entsteht bei der Zerstörung einer Oxydhaut auf Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen um so langsamer der schwarze Eisenoxydul-Zunder, je höher der Chromgehalt der Legierung ist (Abb. 137), worauf z. B. Bandel hingewiesen hat. Die Abb. 138 zeigt im übrigen, daß durch eine anfängliche Glühung in reinem Stickstoff die Entstehung einer schützenden Oxydhaut verhindert wird, so daß bei der dann anschließenden Glühung in Luft die Schutzwirkung besonders an den Ecken der Stücke mit 20% Cr und 5% Al der sammetartige, leicht abbröckelnde FeO-Zunder entsteht.

Wenn CrAlFe-Legierungen in stickstoffhaltigen Atmosphären zur Anwendung kommen müssen, ist daher auf einen hohen Chromgehalt und eine anfänglich gute Ausbildung einer schützenden Oxydhaut aus Cr₂O₃ und Al₂O₃ Wert zu legen.

5. Der Angriff von Säuredämpfen und Halogenen.

Chloride und Nitrate werden als Salzbäder in der Technik verwendet. Der Angriff dieser geschmolzenen Salze auf Chrom-Nickel-Legierungen wird an anderer Stelle (s. S. 160) behandelt. In Emaillieröfen und Salzglasieröfen enthält die Atmosphäre, ähnlich wie die Atmosphäre eines Salzbadofens, Chloride und Fluoride. Diese Halogenverbindungen greifen hitzebeständige Legierungen außerordentlich stark an. Die Wirkung besteht einerseits in einer Verschlackung und Auflösung der



ungeätzt

× 75

Abb. 138. Beginnende Chlorierung der Cr-Ni-Legierung eines Heizleiters einer Chloriermuffel aus Quarz.

Oxydhaut, da die meisten dieser Salze verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte haben, teilweise spalten sich jedoch die Halogenverbindungen weiter auf und das Chlor oder Fluor dringt tief in die Legierungen ein unter Bildung von Schwermetall-Chloriden, die zum Teil flüssig sind. (siehe auch H. Winterhager¹). Dabei ist bemerkenswert, daß durch elementares Chlor z. B. die oxydierte Oberfläche der Heizleiter selbst weniger angegriffen wird, dagegen der metallische Kern außerordentlich stark. Bekanntlich reagieren die Halogene mit den Metallen leichter

als mit den Oxyden, worauf die Verfahren zur Bestimmung von Oxydeinschlüssen in Stählen mittels Chlor und Jod beruhen.

Abb. 138 zeigt den Querschliff durch einen Chrom-Nickel-Draht aus 80 Ni, 20 Cr, der als Heizleiter für einen Chlorier-Ofen diente, und der äußerlich noch unversehrt aussah, obwohl die Heizwicklung an einzelnen Stellen vollkommen zerstört war. Die Zerstörung war dadurch eingetreten daß die Quarzmuffel, in der sich das chlorhaltige Gasgemisch befand, gerissen war, und dadurch Chlordämpfe mit der Heizwicklung in Berührung kamen. Nicht ganz so schnell wie das elementare Chlor wirken Dämpfe von Salzsäure, wenn man Chrom-Nickel-Legierungen mit 60% Ni, 18,5% Cr, Rest Fe bzw. 80% Ni, 20% Cr in einem Ofen glüht, in dem sich gleichzeitig ein Behälter mit 60% HCl, 40% H₂O und außerdem ein Eisenblech befindet. Bei einer Temperatur der Chrom-Nickel-Probe von 850 bis 900° treten im Laufe von einigen Tagen ähnliche Zerstörungen auf, wie sie bei reinem Chlor eintreten (Abb. 139). Der Angriff schreitet

¹ Winterhager, H.: Metallwirtsch. 16, 671/673 (1937).

allseitig in das Innere der Probe vor, unter Bildung von Hohlräumen und Salznestern. Über den Einfluß von geringen Spuren von Salzsäuredämpfen auf die Hitzebeständigkeit von Kupferlegierungen berichtet J. S. Dunn¹. Mengen von 0,075 % HCl in Sauerstoff steigern den Angriff des Sauerstoffs bei 725° C auf Messing mit 40,1 % Zn auf das Fünffache.

Besonders stark greifen Gase an, die Fluor enthalten. Hierauf sollte bei der Zusammenstellung von Emailen soweit als möglich Rücksicht genommen werden, denn aus den Emailen entwickeln sich beim Emaillieren Gasgemische, die die Heizleiter sehr stark angreifen (s. auch F. Arnold²). Bei gewissen industriellen Verfahren kommt Salzsäure unter hohem Druck bei Temperaturen von 400° zur Anwendung. Autoklaven für die Durchführung solcher Prozesse werden meist aus Speziallegierungen (Contra- cid, Hastelloy) gebaut. Aber alle diese bei Raumtemperatur leidlich widerstandsfähigen Legierungen (Rohn³, Rabald⁴) werden bei diesen Temperaturen schnell angegriffen.

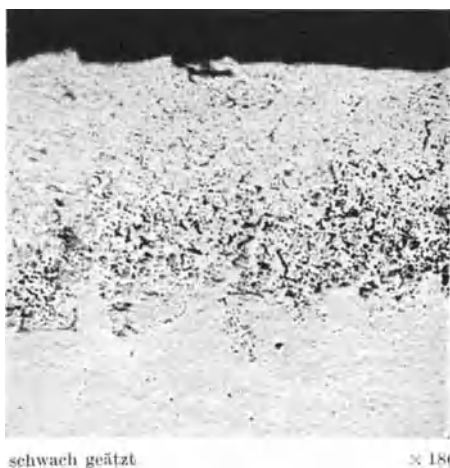


Abb. 139. Angriff von Salzsäuredämpfen bei 850 bis 900° C. auf ein eisenfreies Chrom-Nickel.

6. Der Angriff von schwefelhaltigen Gasen.

Der Angriff erhitzter Gase auf Chrom-Nickel-Legierungen ist besonders stark, wenn diese Gase Schwefel in irgendeiner Form, z. B. Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure, enthalten. Die starke Empfindlichkeit des Nickels und der Nickellegierungen gegen Schwefel ist bekannt (P. D. Merica und R. Waltenberg, G. Masing und L. Koch, O. Bachmann und W. Köster⁵). Sie äußert sich darin, daß das Nickel z. B. aus der Ofenatmosphäre Schwefel aufnimmt und durch Abscheidung von Nickelsulfid auf den Korngrenzen vollkommen brüchig wird. Der Angriff des Schwefels ist schwächer, wenn die Atmosphäre oxydierend ist, wobei es sich dann meist um die Anwesenheit von schwefeliger Säure handelt.

¹ Dunn, J. S.: J. Inst. Met. **46**, 25/52 (1931).

² Arnold, F.: Elektrowärme **7**, 145 (1937).

³ Rohn, W.: Z. Metallkde. **18**, 387 (1926).

⁴ Rabald, E.: Chem. Fabrik **11**, 293/299 (1938).

⁵ Merica, P. D. u. R. Waltenberg: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. **71**, 709 (1925). — Masing, G. u. L. Koch: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **5**, 170/174 (1926). Bachmann, O. u. W. Köster, Schweiz. Verb. Mat.-Prüf. Bericht Nr. 6 (1927).

Die Sulfide der in hitzebeständigen Legierungen vorkommenden Metalle haben selbst einen relativ hohen Schmelzpunkt (siehe Zahlentafel 17). Der Schmelzpunkt wird jedoch durch Zusatz von Metall

Zahlentafel 17. Schmelzpunkte der Sulfide und einiger Sulfid-Eutektika.

Zusammensetzung	Schmelzpunkt °C	Zusammensetzung	Schmelzpunkt °C	Zusammensetzung	Schmelzpunkt °C
Na ₂ S	978	FeS	1197	As ₂ S ₃	305
Na ₂ S ₂	445	CoS	>1100	Sb ₂ S ₃	550
K ₂ S ₂	471	NiS	787	BiS	685
Al ₂ S ₃	1100	Cu ₂ S	1130		
SiS ₂	1090	Ag ₂ S	~840	Eutektika:	
La ₂ S ₃	>2100	ZnS	>1800	Fe—FeS	985
Ce ₂ S ₃	>2000	CdS	1750	Ni—NiS	645
ThS ₂	1925	HgS	~1450	FeO—FeS	940
MoS ₃	1185	SnS	880	MnO—MnS	1350
MnS	1620	PbS	1112	FeS—MnS	1181

selbst oder Oxyd sehr stark erniedrigt. Für einen Teil der Eutektika, die in diesem Zusammenhang entstehen können, sind die Schmelzpunkte ebenfalls in der Zahlentafel angegeben. Aus dieser Zusammenstellung ist

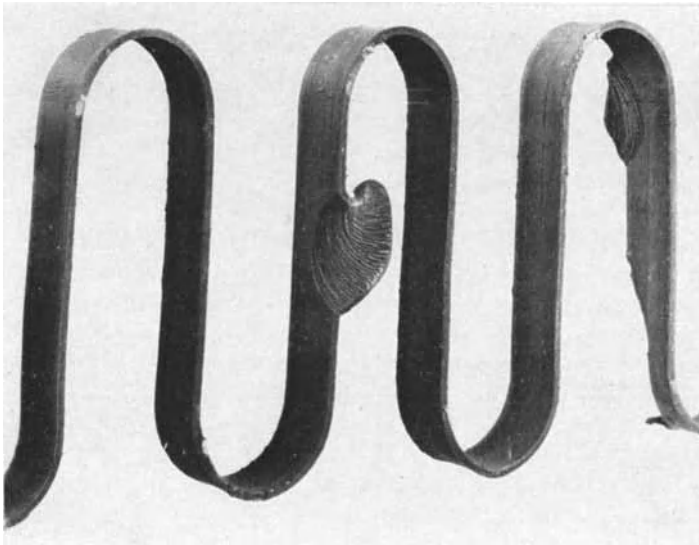


Abb. 140. Borkenförmiger Angriff auf ein Heizleiterband aus eisenfreiem Chrom-Nickel durch schwefelhaltige Gase (Schwefelpocken).

ersichtlich, daß bei der Aufnahme von Schwefel durch die hitzebeständigen Legierungen, insbesondere der nickelhaltigen, sehr niedrig schmelzende Eutektika entstehen können, die den Zusammenhang der Metallkörper bei höheren Temperaturen vollkommen zerstören. Bei dem Schwefelangriff

kommt noch dazu, daß das Sulfid ein wesentlich größeres Volumen hat als das Metall, und daß durch diese Volumenzunahme ein Wachsen der angegriffenen Stelle eintritt. Die bei Nickel bereits beobachtete Erscheinung, daß in erster Linie die Korngrenzen angegriffen werden, gilt auch für die hitzebeständigen Chrom-Nickel- u. Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen. Der anfängliche Angriff von Schwefel auf hitzebeständige Legierungen tritt meist örtlich beschränkt an einer günstig liegenden Korngrenze ein und schreitet

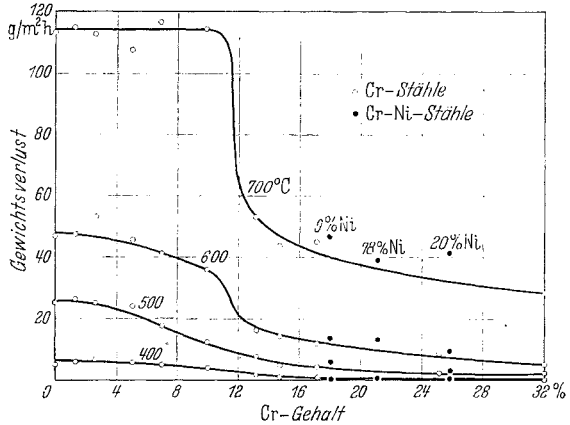


Abb. 141. Einfluß des Chromgehaltes auf die Beständigkeit von Stahl gegen Schwefelwasserstoff. (Nach Naumann.)

schnell bis zur Bildung sogenannter „Pocken“ fort. Diese als „Schwefelpocken“ bekannt gewordenen Zerstörungen zeigt z. B. Abb. 140.

Das Chrom-Nickel-Band bestand aus einer eisenfreien Chrom-Nickel-Legierung mit etwa 80% Ni, 20% Cr. Es war in einen Ofen mit schwefelhaltiger Atmosphäre eingebaut. An vielen Stellen des Bandes erkennt man kleine Pocken, während an zwei Stellen große, borkenartige Gewächse entstanden sind, die einen lagenförmigen Aufbau zeigen. Er ist entstanden durch das Wachsen der jeweils mit Sulfid durchsetzten Schicht und den darunter im Metall angesetzten weiteren Angriff. Über den Angriff von Schwefel auf hitzebeständige Legierungen sind eine große Zahl von Arbeiten gemacht worden¹, ohne daß die Verhältnisse vollkommen geklärt sind.

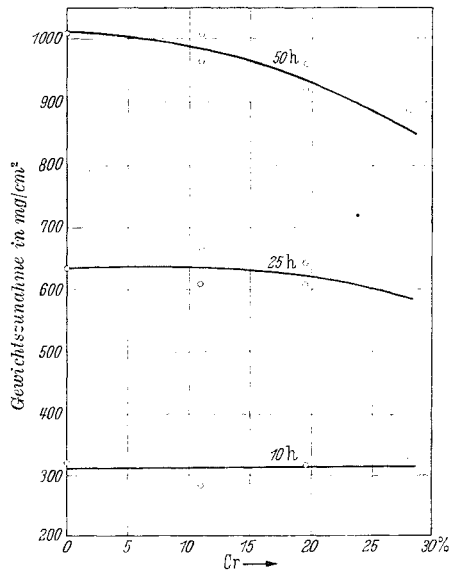


Abb. 142. Einfluß des Chromgehaltes auf die Beständigkeit von Stahl gegen Schwefelwasserstoff bei 980° C. (Nach Rickett u. Wood.)

¹ Gruber, H.: Z. Metallkde. 23 151/157 (1931). — Dittrich, E.: Chem. Fabrik 6, 25 (1933). — Ipavic, H.: „Die Heraeus Vacuumschmelze 1923/33“, S. 290/302. Hanau 1933. — Dittrich, E.: Chem. Fabrik 10, 145/150 (1937).

Ein Zusatz von Chrom zu Eisen oder Nickel verbessert die Beständigkeit gegen schwefelhaltige Gase z. B. Schwefelwasserstoff. Eine wesentliche Verbesserung tritt allerdings bei Temperaturen oberhalb 500° erst ein, wenn man z. B. zu Eisen mindestens 12% Cr zusetzt. F. K. Naumann¹ gibt Versuchsergebnisse bekannt (Abb. 141), die an verschiedenen hochlegierten Chromstählen bei Temperaturen von 400 bis 700° erzielt wurden. Man erkennt die sprunghafte Verbesserung gegenüber dem

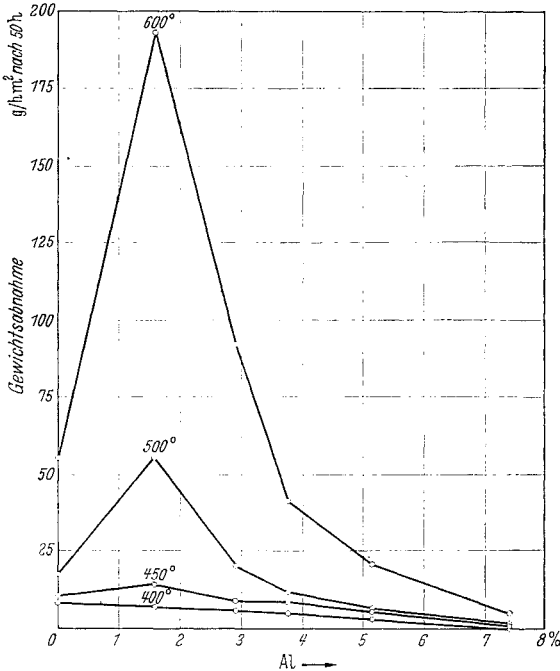


Abb. 143. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Beständigkeit von Stahl beim Glühen in Schwefelwasserstoff von Atmosphärendruck. (Nach Naumann.)

10 Stunden Versuchsdauer ist überhaupt keine Schutzwirkung vorhanden, dagegen tritt nach 50 Stunden bei Legierungen mit etwa 30% Cr eine Verlangsamung des Angriffs ein. Das Eutektikum FeO-FeS schmilzt bei 940°. Daher tritt oberhalb dieser Temperatur keine Schutzwirkung durch Chrom mehr auf.

Vergleicht man mit der Schutzwirkung von Chrom gegen Schwefel die Schutzwirkung von Chrom gegen Oxydation, so erkennt man den starken Unterschied beim Angriff von Sauerstoff und schwefelhaltigen Gasen. Beim Oxydieren entstehen dichte Schutzhäute, beim Angriff des Schwefels nur bei niedrigen Temperaturen.

¹ Naumann, F. K.: Chem. Fabrik 11, 365/384 (1938).

² Rickett, R. L. u. W. P. Wood: Trans. Amer. Soc. Met. 22, 347/389 (1934).

Angriff trocknen Schwefelwasserstoffs oberhalb 12% Cr. Stähle, bei denen ein Teil des Eisens durch Nickel ersetzt ist, verhalten sich unterhalb 750° entsprechend wie die nickelfreien Stähle. Bei höheren Temperaturen ist das Nickel unvorteilhaft, weil sich niedrigschmelzende Sulfid-Eutektika bilden.

Bei höheren Temperaturen genügen auch 15% Cr nicht mehr, einen Schutz gegen schwefelhaltige Gase zu erzeugen. Abb. 142 zeigt nach R. L. Rickett und W. P. Wood² den Einfluß verschiedener Chromgehalte auf Stahl, der von Schwefelwasserstoff bei 980° angegriffen wird. Nach

Eine wesentlich größere Schutzwirkung übt dagegen das Aluminium aus. Abb. 143 zeigt Versuchsergebnisse von F. K. Naumann. Bei 400° wird die Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Aluminium stetig verbessert. Bei höheren Temperaturen zeigt sich zunächst eine Verschlechterung; oberhalb 4% Al tritt allerdings auch hier eine starke Verbesserung auf. H. Gruber¹ konnte bei 700° die anfängliche Verschlechterung durch Aluminiumzusätze ebenfalls beobachten. Bei 800° trat dann eine stetige Verbesserung mit steigendem Aluminiumgehalt ein. Oberhalb 800° sind Aluminiumzusätze auch ohne Wirkung, ja es tritt sogar häufig eine Verstärkung des Sulfidangriffs auf. Bei 1000° wurden die Proben vollständig zerstört. Der Grund ist auch hier in dem niedrigen Schmelzpunkt des Eutektikums FeO-FeS zu erblicken (940°), selbst wenn auch durch das bei 1100° schmelzende Aluminiumsulfid Erhöhungen des Schmelzpunktes denkbar sind.

Die Verbesserung der Schwefelbeständigkeit von Nickel und Kobalt durch Zusatz von Aluminium ist dagegen auch noch bei höheren Temperaturen beträchtlich. Abb. 144 und 145 geben die Versuchsergebnisse von Gruber wieder.

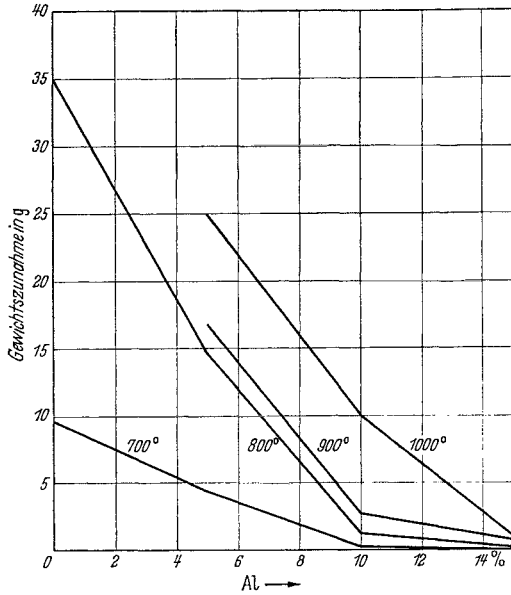


Abb. 144. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Beständigkeit von Nickel gegen Schwefelwasserstoff zwischen 700 und 1000° C. (Nach Gruber.)

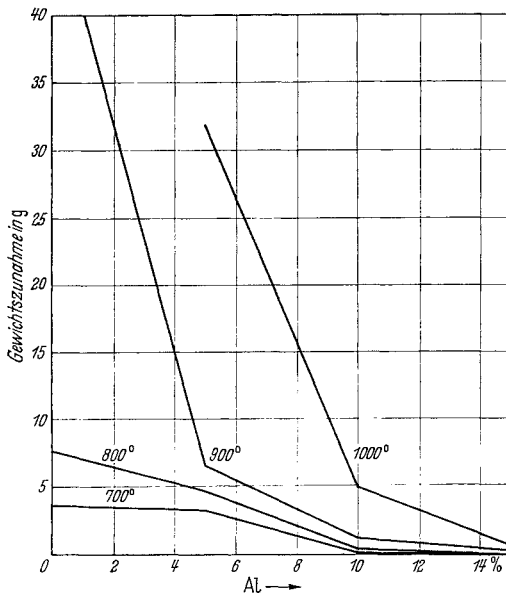
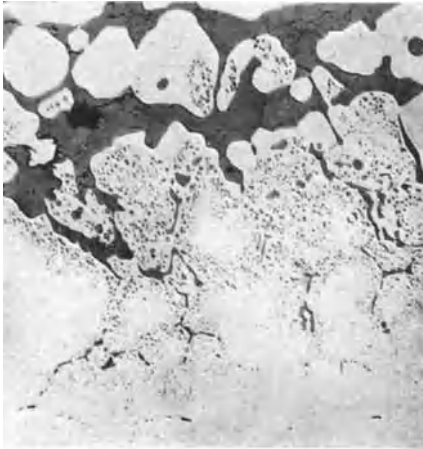


Abb. 145. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Beständigkeit von Kobalt gegen Schwefelwasserstoff zwischen 700 und 1000° C. (Nach Gruber.)

¹ Gruber, H.: Z. Metallkde. 23, 151/157 (1931).

Ähnlich wie bei Nickel und Kobalt wirken Zusätze von Aluminium und Silizium auf die Korrosion von Chrom-Nickel-Legierungen. Abb. 146

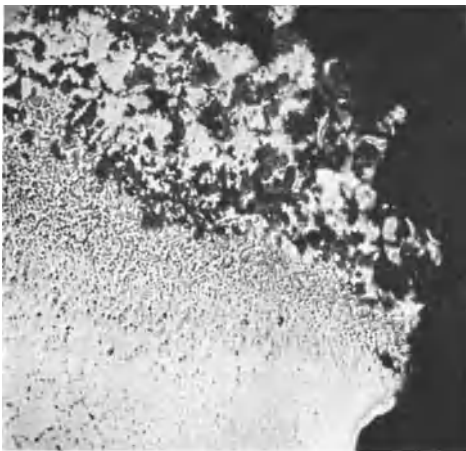


ungeätzt × 160

Abb. 146. Schwefelangriff von eisenfreiem Chrom-Nickel.

zeigt eine Mikroaufnahme, die in der Nähe der Oberfläche einer Legierung mit 80 Ni, 20 Cr gemacht wurde, nachdem dieselbe in einer schwefelhaltigen Atmosphäre 100 Stunden geglüht wurde. Nickel-sulfid ist auf den Korngrenzen eingedrungen, und auch im Inneren der Körner befindet sich ein Eutektikum Metall-Metallsulfid. Nach und nach bilden sich breite Bänder in den Korngrenzen aus, die das metallische Gefüge vollkommen auftreiben. Tritt dann nachträglich noch eine Oxydation des Sulfids auf, so entsteht das schwammige Gefüge einer Schwefelpocke, wie es z. B. in Abb. 147 zu sehen ist.

Der Angriff des Schwefels vermindert sich bei Temperaturen oberhalb 800° mit abnehmendem Nickelgehalt sehr stark. Legierungen mit z. B. 65% Ni, 15% Cr, 20% Fe werden noch sehr stark angegriffen, während Legierungen mit 25% Ni, 20% Cr schon sehr beständig sind. Die verbessernde Wirkung von Aluminium und Silizium ist auch bei diesen Legierungen nachweisbar, wie aus der Zusammenstellung von Versuchsergebnissen von Gruber hervorgeht. (Abb. 148).



ungeätzt × 60

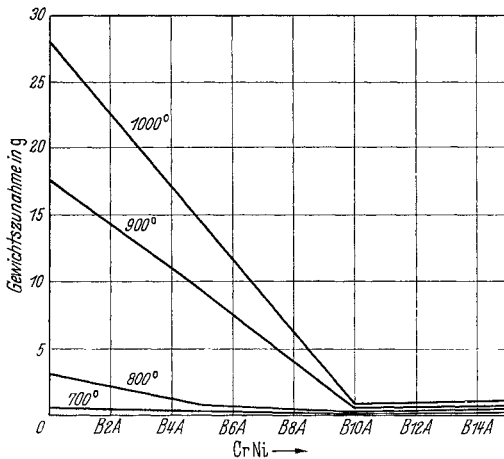
Abb. 147. Schnitt durch eine Schwefelpocke.

Von den in der zugehörigen Zahlentafel aufgeführten Proben verhielt sich besonders gut eine Legierung mit 10% Al, die auch durch Steigerung des Aluminiumgehaltes auf

15% nicht verbessert werden konnte. Die Gewichtszunahme dieser Legierung war von der Temperatur nur noch sehr gering abhängig und wesentlich besser als die der Eisen-Aluminium- oder Nickel-Aluminium-

Legierungen. Dieses Ergebnis zeigt, daß eine gute Schwefelbeständigkeit durch eine günstige Kombination von Fe, Ni und Cr sowie Zusätze von Al und Si erzielt werden kann. So haben sich denn auch in der Praxis niedrig legierte Chrom-Nickel-Legierungen (15 bis 25 Cr, 15 bis 35 Ni, Rest Fe) mit geeigneten Zusätzen an Mn, Si, Al bei der Verwendung in schwefelhaltigen Gasen am besten bewährt.

Die Einwirkung des Schwefels auf Legierungen des Eisens und des Nickels mit Chrom ist vom Druck abhängig wie E. Dittrich¹ gezeigt



Legierung	Zusammensetzung			
	Ni	Cr	Al	Fe
B	60	15	—	25
B 2 A	60	15	2	23
B 4 A	60	15	4	21
B 6 A	60	15	6	19
B 8 A	60	15	8	17
B 10 A	60	15	10	15
B 12 A	60	15	12	13
B 14 A	60	15	14	11

Abb. 148. Einfluß des Al-Gehaltes auf die Beständigkeit von Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen (mit 60% Ni, 15% Cr, Rest Fe + Al gegen Schwefelwasserstoff zwischen 700 und 1000° C. (Nach Gruber.)

hat. Die Gewichtszunahme ist bei höheren Drucken größer, wenigstens für Eisen-Chrom-Legierungen mit 0 bis 15% Cr. Die Druckabhängigkeit ist wesentlich kleiner bei Legierungen mit Gehalten von 20 bis 25% Cr (Abb. 149). Auch hier trat bei Legierungen mit etwa 2,5 bis 10% Cr bei Drucken von 75 Atm. ein stärkerer Angriff auf als bei reinem Eisen. Bei Nickel-Eisen ist ebenfalls eine starke Druckabhängigkeit vorhanden. Eine Verbesserung der Beständigkeit durch Nickel tritt nicht ein, wie Abb. 150 zeigt. Bei höheren Temperaturen können sich die Verhältnisse umkehren (E. Dittrich). Stellt man die Gewichtszunahme in Abhängigkeit vom Nickelgehalt bei verschiedenen Temperaturen dar, so ergibt sich, daß bei niedrigen Temperaturen von 300 bis 350° anfänglich durch Nickelzusatz eine Vergrößerung der Gewichtszunahme eintritt, die dann jedoch konstant bleibt oder sogar bei Temperaturen von 300° mit steigendem Nickelgehalt etwas abnimmt. Bei Temperaturen von 400 bis 450° tritt mit steigendem Nickelzusatz eine starke Erhöhung des Angriffs auf. Bei 500° verhält sich eine Legierung mit 15% Ni wesentlich besser als eine nickelfreie Legierung. Dies steht in gewisser Übereinstimmung mit Erfahrungen in der Praxis, auch bei normalem Druck. Daß auch

¹ Dittrich, E.: Chem. Fabrik 10, 145/150 (1937).

bei höheren Drucken ternäre Nickel-Eisen-Chrom-Legierungen besser sein können als reine Eisen-Chrom-Legierungen geht im übrigen aus Abb. 151 hervor, die ebenfalls der Dittrichschen Arbeit entnommen ist und die Gewichtszunahme verschiedener Eisen-Chrom- bzw. Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen bei Temperaturen zwischen 300 und 500° zeigt. Am besten schneidet dabei eine Legierung mit etwa 40% Nickel, 20% Chrom und 40% Eisen ab.

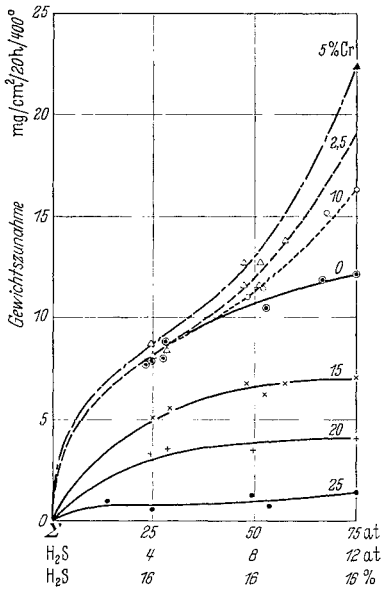


Abb. 149. Druckabhängigkeit des Angriffs durch Schwefelwasserstoff auf Cr-Stähle. (Nach Dittrich.)

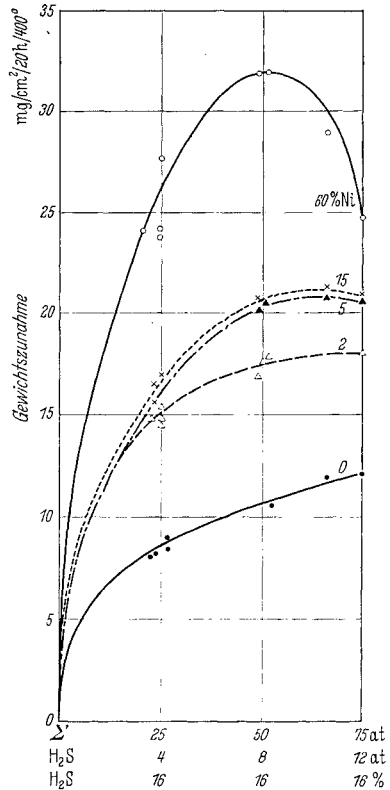


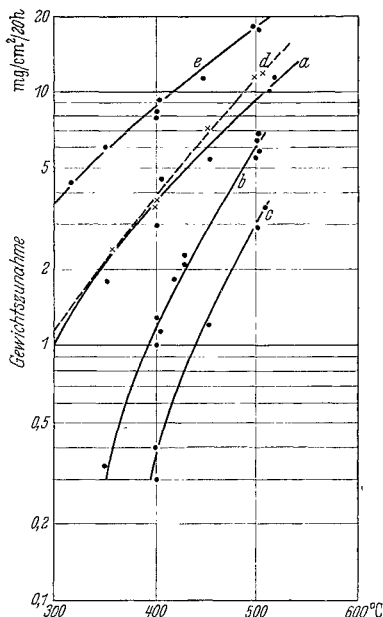
Abb. 150. Druckabhängigkeit des Angriffs durch Schwefelwasserstoff auf Ni-Fe-Legierungen. (Nach Dittrich.)

Die Einwirkung des Schwefels auf Chrom-Nickel und Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen wird durch die Anwesenheit anderer Beimengungen unter Umständen sehr stark beeinflusst. Da das Schwefeldioxyd meist nur ein Bestandteil der Verbrennungsgase ist, und diese, wie oben erwähnt wurde, in erster Linie Kohlenoxyd und Kohlensäure enthalten, ist neben der Einwirkung des Schwefels meist eine Einwirkung kohlenstoffhaltiger Gase vorhanden. Unter diesen Umständen kann der Schwefelangriff wesentlich beschleunigt werden, dadurch daß sich bis tief in das Metallstück hinein zunächst Karbide bilden, denen dann der Schwefel folgt.

Glüht man z. B. einen Draht aus einer Legierung mit 80 Ni, 20 Cr in einem Zementationsgemisch von 45% Kohlenstoff, 10% Pyrit und 45% kalzinierter Tonerde 1 Stunde bei 1100° und schleift den Querschnitt des Drahtes an, so zeigt sich folgendes Bild (Abb. 152). Im Inneren des Drahtes sind zahllose Karbide ausgeschieden. Daraufhin folgt eine Zone, in der neben den hellen Karbidausscheidungen tropfenförmige Sulfideinschlüsse vorherrschen, und dann schließt sich oberflächlich daran ein Netzwerk breiter Sulfideinlagerungen an. Abb. 153 gibt alle drei Gefügebestandteile in stärkerer Vergrößerung wieder.

Die Verwendung von Einsatz-Härtepulvern mit Schwefelgehalten über etwa 0,1% führt an den Heizleitern von Einsatz-Härte-Öfen zu Erscheinungen, wie sie in Abb. 140, 146, 147, 152, 153 dargelegt werden. Man kann den Angriff der schwefel- und kohlenoxydhaltigen Gase auf die Heizleiter dadurch etwas vermindern, daß man die Härteöfen mit besonderen Abzugöffnungen versieht, die während der Hauptgasentwicklung der Einsatztöpfe geöffnet werden (G. Jabbusch¹).

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure auf hitzebeständige Legierungen ist durchaus nicht auf hohe Temperaturen beschränkt. Sie kann auch bei Temperaturen von 100 bis 200° stattfinden, jedoch gehört dann meist die Anwesenheit von Feuchtigkeit dazu, um einen Angriff hervorzurufen. Daß der Angriff aber auch dann interkristallin vor sich geht, zeigt die metallographische Untersuchung eines Filterdrahtes aus einer elektrischen Entstaubungsanlage, die zur Entstaubung von Braunkohlebrüden benutzt wurde (Abb. 155). Die Gase hatten eine Temperatur von 100 bis 150°, eine relative Feuchtigkeit von 80% und einen hohen Gehalt an SO₂, herrührend aus der Trocknung der grubenfeuchten Braunkohle. Der Angriff ist offenbar auf die aus Wasser und SO₂ entstandene Schwefelsäure zurückzuführen.



	Fe	Cr	Ni
a	80	20	—
b	72	20	8
c	40	20	40
d	15	20	65
e	—	20	80

Abb. 151. Gewichtszunahme verschiedener Cr-Fe- und Cr-Ni-Fe-Legierungen in Schwefelwasserstoff bei Temperaturen von 300 bis 500° C. (Nach Dittrich.)

¹ Jabbusch, G.: Elektrowärme 6, 177/184 (1936).

Die in den letzten Jahren in steigendem Maße angewandten hitzebeständigen Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen und Chrom-Silizium-

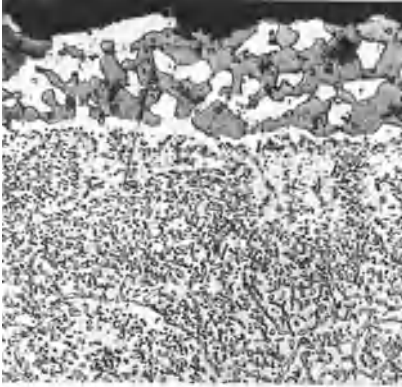


Abb. 152. Eisenfreies Chrom-Nickel in pyrit-haltigem Zementationsgemisch zementiert (1 Stunde 1100°).

Eisen-Legierungen setzen dem trocknen Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure einen ziemlich großen Widerstand entgegen. Die Zahlentafel 18 zeigt eine Zusammenstellung von Versuchen mit Chrom-Nickel-Eisen, Chrom-Eisen, Chrom-Aluminium-Eisen und Chrom-Silizium-Eisen in Schwefelwasserstoff nach einstündiger Glühung bei Temperaturen zwischen 900 und 1100°.

Die reinen Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen werden dabei sofort zerstört. Bei 900° macht sich der Einfluß einer Alitierung noch verbessert bemerkbar, bei höheren

Temperaturen dagegen nicht mehr. Ein Zusatz von Silizium zu Chrom-Nickel-Eisen gibt bei 900° ebenfalls einen stark verbessernden Ein-

fluß, bei höheren Temperaturen jedoch nicht mehr.

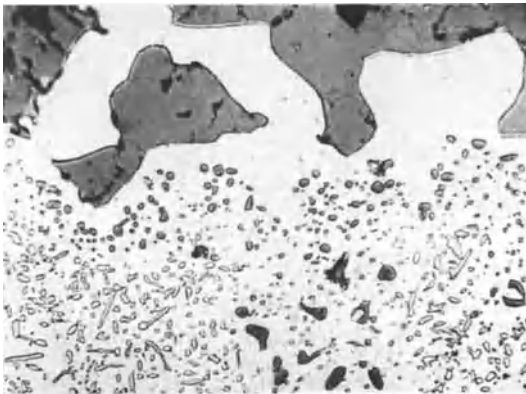


Abb. 153. Wie Abb. 152, stärker vergrößert.

Die Chrom-Eisen-Legierungen sind wesentlich beständiger auch bei höheren Temperaturen. Auch hier macht sich ein Zusatz von Silizium recht vorteilhaft bemerkbar. Am wirksamsten ist ein Eindiffundieren von Aluminium von der Oberfläche her (Alitieren).

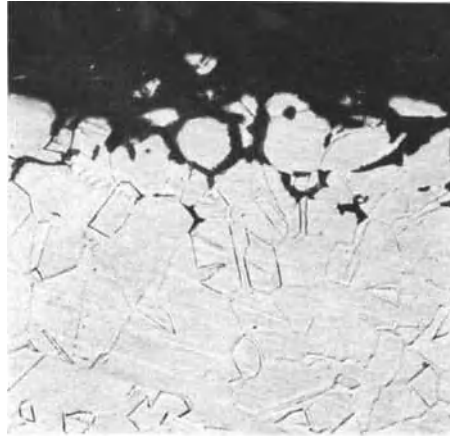
H. J. Schiffler hat für Chrom-Aluminium-

Stahl und Chrom-Nickel-Stähle die Beständigkeit in Luft der Beständigkeit in Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt (Abb. 155¹). Die ausgezogene Linie entspricht gleicher Beständigkeit in Luft und Schwefelwasserstoff. Bei höheren Temperaturen ist also die Beständig-

¹ Schiffler, H. J.: Chem. Fabrik 8, 382/383 (1935).

keit in Schwefelwasserstoff in allen Fällen schlechter als die an Luft. Man sieht daraus, wie vorsichtig man bei der Angabe von Gebrauchstemperaturen für hitzebeständige Legierungen sein muß, wenn man die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre nicht genau kennt.

Die bei der Erdöldestillation, bzw. den sog. Crack-Verfahren auftretenden Temperaturen von 500 bis 600° und Drucken bis zu 80 Atm. beanspruchen die metallischen Baustoffe sehr stark, insbesondere aber dadurch, daß die Rohstoffe dieser Verfahren Öle und Teere sind, die bei ihrer Behandlung beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln. Die Baustoffe für die Crack-Öfen müssen also neben einer leidlichen Zunderbeständigkeit und guter Warmfestigkeit eine gute Beständigkeit gegen Schwefel besitzen.



Königsw.-Glycerin × 175
 Abb. 154. Interkristalline Korrosion eines Cr-Ni-Fe-Drahtes durch schwefelhaltige Dämpfe bei niedrigen Temperaturen.

Zahlentafel 18. Angriff von Schwefelwasserstoff auf verschiedene hitzebeständige Legierungen.

Bezeichnung	Zusammensetzung						Gewichtszunahme in g/dm ² h bei Versuchstemperatur		
	Cr	Ni	Fe	Mn	Al	Si	900 bis 930°	1000°	1080 bis 1100°
CrNiB . . .	18,5	60	16,5	3,0	—	0,6	(21,5) vollk.	(24,2) vollk.	(34,6) vollk.
CrNiBalitiert	18,5	60	16,5	3,0	ali- tiert	0,6	zerstört (2,12)	zerstört (13,3) vollk.	zerstört (24,4) vollk.
CrNiFe . . .	25	20	52,5	0,5	—	2,0	5,50	16,40	25,8
20% CrFe . . .	30	—	78,5	1	—	0,5	13,7	19,8	
30% CrFe . . .	30	—	67,5	1	—	1,5	7,0	10,1	12,2
30% CrFe . . .	30	—	67,5	1	ali- tiert	1,5		4,25	
CrAlFe . . .	30	—	64	0,5	5,0	0,5	7,0	10,4	
CrSiFe . . .	30	—	66,5	0,5	—	3,0	3,42	6,17	4,3

Für diese Zwecke haben sich ebenfalls Chromstähle, zum Teil mit Zusätzen von Molybdän, am besten bewährt. Abb. 156 zeigt nach F. K. Naumann¹ den Gewichtsverlust von Chromstählen mit 2 bis

¹ Naumann, F. K.: Chem. Fabrik 11, 365/376 (1938).

18% Cr, die 4 Monate lang bei einer Temperatur von 420° in einer Erdöl-Spaltanlage untergebracht waren. Man sieht, daß der Gewichtsverlust

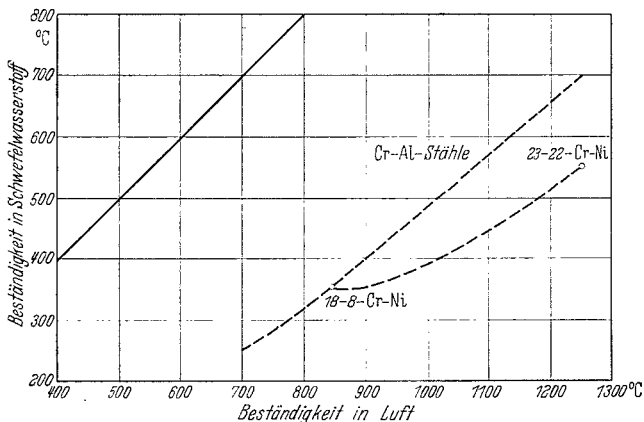


Abb. 155. Beständigkeit verschiedener hitzebeständiger Legierungen in Schwefelwasserstoff im Vergleich zur Beständigkeit in Luft (Schiffler).

bereits durch Zusatz von 6% Cr sehr gering geworden ist, daß aber mit steigendem Chromzusatz immer noch eine Verbesserung stattfindet.

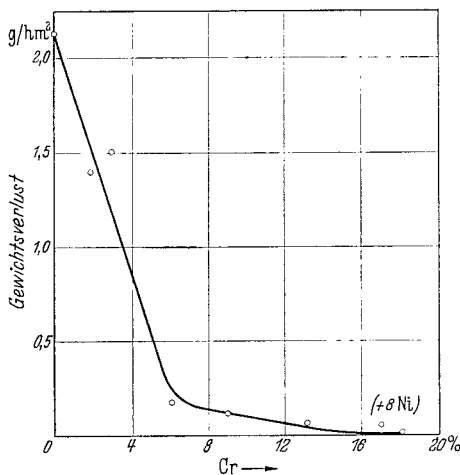


Abb. 156. Gewichtsverlust von chromlegierten Stählen im Flüssigkeitsraum eines Dephlegmators einer Erdölspaltanlage (4 Monate, 400 bis 440° C, 19 at). (Nach Naumann.)

A. Fry¹ gibt Gewichtsverluste verschiedener Chromstähle in Braunkohlen-Schwelteer bei 320 bis 420° C und einem Druck von 130 Atm. an.

Aus Zahlentafel 19 geht hervor, daß 30% ige Chromstähle dabei am günstigsten abschneiden. Austenitische Chrom-Nickel-Stähle mit 18 Cr, 8 Ni sind ebenfalls recht beständig und werden in vielen Fällen verwandt, weil sie im Gegensatz zu den Chromstählen außerordentlich zähe sind. Ferritische Stähle mit 18 Cr neigen im Temperaturgebiet von 500° nach längerer Glühung zu einer gewissen Versprödung, die bei austenitischen Stählen fehlt.

Am meisten verwendet man in Amerika, in dem das Spaltverfahren entstanden ist und die größte Anwendung gefunden hat, Stahlrohre mit 6% Cr, denen man in den letzten Jahren noch 1/2% Molybdän zugesetzt

¹ Fry, A.: Techn. Mitt. Krupp 1, 9/12 (1934).

Zahlentafel 19.

Cr	Zusammensetzung		Gewichtsverlust in g/h m ² Versuchsdauer 144 Stunden	Abtragung in mm/Jahr
	Sonstige Legierungsbestandteile			
	%	%		
—	0,25 C	0,5 Si	0,70	0,78
1,5	0,50 Mo	—	0,45	0,50
3,0	—	—	0,32	0,36
6,0	0,40 Mo	—	0,26	0,29
13,0	—	—	0,02	0,02
18,0	9,00 Ni	—	0,05	0,06

hat. Abb. 157 gibt Versuchsergebnisse von E. C. Wright¹ wieder, die an verschiedenen Stellen von Spaltanlagen den Angriff auf Chromstahl

mit Gehalten bis zu 14% Cr zeigen. Zum Vergleich sind Oxydationsversuche bei 690° C und Versuche in Schwefelwasserstoff bei 455° C herangezogen worden. Bereits 2 bis 4% Cr vermindern den Angriff der flüssigen Phasen auf etwa 40% des Angriffs von Kohlenstoffstählen, und bei der Dampfphase sogar auf 10%. Da es sich bei diesen Versuchen um Mittelwerte von Versuchen von 10 Erdöl-Raffinerien handelt, beanspruchen diese Unterlagen ein gewisses Zutrauen. Der Zusatz von 0,5% Molybdän wird hauptsächlich gegeben, um den Stahl frei von Anlaßsprödigkeit zu machen und ihm eine etwas gesteigerte Warmfestigkeit zu geben. Bezüglich der Warmfestigkeit ist bei Zusatz von Molybdän sogar eine Verminderung des Chromgehaltes zulässig, wie die nachfolgenden Zahlentafel nach R. L. Wilson² zeigt.

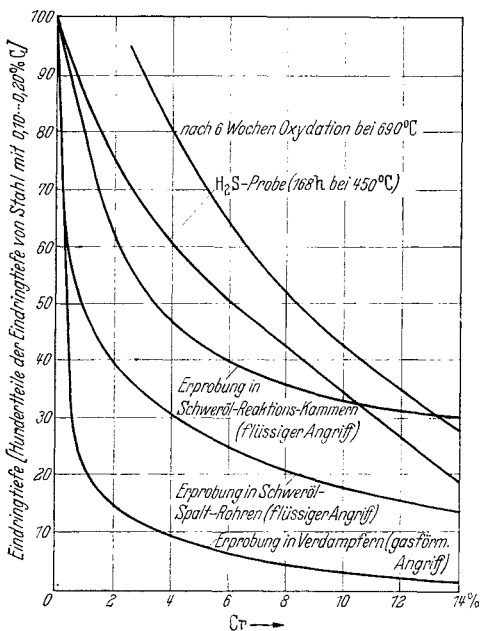


Abb. 157. Laboratoriums- und Betriebsergebnisse über den Angriff von verschiedenen Chromstählen in Erdöl-Raffinerien. (Nach Wright.)

Der Stahl mit 2,5 Cr, 0,5 Mo soll im übrigen keine Anlaßsprödigkeit zeigen, und wird in Amerika in Form von Elektrooefen-Stahl für weniger stark der Korrosion ausgesetzte Teile von Erdöl-Spaltanlagen benutzt.

¹ Wright, E. C.: The Book of Stainless Steels 2. Aufl., S. 240. 1935.

² Wilson, R. L.: Metal Progr. 28, 29/33 (1935).

Zahlentafel 20. Kriechgrenze von niedrig legierten Stählen bei 540°.

Zusammensetzung	1% Kriechen in 100 000 Stunden bei einer Belastung von
0,15 C	1,9 kg/mm ²
0,15 C 0,5 Mo	7,5 kg/mm ²
0,15 C 0,75 Si 1,25 Cr 0,5 Mo	10,5 kg/mm ²
0,15 C 0,75 Si 2,50 Cr 0,5 Mo	13,85 kg/mm ²
0,10 C 0,40 Si 5,00 Cr 0,5 Mo	4,90 kg/mm ²

Wie immer bei Korrosionsversuchen ist die Anwesenheit anderer Stoffe von ausschlaggebendem Einfluß auf die Korrosion durch Schwefelwasserstoff. J. M. Devine, C. J. Wilhelm und L. Schmidt¹ haben darauf hingewiesen, daß gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff die Korrosion durch H₂S verstärkt, ja, daß manchmal sogar die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig ist, um überhaupt Korrosion hervorzurufen.

7. Der Angriff geschmolzener Salze auf hitzebeständige Legierungen.

Geschmolzene Chloride, Nitrate, Fluoride und Karbonate oder deren Mischungen dienen infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes und des hohen Wärmehaltes in der Industrie an den verschiedensten Stellen zur Erhitzung von Metallstücken z. B. von zu härtenden Stählen, zu vergütenden Teilen und dergleichen. Die Frage eines geeigneten hitzebeständigen Tiegelmateriale für solche Salzbäder ist daher außerordentlich wichtig. Die geschmolzenen Salze oder Salzgemische nehmen Metalloxyde verhältnismäßig leicht in Lösung auf. Dadurch erniedrigt sich der Schmelzpunkt weiter. Die Ausbildung einer schützenden Oxydhaut auf den metallischen Tiegeln kommt also bei der Einwirkung von geschmolzenen Salzen nicht zustande. Ist ursprünglich eine Oxydhaut vorhanden gewesen, so wird sie durch die Einwirkung der flüssigen Salze oder deren Dämpfe zerstört. Abb. 158 zeigt den Chrom-Nickel-Schenkel eines Nickel-Nickel-Chrom-Thermoelementes im Querschliff. Das Element stammt aus einem Salzglasier-Brennofen, in dem gegen Ende des Brandes zum Glasieren der Töpfe Kochsalz eingeworfen wurde, welches mit dem Ton zu einer harten Glasur einbrennt. Durch die auftretenden Chloridnebel wurde das Thermoelement angegriffen und zerstört. Der Angriff ähnelt dem an anderer Stelle besprochenen Angriff von gasförmigem Chlor sehr stark.

Beim Einsatzhärten werden den Einsatzmitteln häufig Carbonate zugesetzt, z. B. Soda (Na₂CO₃) oder Bariumkarbonat (BaCO₃). Diese Salze verdampfen bereits bei niedrigen Temperaturen und greifen dann das Oxyd der hitzebeständigen Einsatztöpfe und Heizleiter unter Um-

¹ Devine, J. M., C. J. Wilhelm u. L. Schmidt: Oil Gas J. **30**, Nr 47, 16/86 (1932).

ständen sehr stark an (s. H. Klouman¹). Ein Gemisch, welches 19% Na₂CO₃ und 10% andere Salze enthielt, zerstörte die Einsatzhärte-Töpfe schnell. Abb. 159 gibt einen Salzbadtiegel aus einer Legierung aus 35 bis 45% Ni, 15 bis 20% Cr wieder, der auf der Außenseite durch Chloriddämpfe zerstört wurde, weil das Salz in die Verbrennungskammer auf der Außenseite des Tiegels gelangte, und unter Mitwirkung der heißen Verbrennungsgase zur Reaktion mit dem Tiegel kam. Man sieht, welche tiefgreifende Zerstörung durch den Angriff hervorgerufen werden kann (F. K. Ziegler²). Sieht man



ungeätzt × 60
 Abb. 158. Zerstörung eines Thermoelements (Cr-Ni-Schenkel) durch Salznebel.

von solchen Fehlern ab, die durch richtige Konstruktion vermieden werden können, so tritt trotz richtiger Benutzung der Tiegel Korrosion durch das Salz ein. Bei Salzbadtiegeln ist die Innenseite in der Nähe der Oberfläche des Salzbad am meisten der Korrosion ausgesetzt. Nach und nach werden dort selbst die besten Tiegel zerstört. Dabei ist allerdings sehr wesentlich, daß die betreffenden Tiegel keine Gußfehler haben dürfen, da an solchen Stellen die Zerstörung sehr schnell zum Versagen des Tiegels führen kann. Obwohl Tiegel aus Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen wegen ihrer hohen Hitzebeständigkeit weitaus längere Lebensdauern als normale Eisentiegel ergeben, werden letztere in großem Umfang für Chlorid- und Zyanbäder verwandt, da man diese Eisentiegel aus gezogenen oder gepreßten Töpfen herstellen kann, deren Homogenität größer ist als die gegossener Tiegel aus Chrom-Nickel-



Abb. 159. Salzbadtiegel auf Außenseite durch Salz korrodiert. (Nach Ziegler.)

¹ Klouman, H.: Book of Stainless Steels S. 637/644. 1935.

² Ziegler, F. K.: Metal Progr. 28, 59/63 (1935).

Eisen-Legierungen. Für besonders hohe Anforderungen können auch Tiegel aus tiefgezogenen Chrom-Nickel-Bleichen benutzt werden. Besonders stark greifen Gemische von Zyaniden und Karbonaten die Oxydhäute hitzebeständiger Legierungen an. Es sei nur hier daran erinnert, daß zum Entfernen des Zunders von Hitzebeständigkeitsproben vor dem Wiegen ein Gemisch von 1 Teil Soda und 1 Teil Zyankali bei 550° benutzt wird.

Die Einwirkung von Fluoriden ist ebenfalls sehr stark. R. Müller, G. Hahn und H. Krainer¹ prüften verschiedene Metalle und Legierungen gegen Magnesia-Fluorid-Schmelzfluß bei 950°. Die Proben wurden in Würfelchen von 20 bis 30 g Gewicht untersucht, 6 bis 15 Stunden lang dem Angriff der Schmelze ausgesetzt, gereinigt und der Gewichtsverlust festgestellt. Für die untersuchten Legierungen ist der Gewichtsverlust in mg/cm²h in der nachfolgenden Zahlentafel 21 zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, daß reines Nickel sich bei diesen Versuchen am besten bewährt. Danach kommen hochlegierte Chrom-Nickel-Legierungen mit 80 Ni, 20 Cr bzw. 40 Ni, 20 Cr, Rest Fe.

Zahlentafel 21.

Metall oder Legierung	Analyse								Gewichtsverlust in mg/cm ² h
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Al	Mo	Cu	
Eisen (99,96%)	0,02	0,02							34,6
Chrom									23,8
Nickel									0,8
Chromstahl	0,12	0,40	0,50		14,0				12,25
„	0,40	0,40	0,50		14,0				21,08
„	2,20	0,40	0,50		13,0				15,5
Nickelstahl	0,15			5,0					29,55
„	0,15			8,5					42,075
„	0,30			25,0					23,1
„	0,40			36,0					14,25
„	0,30			25,0					18,0
„	0,40			36,0					12,6
Siliziumstahl	0,60		2,00						37,45
„	0,60		3,00						31,5
Cr-Ni-Stahl	0,10			13,5	14,5				12,2
„	0,15			8,0	18,0				10,0
„	0,30			19,0	24,0				9,4
„	0,15			40,0	19,0				3,9
„	0,10			80,0	20,0				5,2
„ gebeizt	0,15			8,0	18,0				20,1
„	0,15			25,0	5,5	0,30			10,9
„	0,10			14,0	15,0		2,0	2,0	11,23
„	0,08			25,0			4,5	2,8	10,45
„	1,0				8,5		1,0	15,0	21,2
„	0,3	1,50	1,20	20,0	24,0				10,5
NCT3 A 19			2,75	10,5	25,0		0,14	0,12	7,5
NCT3 A 20			2,50	14,5	23,5		0,09	0,15	7,4

¹ Müller, R., G. Hahn u. H. Krainer: Berg- u. hüttenm. Jb. 80, 72/78 (1932).

8. Der Angriff von Schlacken, Emaillen, Glasuren, Glas und anderen Silikaten auf hitzebeständige Legierungen.

Die Schlacken metallurgischer Öfen sind niedrig schmelzende Oxydgemische, in denen meist die Kieselsäure einen großen Anteil einnimmt. Die Kieselsäure bildet nun aber mit einem oder mehreren Oxyden meist leichtschmelzende Schlacken, besonders mit den stark basischen Oxyden. Ganz besonders starke Schmelzpunkt-Erniedrigungen treten bei Gemischen von Schwermetalloxyden mit Kieselsäure ein, z. B. FeO und SiO₂ bzw. MnO und SiO₂. So bildet z. B. FeO mit SiO₂ zwei niedrig schmelzende Eutektika, deren Schmelzpunkt bei 1075, bzw. 1115° liegt, und MnO mit SiO₂ ein Eutektikum mit 40% SiO₂ mit einem Schmelzpunkt von 1185°. Im ternären System FeO-MnO-SiO₂ gehen die Schmelzpunkte noch weiter herunter. Auch die Oxyde der Alkalimetalle drücken den Schmelzpunkt sehr stark, entsprechend ihrer stark basischen Natur. Von dem niedrigen Schmelzpunkt gewisser Silikatgemische macht man bei der Herstellung von Emaillen und Glasuren Gebrauch. Die Emaillen werden oft in zwei Arbeitsgängen eingebrannt und unterteilen sich infolgedessen in Grundemaitlen und Deckemaitlen. Beide enthalten neben Kieselsäure als Hauptbestandteil noch Borsäure, Alkalioxyde, Tonerde sowie Fluoride und färbende Metalloxyde je nach der gewünschten Feuerfestigkeit und Farbe. Die Verwendung hitzebeständiger Legierungen hat sich in der Emailleindustrie bereits früh durchgesetzt, da einerseits die Querschnitte der Emaillieroste und Tragvorrichtungen durch Anwendung von Chrom-Nickel sehr wesentlich leichter gehalten werden können und andererseits auch dadurch, daß der Zunder dieser aus hitzebeständigen Legierungen bestehenden Roste nicht auf die Emaille fällt, weil er festhaftet (W. Rohn¹ und H. Petersen²).

Zahlentafel 22. Angriff von Emaillen* auf hitzebeständige Legierungen in Hundertteilen des Ausgangs-Drahtdurchmessers.

Legierung	Emaille A				Emaille B			
	Einwirkung bei 1100° C in Stunden				Einwirkung bei 1100° C in Stunden			
	16	36	86	184	16	36	86	184
80 Ni, 20 Cr	0	0	1,25	1,25	0	0	0	5
60 Ni, 18,5 Cr, Rest Fe	0	2,5	5	7,5	0	0	0	0
30 Cr, 5 Al, Rest Fe . .	0	0	2,5	2,5	0	0	0	0
72,5 Ni, 19,5 Cr, 7,5 Fe	0	0	5	7,5	0	0	2,5	5

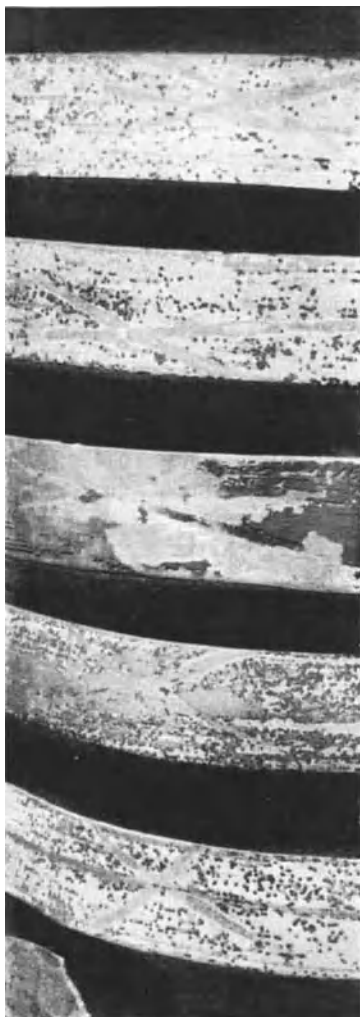
* Analysen der Emaillen: Emaille A_{rosa}, Emaille B_{blau}

Man sieht, daß die Emaille A stärker angreift als Emaille B. Am widerstandsfähigsten ist die eisenfreie CrNi-Legierung.

¹ Rohn, W.: Korrosion u. Metallsch. 4, 25/28 (1928).

² Petersen, H.: Chem. Apparatur 24, 235/237 (1937).

Es wurde die Einwirkung von zwei Emaillen auf verschiedene hitzebeständige Legierungen genauer untersucht. Dabei wurde die Querschnittsverminderung hitzebeständiger Drähte nach längerem Glühen in Emaile in Hundertteilen des Ausgangsdurchmessers ermittelt. Die Zahlentafel 22 zeigt das Ergebnis.



$\frac{1}{2}$ nat. Größe

Abb. 160. Cr-Ni-Heizbänder aus Wandplatten-Brennofen.

Die Glasuren für Porzellan und Tongefäße ähneln den Emaillen in gewisser Beziehung. Die älteste, schon den Ägyptern bekannte Glasur ist eine Mischung von Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige) und Quarz, und wird für gewisse Zwecke heute noch verwendet. Ein weiterer, wichtiger Bestandteil für die Glasuren ist die Borsäure, die ebenfalls einen niedrigen Schmelzpunkt hat und leicht fließende Glasuren gibt. Zum Färben werden dann andere Metalloxyde zugesetzt, wie z. B. das bekannte blaufärbende Kobaltoxyd. Das Einbrennen der Glasuren geschieht bei Wandplatten bei 1050 bis 1150° (H. Masukowitz¹) in Tunnelöfen oder Muffelöfen. Hochhitzebeständige Chrom-Nickel-Legierungen mit etwa 80 Ni, 20 Cr haben sich für derartige Zwecke vorzüglich bewährt. So konnte H. Masukowitz darauf hinweisen, daß selbst nach 8400 Stunden ununterbrochener Brenndauer bei Heizkörpertemperaturen von 1150 bis 1200° verbesserte Chrom-Nickel-Legierungen von Typ 80 Ni, 20 Cr (s. Abschnitt V) sich vorzüglich verhalten haben.

Trotzdem beginnt nach und nach unter solchen Bedingungen eine Zerstörung der normalen Oxydoberfläche, die zunächst punktförmig einsetzt und über den ganzen Heizleiter verteilt ist. Abb. 160 zeigt Bänder aus einer verbesserten, hochhitzebeständigen Legierung aus 80 Ni, 20 Cr nach mehrmonatigem Gebrauch in einem Wandplattenglasur-Ofen.

¹ Masukowitz, H.: Elektrowärme 6, 30/37, 123/128 (1936).

Auf den Bändern sind zahllose kleine Oxydnester vorhanden, die sich im Laufe der Zeit zu einer mehr oder weniger deckenden Schicht zusammenschließen. Bemerkenswert ist, daß eine vorherige Veränderung der Oberfläche, z. B. durch einen Kreidestrich bei diesem besonderen Oxydangriff weiter verfolgt werden kann, wie die Abbildung zeigt. Dort, wo die Kreidestriche waren, ist kein Angriff zu beobachten. Abb. 161 gibt eine Mikroaufnahme einer auf dem Band sitzenden Oxydpustel wieder, und man erkennt, daß an der Oberfläche ein Oxyd eingewandert ist, welches, ähnlich wie das Nickeloxyd bei Nickelstählen, die Oberfläche durchsetzt und sogar vereinzelt tief in das noch gesunde Material eindringen kann. Letzterer Fall ist jedoch sehr selten. Im allgemeinen erstreckt sich die Einwirkung gleichmäßig auf die Oberfläche.



Abb. 161. Mikroaufnahme zu Abb. 160.

Ein besonders interessanter Fall einer Zerstörung der elektrischen Heizwicklungen trat auf in einem Glasur-Brennofen, bei dem bleioxydhaltige Glasuren verwandt wurden. Das Bleioxyd verdampfte sehr stark



Abb. 162. Heizwendel aus Glasurbrennofen. $\frac{1}{4}$, nat. Größe

und griff den bei 900 bis 1000°C arbeitenden Heizleiter aus einer Legierung mit 60 Ni, 18,5 Cr, Rest Eisen sehr stark an. Abb. 162 zeigt die Wendel, die an der linken Seite in der Abbildung noch vollkommen erhalten ist, während an der rechten Seite in unmittelbarer Nähe der zu glasierenden Platten eine vollkommene Zerstörung der Wendel eingetreten war. Abb. 163 zeigt eine Vergrößerung der stark angegriffenen Stelle, die die typischen Aufblähungen der ursprünglich glatten Drähte erkennen läßt. Das Oxydgemisch dieser stark angegriffenen Stelle hat etwa die Farbe von Holzkohle und zeigt auch eine ähnliche schichtenförmige Struktur wie verkohltes Holz. Es handelt sich in diesem Falle um die Aufnahme von Bleioxyd in die Oberfläche der Legierung, wodurch ein voluminöses Oxydgemisch entstanden ist, welches aus der Tiefe heraus dauernd

nachwuchs, so daß bei der Vergrößerung des Umfanges des auf diese Weise dicker werdenden Drahtes ein Einreißen von der Außenseite her und ein Weiterreißen dieser Risse bei dem Weiterwachsen des Zunders eintritt. Diese Oxydationsform ist typisch für Oxydschichten, die keine Schutzwirkung auf das darunter liegende Metall ausüben.

Hitzebeständige Legierungen kommen in den verschiedensten Formen auch in der Glasindustrie zur Verwendung und stehen dabei zum Teil in Berührung mit flüssigen Glasmassen. Je nach der Art der Gläser, ob es sich um reine Natron-Kalk-Gläser oder um Blei- oder Borax-Gläser handelt, kann der Angriff verschieden stark sein. Dabei ist hier noch zu beachten,



Abb. 163. Heizwendel aus Glasurbrennofen ($\frac{2}{3}$ nat. Größe).

daß eine Verunreinigung des Glases meist nicht eintreten darf, da die Oxyde des Eisens und des Chroms das Glas sehr stark färben.

Trotzdem hat die Anwendung hitzebeständiger Legierungen in letzter Zeit in der Glasindustrie zugenommen. R. D. Smith¹ berichtet über die Anwendung von Cr-Ni- und Cr-Ni-Fe-Legierungen für Brennerköpfe und Ofenteile wobei für hochbeanspruchte Teile Legierungen mit 35 Ni, 15 Cr bzw. 60 Ni, 15 Cr bzw. 80 Ni, 20 Cr bevorzugt werden. Die Arbeitsgeräte und Werkzeuge sind auch oft aus solchen Legierungen hergestellt. Bei manchen Glashütten wird eine Legierung mit 25 Ni, 20 Cr bevorzugt. Beim Walzen von Glas werden Chrom-Nickel-Legierungen wegen ihrer schlechten Wärmeleitung angewendet, da hierdurch keine Abschreckwirkung der Walze und keine Spannungen im Glas auftreten. Cr-Ni-Legierungen dienen für Ziehkonusse und -dorne von Glasröhren-Ziehmaschinen nach Danner und Vello.

Die gefürchtete Blasenbildung in flüssigem Glas durch Metalle wird bei hochlegierten Cr-Ni- und Cr-Al-Fe-Legierungen minimal. Auch Chromüberzüge haben sich hier bewährt. Für Glasformen wird neben Gußeisen 13% Cr-Stahl erfolgreich angewandt. Wenn Glas auf die Heizleiter von elektrischen Glasschmelzöfen kommt, tritt eine Auflösung des Oxyds im Glas ein. Außerdem wird die Wärmeabfuhr vermindert. Solange das Glas die Oberfläche bedeckt hält, braucht eine weitere Zerstörung nicht

¹ Smith, R. D.: Metals & Alloys 7, 217/220, 263/268 (1936).

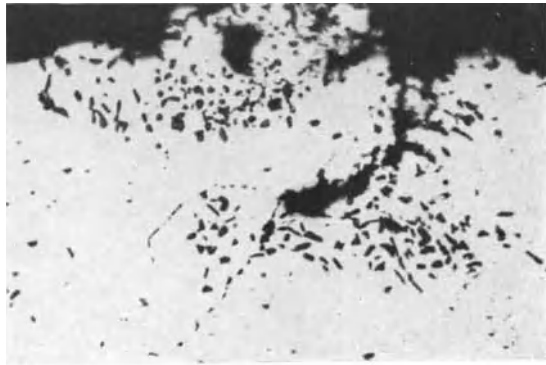
einzutreten (R. Rumler¹). Das Glas kann sogar für eine gewisse Zeit den Schutz des darunter liegenden Metalls vor weiterer Oxydation übernehmen, falls es sich um ein Glas handelt, welches seinerseits das Metall nicht angreift.

Schlimmer ist es, wenn auf die Heizwendel von elektrischen Widerstandsöfen Schwermetall-Oxyde fallen, d. h. also Zunder von Eisen, Stählen oder Kupferlegierungen oder dgl. Diese Oxyde fressen sich in die Oxydhaut und meist auch tief in den sonst noch gesunden Draht herein, infolge ihres Vermögens, mit den Legierungen leicht schmelzende Eutektika zu bilden. Abb. 164 zeigt eine Chrom-Nickel-Wendel, die zunächst einmal dadurch auffällt, daß sie infolge eines im Verhältnis zum Drahtdurchmesser zu groß gewählten Durchmesser des Wickeldorns und zu hoher Temperatur „umgefallen“ ist. Uns interessiert hier vor allem, daß gleichzeitig von dem Glühgut her Oxyd auf die Spirale gefallen ist, welches sich in der Bodenrille angesammelt hat, in der die Heizwendel liegt, zum Teil aber auch auf der Wendel selbst liegen blieb und dort in den Draht eindrang. Abb. 165 zeigt eine Mikroaufnahme



Abb. 164. Cr-Ni-Heizwendel mit aufgefallenem Oxyd.

einer mit Metalloxyd durchtränkten Stelle in 160facher Vergrößerung. Man erkennt, wie auf den Korngrenzen und deren Nachbarschaft das fremde Oxyd eingedrungen ist. Heizspiralen, die auf diese Weise angegriffen werden, gehen natürlich nach kurzer Zeit infolge Querschnittsverminderung und Überhitzung zu Bruch. Die Zerstörung von Cr-Ni-Legierungen durch leichtschmelzende Oxyde geht bei hohen Temperaturen sehr schnell vor sich. Glüht man Heizleiter-Legierungen mit 80 Ni, 20 Cr und 60 Ni, 18,5 Cr, Rest Fe in Hammerschlag bei 1200°, so tritt bereits nach etwa 10 Stunden eine vollkommene Durchtränkung



ungeätzt

× 150

Abb. 165. Mikroaufnahme zu Abb. 164. Eindringen des Oxyds in den metallischen Kern des Drahtes.

¹ Rumler, R.: Elektrowärme 7, 569/574 (1937).

3 mm starker Bleche ein. Im Mikrogefüge zeigt sich dasselbe Metall-oxydgemenge, wie es Abb. 165 zeigt. Die Korngrenzen zeigen deutliche Anreicherung des Oxyds. Bei der Berührung hochehitzter Heizwendeln aus Cr-Ni- oder Cr-Al-Fe-Legierungen mit Oxyden anderer Metalle ist auch immer noch die Möglichkeit, daß eine Sauerstoffübertragung auf das noch nicht oxydierte Metall der hitzebeständigen Legierung eintritt, ähnlich wie bei dem Thermitverfahren. In diesem Zusammenhang sei verwiesen auf B. Garre¹.

Die Reaktion hitzebeständiger Metalle und Legierungen beschränkt sich nicht auf gasförmige und flüssige Körper. Es kann auch eine Reaktion zwischen festen Stoffen und hitzebeständigen Metallen eintreten, z. B. mit den Isolierstoffen und Ofenbau-Materialien, mit denen die hitzebeständigen Legierungen in Berührung stehen. In dieser Beziehung müssen wir zunächst Glimmer, Asbest und Wasserglas betrachten, die beim Bau von Heizgeräten für niedrige Temperaturen häufig Verwendung finden. Mit dem Namen Glimmer wird eine große Zahl verschiedener Magnesium-Silikate bezeichnet, von denen der wichtigste der Kaliglimmer oder Muskowit ist, im Gegensatz zu dem Magnesiaglimmer oder Biotit bzw. Phlogopit, bzw. Lithiumglimmer oder Lepidolith. Während der letztere für Zwecke der Elektrotechnik nicht in Frage kommt, werden hauptsächlich Muskowit und Phlogopit (in geringem Maße auch Biotit) hierfür verwendet. Der Muskowit ist säurebeständig, so daß man Muskowit von Biotit durch Aufträufeln von Schwefelsäure unterscheiden kann. Magnesiaglimmer enthält weniger Kristallwasser als der Kaliglimmer. Außer dem Kristallwasser enthält der Kali- und Magnesiaglimmer immer noch Verunreinigungen von Eisenoxyd, Feldspat und anderen Mineralien, mit denen er in der Natur zusammen vorkommt. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Temperaturbeständigkeit stark unterschiedlich ist, und je nach Sorte zwischen 400 und 900° schwankt. Bei höheren Temperaturen tritt ein Kalzinieren, d. h. Wasserabgabe ein, das sich dadurch äußert, daß der Glimmer weiß und undurchsichtig wird. Seine vorzüglichen Isoliereigenschaften gehen damit verloren. Während der Muskowit bereits bei 600 bis 650° kalziniert, bleibt der Phlogopit, in der Heißgerätetechnik auch wohl als Amberglimmer bezeichnet, infolge seines kleineren Kristallwassergehaltes noch unverändert. Der Amberglimmer kalziniert bei etwa 800° und ist daher ein hochwertiges und äußerst begehrtes Material für die Herstellung elektrischer Heizgeräte. Bei 1200 bis 1300° schmelzen die verschiedenen Glimmersorten.

Neben dem Naturglimmer verwendet man in der Elektrotechnik sehr viel Glimmerwaren, die aus Spaltstücken von Glimmer durch Zusammenpressen und Verkleben mit Schellack oder ähnlichen Bindemitteln

¹ Garre, B.: Korrosion u. Metallsch. 3, 194/200 (1927); 4, 53/55 (1928).

hergestellt sind. Diese mit dem Handelsnamen „Mikanit“ bezeichneten Produkte sind nur bis zu Temperaturen von höchstens 500° brauchbar. Wie aus der Abb. 166 hervorgeht, tritt beim Glühen von Mikanit bei 500° bereits eine teilweise Abgabe des Kristallwassers ein. Der „Glimmer“ wird weiß und verliert seine Isolierfähigkeit. Bei 700° ist dieser Vorgang schon sehr stark geworden im Gegensatz zum Naturglimmer und bei

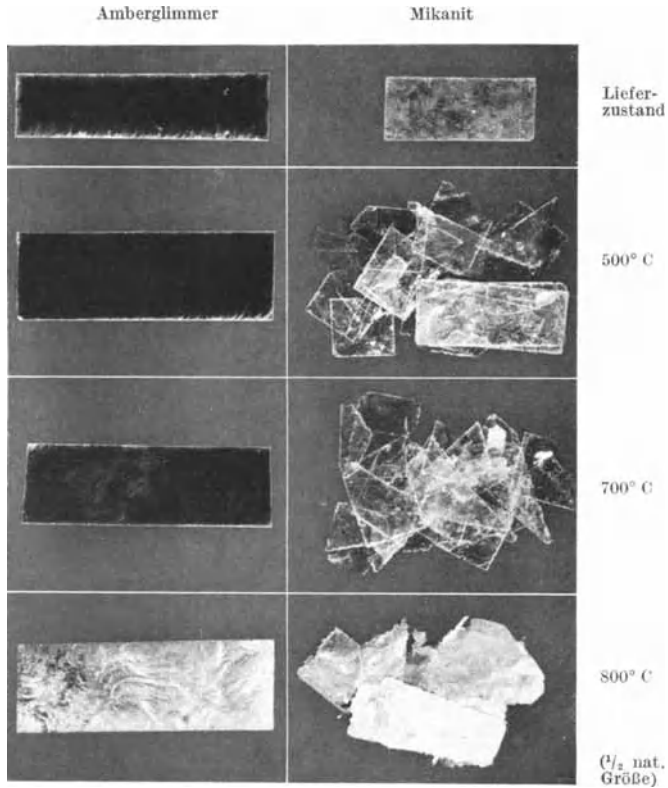


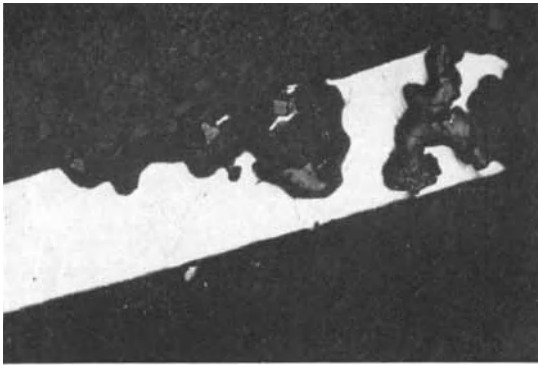
Abb. 166. Kalzinierversuche mit verschiedenen Glimmersorten.

800° ist das Material ganz weiß geworden. Bereits früher tritt ein Verbrennen des Bindemittels ein, wodurch der Zusammenhang zwischen den einzelnen Glimmerblättchen verloren geht und eine weitere Verminderung der Isolierfähigkeit eintritt. Zum Vergleich ist Amberglimmer herangezogen, der, wie man sieht, erst bei 800° merklich kalziniert.

Man erlebt zuweilen mit Heizkörpern, die mit Glimmer ausgerüstet sind, dadurch Überraschungen, daß in diesem Naturprodukt Fremdstoffe eingeschlossen sind, die zur Entstehung von elektrolytischen Korrosionen Veranlassung geben, insbesondere sobald die geringste Feuchtigkeitsmenge hinzukommt. Die Abb. 167 zeigt einen typischen Fall dieser Art. Es handelt

sich um einen Draht aus einer Legierung mit 85 Ni, 15 Cr, der auf einem Glimmerheizkörper gewickelt war und durch den Glimmer eine lochfraßartige Zerstörung erlitt. Die Abbildung zeigt einen Längsschliff des Drahtes und läßt sehr schön erkennen, wie tiefgehend der Angriff gewesen ist, bis dann der Draht durch Überhitzung zerstört wurde.

Noch gefährlicher als der Glimmer ist für hitzebeständige Legierungen der Asbest. Auch er ist ein Naturprodukt, welches in der Mineralogie den Namen Hornblende trägt und teilweise in sehr feinfaseriger, weißer, biegsamer Form auftritt und dann zu unverbrennbaren Geweben verarbeitet wird. Chemisch besteht der Asbest aus Kalk-Magnesia-Silikaten



ungeätzt × 150
Abb. 167. Korrosion (Lochfraß) eines Chrom-Nickel-Drahtes durch schlechten Glimmer.

mit wechselnden Mengen von Tonerde und Eisen-oxyd. Abgesehen von der nicht einheitlichen Zusammensetzung, die der Asbest von der Natur aus hat, werden durch die Verarbeitung die verschiedensten Stoffe hinzugebracht, die manchmal die hitzebeständigen Legierungen, die mit solchem Asbest in Berührung kommen, außerordentlich stark gefährden. Insbesondere

ist die Verunreinigung des Asbests durch Pyrit (FeS_2) im Gegensatz zum Schwefeleisen (FeS) schädlich, da Pyrit bei höheren Temperaturen nicht beständig ist und dissoziiert in $\text{FeS} + \text{S}$. Hitzebeständige Cr-Ni-Legierungen sind bekanntlich sehr empfindlich gegen Schwefel, so daß hierauf vielleicht die stark zerstörende Wirkung von Pyritbeimengungen im Asbest zurückzuführen ist. Manche Zerstörungen von Heizkissen sind auf den Angriff durch pyrithaltigen Asbest zurückzuführen. Die Verwendung von Heizkordeln aus Glaswolle hat die Zahl der Rückschläge zwar vermindert, aber nicht ganz behoben. Wenn die Kissen sehr stark feucht werden, kann auch bei Heizkordeln aus Glaswolle Elektrolyse eintreten und dadurch der Draht zu Bruch gehen, insbesondere wenn die benutzten Gläser leicht wasserlöslich sind.

Ein ganz besonders großer Feind der hitzebeständigen Legierungen ist das Wasserglas. Es ist ein wasserlösliches Natronsilikat das durch Trocknen zwar sein Wasser abgeben kann, aber leicht wieder Wasser aufnimmt und dann ein vorzüglicher Stromleiter (Elektrolyt) ist. Selbst das trockene, wasserfreie Natronsilikat greift die Oxydhaut hitzebeständiger Legierungen sehr stark an unter Verschlackung des Cr_2O_3 ,

Al_2O_3 und der übrigen vorhandenen Oxyde. Man bewahre also die hitzebeständigen Legierungen vor der Berührung mit Wasserglas oder wasserglashaltigen Stoffen (bei allen Temperaturen).

Ein häufiger Grund zur Zerstörung von hitzebeständigen Legierungen ist die Kieselgur oder Diatomeenerde. Auch die Kieselgur ist ein Naturprodukt, welches zwar aufgearbeitet wird, aber je nach Herkunft und Behandlung beträchtliche Mengen an Sulfiden enthält, die sich z. B. mit Feuchtigkeit leicht zu Schwefelwasserstoff umsetzen. Man kann sich durch Übergießen von Kieselgur mit verdünnter Salzsäure an dem entstehenden Geruch nach Schwefelwasserstoff davon überzeugen, obwohl nur ein Teil des vorhandenen Schwefels dadurch nachgewiesen wird. Wenn Kieselgur durch die Ritze der feuerfesten Schamottesteine auf den Heizleiter fällt, können durch den Schwefelgehalt der Kieselgur einerseits und andererseits durch die Verschlackung der Kieselgur mit dem Oxyd, schnelle und gründliche Zerstörungen des Heizleiters eintreten. Es ist jedoch auch häufig keine unmittelbare Berührung zwischen der Kieselgur und dem Heizleiter nötig, um eine Zerstörung herbeizuführen, wenn z. B. durch Feuchtigkeit oder ein Zirkulieren der Ofenatmosphäre der Schwefel aus der Kieselgur zum Heizleiter gasförmig übertragen werden kann. Gehalte von 0,2% S können schon sehr störend sein. Manche Kieselerden enthalten jedoch mehrere Hundertteile Schwefel und sind für Zwecke der Elektrowärme ganz unbrauchbar.

9. Der Angriff von keramischen Stoffen auf hitzebeständige Legierungen.

Feuerfeste, keramische Baustoffe der verschiedensten Zusammensetzungen kommen mit den hitzebeständigen Heizleitern in Berührung. Die Auswahl des richtigen feuerfesten Werkstoffs ist daher von ausschlaggebender Bedeutung für die Lebensdauer der Heizleiterlegierungen. Die feuerfesten Stoffe lassen sich unterteilen in

1. feuerfeste Steine für den Industrieofenbau,
2. Formstücke und Heizleiterträger für die Elektrowärmeindustrie,
3. feuerfeste Verschmier- und Preßmassen.

a) **Feuerfeste Steine.** Von den feuerfesten Steinen für den Elektrofenbau kommen in erster Linie die Schamottesteine in Frage, deren wichtigste Gruppen in der nachfolgenden Zusammenstellung hinsichtlich ihrer wesentlichsten Eigenschaften aufgeführt sind. Im allgemeinen kommt man für den Bau von Öfen bis zu Temperaturen von 1000° mit Schamottesteinen aus, die einen Tonerdegehalt von 42 bis 44% haben. Bei höheren Temperaturen empfiehlt sich die Anwendung von Sillimanitsteinen mit etwa 65% Al_2O_3 . Bei noch höheren Temperaturen als 1200° ist die Verwendung von mit Tonerde versetzten Schamottesteinen, sog. Korundsteinen, zu empfehlen, die mindestens 70 bis 75% Al_2O_3

enthalten. Insbesondere verlangen die hochhitzebeständigen Cr-Al-Fe-Legierungen mit ihrer empfindlichen Oxydhaut aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 nach hochtonerdehaltigen Tragsteinen, wenn diese Legierungen bei Temperaturen oberhalb 1200° gebraucht werden. In besonders wichtigen Fällen, in denen die Kosten der feuerfesten Steine nicht ausschlaggebend sind, z. B. in Versuchsanlagen und dergleichen kann man sogar die Verwendung von Sinterkorund empfehlen.



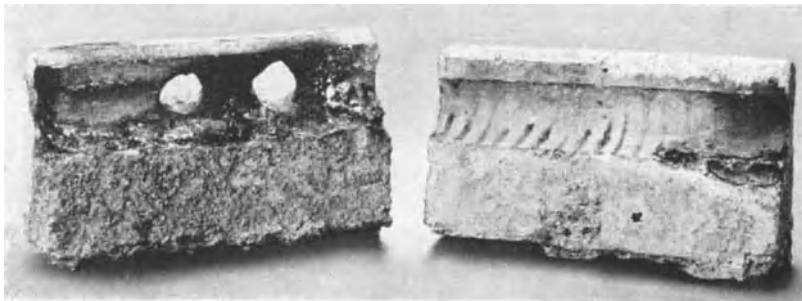
($\frac{1}{2}$ nat. Größe)

Abb. 168. Stücke einer Heizspirale aus Cr-Al-Fe-Legierung mit Rußabscheidung und Brennstellen von Lichtbögen.

Die Einwirkung der feuerfesten Steine auf die Heizleiter wird noch begünstigt durch die nach und nach eintretende Verschmutzung der Steinoberfläche. Abgesprühter Zunder, Oxydnebel, die den Heizleiter umgeben, Dämpfe, Ruß oder Ablagerungen aus dem Glühgut,

sowie der von Betonfußböden stammende Zementstaub, verändern die Oberfläche.

In einem mit Schutzgas betriebenen elektrisch beheizten Ofen kam es zur Abscheidung von Ruß an den Wänden und auf den Heizspiralen.



($\frac{1}{4}$ nat. Größe)

Abb. 169. Schamottesteine mit Reaktionsmerkmalen und Kurzschlußstelle.

Die Heizwendel lagen in spitzen Nuten, so daß Berührung zwischen Wendel und Stein an zwei geraden, auf der Wendel längslaufenden Linien eintrat. Abb. 168 zeigt ein Stück der Heizwendel. Man erkennt deutlich die Auflagestellen und sieht Reste der Rußabscheidung auf den Heizspiralen. Durch die leitende Rußschicht, die natürlich auch die tragenden Schamottesteine bedeckte, war ein Nebenschluß mit unzähligen Lichtbögen entstanden, der die Heizwendel schnell zerstörte, obwohl die Temperatur nur etwa 900° betrug.

Handelt es sich um Schwermetalloxyde, so sintern sie fest, setzen den Schmelzpunkt der Schamotte herunter und erniedrigen den elektrischen

Widerstand. Es treten Nebenschlüsse in der Oberfläche des Steins, ja manchmal sogar durch den Stein hindurch ein. Abb. 169 zeigt einen Schamottestein mit einer Rippe. An beiden Seiten der Rippe lagen Heizwendel mit einer Betriebstemperatur von 1000° C. Zwischen den beiden Wendeln betrug die Spannung etwa 380 V. Bei 1000° ist die elektrische Leitfähigkeit der Steine bereits ziemlich hoch, so daß ein Nebenschluß und Wärmedurchschlag eintrat. Es kam zur Bildung eines starken Lichtbogens, der die Rippe zerstörte, wie die Abbildung zeigt. Der spezifische elektrische Widerstand der feuerfesten Steine fällt steil mit der Temperatur ab. Der Sillimanitstein ist hinsichtlich des Widerstandes ebenfalls günstiger als der Schamottestein und verträgt etwa 200 bis 300° höhere Temperaturen bis der Widerstand dem der Schamottesteine gleich wird. Abb. 170 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand verschiedener Schamottesteine und Sillimanitsteine bei Temperaturen zwischen 300 und 1300° C (nach Koppers).

Der Elektroofenbau vermeidet möglichst Spannungen von mehr als 220 V zwischen benachbarten Stellen, so daß solche Wärmedurchschläge nur selten eintreten. Häufiger tritt Nebenschluß in der Oberfläche des Steins ein. Abb. 171 zeigt eine Megapyrwendel, bei der man deutlich eine Reihe von Schmorstellen an den Windungen erkennt. Hier lag die Spirale auf dem feuerfesten Schamottestein auf. Der Stein war nicht besonders hochwertig (32% Al₂O₃) und die Gebrauchstemperatur betrug 1200°. Es trat Reaktion der Oxydhaut des Heizleiters mit dem feuerfesten Stein ein und Nebenschlußbildung bis der Lichtbogen die Spirale zerstörte (siehe Mitte der Abbildung).

Eine ganz ähnlich aussehende Zerstörung zeigt Abb. 172. Auch hier läuft über die Spirale in einer fast geraden Linie eine Reihe von Löchern. Sie sind wahrscheinlich durch Behinderung der Wärmeabstrahlung an

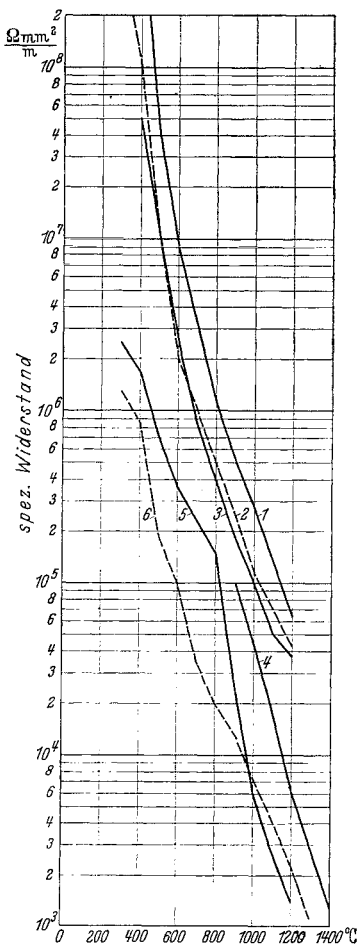


Abb. 170. Spezifischer elektrischer Widerstand von Schamotte- und Sillimanitsteinen.
 1 Hochtemperatur-Sillimanitstein (Koppers); 2 Sillimanitstein 349 (Koppers); 3 Sillimanitstein Qualität S (Koppers); 4-6 Handelsübliche Schamottesteine.

Zahlentafel 23. Eigenschaften

Steinart	Analytische Zusammensetzung	Segirkegel Nr.	Schmelztemperatur °C
Saurer Schamottestein	{ etwa 25% Al ₂ O ₃ ,, 70% SiO ₂ }	28	1630
Schamottestein handgef.	{ „ 34% Al ₂ O ₃ ,, 60% SiO ₂ }	31	1690
Schamottestein, hochwertig	{ „ 41% Al ₂ O ₃ ,, 56% SiO ₂ }	33	1730
Sillimanitstein	{ „ 65% Al ₂ O ₃ ,, 32% SiO ₂ ,, 1% Fe ₂ O ₃ }	38	1850
Korundstein	{ „ 93% Al ₂ O ₃ }	40	1920
Silikastein	{ „ 96% SiO ₂ ,, 2% CaO }	33	1730
Magnesitstein	{ „ 86% MgO ,, 6% Fe ₂ O ₃ ,, 3% SiO ₂ ,, 4% CaO }		>2000
Siliziumkarbid-Stein	{ „ 85% SiC }		>2000

Elektrischer Widerstand s. Ofenbaustoffe: Henry: J. amer. ceram. Soc. 7, 764/782 (1924). — Werner: Sprechsaal 63, 537/539, 557/559, 581/583, 599/601, 619/623 (1930).



($\frac{1}{2}$ natürl. Größe)

Abb. 171. Heizwendel aus 30% Cr, 5% Al, Rest Fe, die mit Schamottestein reagiert hat.

den Auflagestellen der Wendel auf dem feuerfesten Stein entstanden. Durch die Wärmestauung trat örtliches Schmelzen und Auslaufen des Drahtes ein. Eine Reaktion mit dem feuerfesten Stein ist hier sehr unwahrscheinlich.

b) Heizleiterträger für die Elektrowärme (für Heiz- und Kochgeräte). Für die Elektrowärme werden meist dünnwandige komplizierte Teile benötigt, die wohl auch als feinkeramische Teile bezeichnet werden. Seit Jahrhunderten formt man Porzellan zu den schwierigsten Figuren, so daß es nahelag, Porzellan für die Zwecke der Elektrowärme zu verwenden. Porzellane bestehen zur Hauptsache aus Ton, Quarz und

feuerfester Steine.

Erweichungs- temperatur ° C	Elektrischer Widerstand Ω pro cm^2 bei 1200°	Wärme- leitfähigkeit bei 1000° kcal/mh ° C	Wärme- ausdehnung bis 1000° %	Raum- gewicht g/cm ³	Porosität %
etwa 1370	$6 \cdot 10^3$	1,1	0,9	etwa 1,95	etwa 22
„ 1340	$4 \cdot 10^3$	1,0	0,8	„ 1,9	„ 22
„ 1400	$4 \cdot 10^3$	1,0	0,7	„ 1,95	„ 18
„ 1620	$50 \cdot 10^3$	1,3	0,5	„ 2,2	„ 24
„ 1630	$10 \cdot 10^3$	1,7	0,8	„ 3,0	„ 24
„ 1690	$14 \cdot 10^3$	1,3	1,3	„ 1,9	„ 20
„ 1650	$190 \cdot 10^3$	3,5	1,3	„ 2,9	„ 20
„ 1700	$0,6 \cdot 10^3$	9,3	0,4	„ 2,55	„ 20

Feldspat (als Flußmittel). Die Porzellane gehören also in das Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ je nachdem, ob Kali- oder Natronfeldspat verwendet wurde. Die Feuerfestigkeit der Porzellane würde für die Elektrowärme vollkommen ausreichen, aber die Temperaturwechselbeständigkeit, mechanischer Festigkeit und Isolierfähigkeit bei erhöhter Temperatur genügen bei Porzellanen nicht. Der verhältnismäßig hohe Wärmeausdehnungskoeffizient ($3,5$ bis $4,5 \cdot 10^{-6}$) macht Porzellan gegen schroffen Temperaturwechsel empfindlich, der hohe Flußmittelgehalt an Feldspat macht es in der Hitze „weich“, nachgiebig, und besonders die Isolierfähigkeit in der Hitze ist infolge reichlicher Anwesenheit leicht beweglicher Alkaliionen schlecht.

Ersetzt man den Feldspat vollkommen oder möglichst weitgehend durch Speckstein (Magnesiumsilikat) so kann man im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ durch geeignete Abstufung von Al_2O_3 zu SiO_2 und MgO Massen finden, die den Anforderungen der Elektrowärme weitgehend gerecht werden. Der Naturspeckstein ist verschiedentlich für Zwecke der Elektrowärmetechnik verwandt worden (E. Thiess¹). Ein zu 90% aus Speckstein bestehendes Kunstprodukt ist Steatit, ein typisches Niederspannungs-Isolationsmaterial. Frequenta ist ebenfalls auf Specksteinbasis aufgebaut, enthält aber keinen Feldspat und ist deshalb wesentlich durchschlagsfester als Steatit. Gute Wärmeleitfähigkeit und hoher Aus-

¹ Thiess, E.: Sprechsaal 65, 549 (1932).

Zahlentafel 24. Eigenschaften feuerfester

	St.G.	Elwa	Ost 14	Sipa 14
Schlagbiegefestigkeit kg/cm ²	1,5	1,75	1,8	1,9...2,3
Biegefestigkeit kg/cm ² . . .	150...180	300...400	300...350	500...650
Zugfestigkeit kg/cm ²	90	150	150	280
Druckfestigkeit kg/cm ²	520	2000	2000	3000...5000
Ausdehnungskoeff. gem. zw. 20 u. 650° . .	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,25-1,7 \cdot 10^{-6}$
Spez. Isolationswiderstand cm	$380^\circ: 2,5 \cdot 10^8$ $500^\circ: 3 \cdot 10^8$ $700^\circ: 1,5 \cdot 10^8$	$300^\circ: 4 \cdot 10^8$ $500^\circ: 4 \cdot 10^8$ $700^\circ: 3,5 \cdot 10^8$	$300^\circ: 4 \cdot 10^8$ $500^\circ: 4 \cdot 10^8$ $700^\circ: 3,5 \cdot 10^8$	$300^\circ: 4 \cdot 10^8$ $500^\circ: 8 \cdot 10^8$ $700^\circ: 6 \cdot 10^8$
Erweichungstemp. °C . . .	1430	1430	1500	1430
Porosität Vol-%	etwa 30	etwa 23	10...15	1...4
Raumgewicht g/cm ³	1,95	1,8	1,9	2,05...2,2

Zahlentafel 25. Thermische und elektrische

Oxyd	Spez. Gewicht g/cm ³	Schmelzpunkt °C	Erweichungspunkt bei 2 kg/cm ² Belastung °C	Ohne Belastung brauchbar bis °C	Mittlerer Wärmeausdehnungsbeiwert 0—1000°
Al ₂ O ₃	3,8	2050	1730	1950	$8 \cdot 10^{-6}$
MgO	3,7	2800	2000	2200—2400	$12 \cdot 10^{-6}$
MgO-Al ₂ O ₃ . .		2135	1730		$8 \cdot 10^{-6}$
ZrO ₂	5,56	2700		2500	$9 \cdot 10^{-6}$
BeO	3,06	>2500	2150	2200	
ThO ₂	9,87	3000	1900—2200	2700	

dehnungskoeffizient sind kennzeichnend für Frequenta, aus dem verschiedentlich Isolierperlen für Elektrowärmegeräte gemacht worden sind.

Für die Elektrowärme sind wichtiger die unter dem Sammelnamen Magnesolit bekannt gewordenen Baustoffe des Systems MgO/Al₂O₃/SiO₂, die sich wie folgt unterteilen:

Massen für die Elektrowärmetechnik.

Rheosit	Q	Sipalox	Pythagoras	„SKX“	„SKX 60/90“
1,6	1,7	1,9	—	—	—
330	360	500	—	—	—
110	120	180	—	—	—
650	1000	2500...3000	—	—	—
$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
$300^\circ: 4 \cdot 10^7$	$300^\circ: 4 \cdot 10^8$		$300^\circ: 10^8$	$300^\circ: 10^8$	$300^\circ: 10^8$
$500^\circ: 6 \cdot 10^5$	$500^\circ: 4 \cdot 10^6$		$500^\circ: 10^6$	$500^\circ: 10^6$	$500^\circ: 10^6$
$700^\circ: 5 \cdot 10^4$	$700^\circ: 3,5 \cdot 10^5$		$700^\circ: 10^5$	$700^\circ: 10^5$	$700^\circ: 10^5$
1650	1700	1700	1700	1750	1750
etwa 20	etwa 17	rund 15	0	etwa 30	etwa 30
2,3	1,9	1,96	2,6	2,0 bis 2,1	2,0 bis 2,1

Eigenschaften reiner Oxyde und des Spinells.

Wärmeleitfähigkeit kcal/m h ° C	Temperaturwechselbeständigkeit	spez. elektr. Widerstand $\Omega \cdot \text{cm}$	Verwendungszweck
16,8 (20°) 4,9 (800°)	gut	$1,2 \cdot 10^{13}$ (300°) $1,3 \cdot 10^{11}$ (500°) $3,5 \cdot 10^8$ (800°)	Schmelzriegel, Pyrometer-Schutzrohre, Schalen
	schlecht	$5 \cdot 10^9$ (20°) $2 \cdot 10^5$ (1000°)	wird durch Kohlenstoff reduziert, oxyd. Atmosphäre, gegen Bleioxyd beständig
sehr gering	schlechter als Al_2O_3		Schmelzgefäße für schlackenhaltige Stoffe
gering	schlecht	$5 \cdot 10^8$ (20°) $1 \cdot 10^4$ (1000°)	beständig gegen saure und basische Stoffe bis zu höchsten Temperaturen
		$1 \cdot 10^{11}$ (20°) $5 \cdot 10^7$ (1000°)	reagiert mit Kohlenstoff
		sehr hoch	reagiert leicht mit Kohlenstoff

grobporöse Massen z. B. „St. G.“ (specksteinhaltige Schamotte)
 feinporöse Massen z. B. „Elwa“ „ „ „
 „Ost 14“ „ „ „
 dichte Massen Sipa 14
 Sipa 11

Von diesen Werkstoffen hat sich insbesondere Sipa in der Elektrowärme in weitem Maße eingeführt.

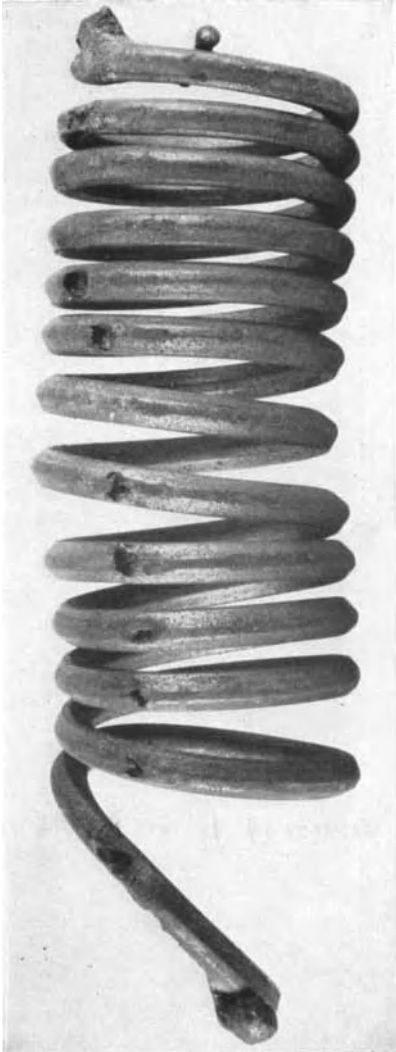


Abb. 172. Zerstörung einer Heizwendel durch Wärmestau am feuerfesten Stein. (1/2 natürl. Größe)

Sipa zeichnet sich aus durch hohe Temperaturwechselbeständigkeit ($\alpha = 1$ bis $2 \cdot 10^{-6}$). Im übrigen sei bezüglich der sonstigen Eigenschaften auf die Zahlentafel 24 verwiesen.

Wie aus der Zahlentafel 24 hervorgeht, liegen die Erweichungspunkte der Magnesolitmassen ziemlich niedrig. Mit der Steigerung der Gebrauchstemperaturen metallischer Heizleiter durch lebensdauersteigernde Zusätze oder durch Anwendung von Cr-Al-Fe-Legierungen entstand das Bedürfnis nach Werkstoffen höherer Erweichungstemperatur. Diesen Anforderungen genügen Werkstoffe wie Sipalox, Kaolinschamotte Q, Rheostit. Hierher gehört auch die Marquardt'sche Masse, die bis zu 80% Al_2O_3 enthält, sowie die Pythagorasmasse und die SKX-Massen.

Für Spezialzwecke werden reine, hochfeuerfeste Oxyde verwendet. Formkörper hieraus sind wesentlich teurer als die vorerwähnten Werkstoffe. Vorstehende Zahlentafel 25 gibt die wichtigsten Eigenschaften und die Verwendung solcher Oxyde an.

Aus den in der Zahlentafel aufgeführten Stoffen kommen als Heizleiterträger in erster

Linie Aluminiumoxyd und Spinell in Frage, in ganz besonderen Fällen Berylliumoxyd oder Zirkonoxyd.

Die Auswahl eines feuerfesten Materials für elektrisch beheizte Öfen und Geräte zwingt besonders zur Beachtung der folgenden Erscheinung. Während alle feuerfesten Porzellane und steatitähnlichen Massen bei Zimmertemperatur vorzügliche Isolatoren darstellen, nimmt die

Isolationsfähigkeit mit der Temperatur außerordentlich stark ab. (E. Albers-Schönberg und H. C. Schusterius¹, H. C. Schusterius²). Dies rührt daher, daß der elektrische Widerstand, und die zum Durchschlagen einer bestimmten Schichtdicke notwendige Durchschlagspannung oberhalb einer für die verschiedenen feuerfesten Stoffe charakteristischen Temperatur sehr stark abnehmen. Abb. 173 gibt die Durchschlagspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für Porzellan nach H. Handreck³

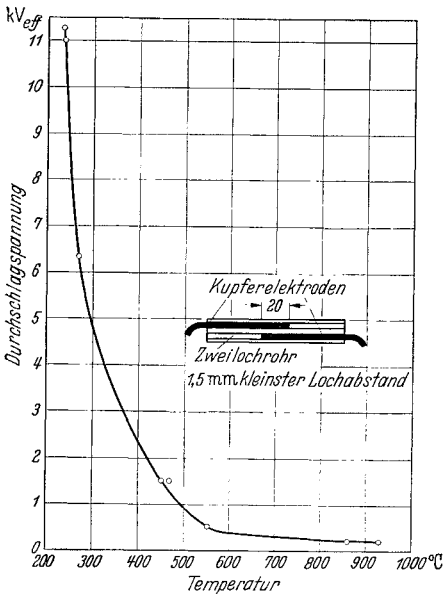


Abb. 173. Durchschlagspannung von Porzellan in Abhängigkeit von der Temperatur.

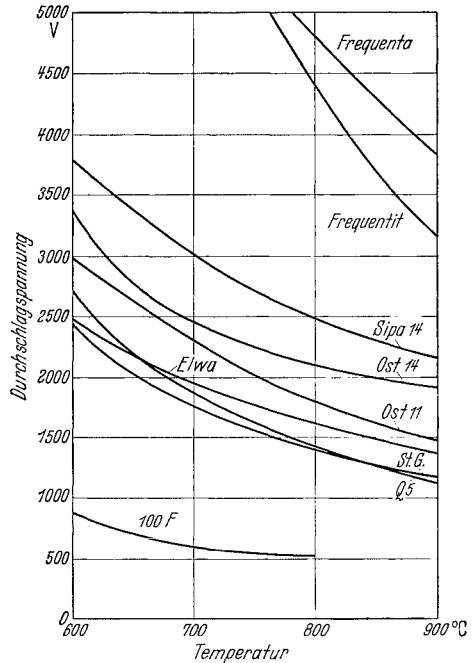


Abb. 174. Durchschlagspannungen praktisch verwendeter Elektrowärmemassen.

wieder. Bereits oberhalb 200° verliert Porzellan seine gute Isolierfähigkeit und wird damit für Heizleiterträger der Elektrowärme unbrauchbar. Entsprechende Kurven für die obengenannten wichtigsten Heizleiterträger der Elektrowärme (nach Albers-Schönberg und Schusterius¹) zeigt Abb. 174. Die für Zwecke der Elektrowärme vielfach eingeführten Sipa-Massen weisen also hohe Durchschlagspannung auf. Man kann ganz allgemein sagen, daß die Isolierfähigkeit in der Wärme um so besser ist, je niedriger der Alkali- und je höher der Specksteingehalt ist (siehe Frequenta). Es ist typisch für den reinen Wärmedurchschlag, daß die Durchschlagspannung von der Schichtdicke fast unabhängig wird, und

¹ Albers-Schönberg, E. u. H. C. Schusterius: *Elektrowärme* 3, 162/168 (1933).

² Schusterius, H. C.: *Elektrowärme* 4, 39/41 (1934).

³ Handreck, H.: *Z. VDI* 71, 1553/1560 (1927).

es ist daher für die Praxis wichtig, daß oberhalb dieser Temperatur eine Steigerung der Abmessungen keine wesentliche Erhöhung der Isolation herbeiführt (H. C. Schusterius).

Zur Prüfung der verschiedenen feuerfesten Massen, die als Heizleiterträger in der Elektrowärmetechnik in Frage kommen, wurden Versuche unternommen, in denen Röhren von 10 mm Außendurchmesser, 5 mm Innendurchmesser mit einem Gewinde versehen wurden, welches gestattete, mit einem Windungsabstand von 1 mm Chrom-Nickel- oder Chrom-Aluminium-Eisen-Drähte von 0,4 mm Stärke auf den feuerfesten Körper aufzuwickeln (Abb. 176). Die Röhren wurden in Schamottedosen angeordnet, wie es die Abbildung schematisch zeigt.

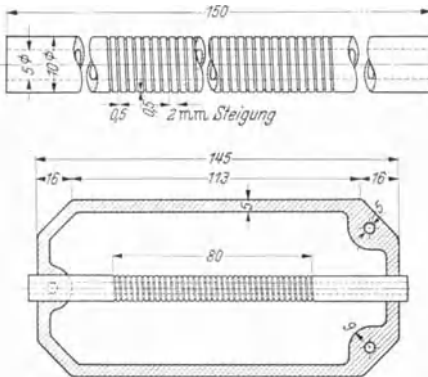


Abb. 175. Schema der Prüfkörper und Schamottedosen für die Prüfung der Einwirkung von feuerfesten Massen auf Heizleiter.

Die Prüfung fand bei 1200° C statt und wurde folgendermaßen durchgeführt:

Fünf der in Abb. 175 gezeigten Gewinderöhre wurden mit 22 Windungen Heizleiterdraht bewickelt, der einen Gesamtwiderstand von etwa 11 Ohm hatte. Die Röhren wurden in Reihe zusammen mit einem Regulierwiderstand an 220 V Wechselstrom angeschlossen. Jedes Röhren hatte dabei etwa 41 V, 4,6 A,

also etwa 190 W. Die Oberflächenbelastung betrug etwa 18 W/cm². Die Röhren wurden über Tag dauernd eingeschaltet gelassen, während der Nacht waren sie dagegen ausgeschaltet. Die Röhren wurden betrieben, bis überhitzte oder durchgeschmorte Stellen auftraten (s. Abb. 176). Über die Ergebnisse der systematischen Versuche wird später an anderer Stelle berichtet.

An dieser Stelle sei noch auf einen interessanten und lehrreichen Versuch hingewiesen, den E. Albers-Schönberg und M. Bichowsky¹ über die Einwirkung von Chrom-Nickel-Heizdraht auf keramische Wicklungsträger gemacht hat.

Die Versuche galten der Aufklärung über die Natur der farbigen Beschläge auf Heizleiterträgern, die von einem hellen Gelb bis zu einem tiefen Schwarz wechseln.

Die Versuche ergaben, daß die gelben Niederschläge Chromsäure-Anhydrid CrO₃ bzw. Hydrate dieses Oxyds sind. Braune und bräunlich-

¹ Albers-Schönberg, E. u. M. Bichowsky: ETZ 1929, 1837. — Stomag Nachr.-Heft 5, 131/141 (1930).

grüne Niederschläge enthalten außerdem noch Nickel- und Eisenoxyd. Durch eine sinnreiche Versuchseinrichtung konnten Albers-Schönberg und Bichowsky zeigen, daß in der Nähe des unter Strom stehenden Chrom-Nickel-Leiters ein Oxydnebel vorhanden ist, der positive Ladung trägt und im elektrischen Feld wandert. Befinden

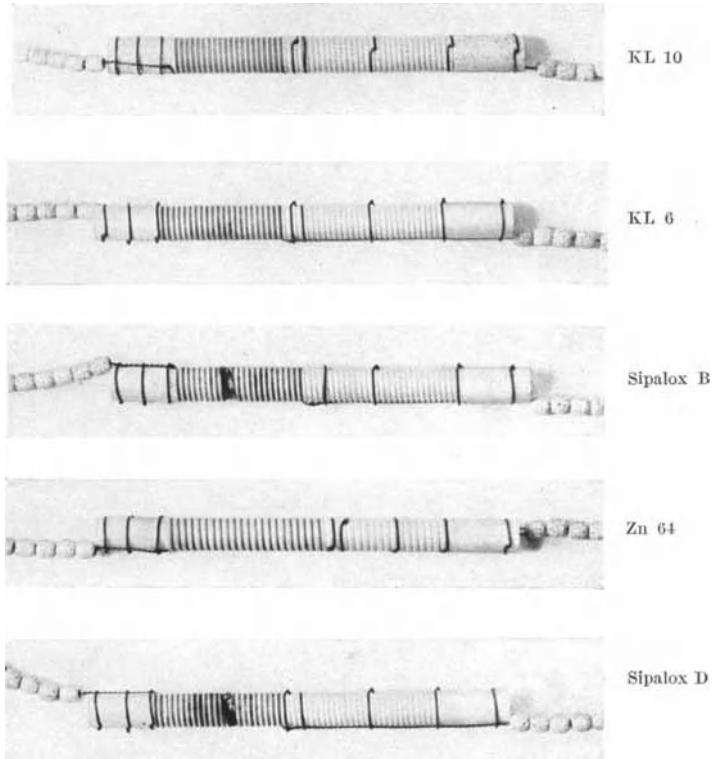


Abb. 176. Versuche mit keramischen Heizleiterträgern für die Elektrowärmetechnik.

sich in der Nähe des Drahtes relativ kühle Auffangflächen aus keramischen Stoffen, so entstehen die gelben CrO_3 -haltigen Beschläge. Ist die Temperatur höher, so bildet sich dreiwertiges Chromoxyd, welches dunkelgrün ist und zusammen mit dem Nickel und Eisen dunkle bis schwarze Beschläge ergibt.

Es wurde auch versucht, Beschläge aus Chromoxyd, Nickeloxyd bzw. Mischungen der beiden mit keramischen Heizleiterträgern zur Reaktion zu bringen, indem dieselben bis 1000° im elektrischen Ofen erhitzt wurden. Im allgemeinen trat keine Reaktion ein, so daß die Oxydbeschläge wieder von den keramischen Heizleiterträgern heruntergewischt werden konnten.

Dies gilt jedoch nur für den Fall, daß keinerlei Nebenschlüsse und Lichtbögen auftreten, weil dann Temperaturen entstehen, bei



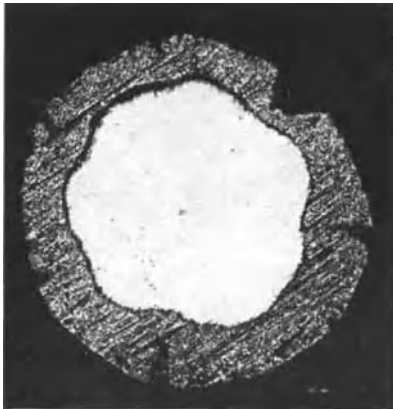
Abb. 177. Durch Lichtbögen zerstörte Heizplatte.

denen die Schwermetalloxyde von den keramischen Stoffen unter Schlackenbildung aufgenommen werden und recht tiefgreifende Zerstörungen des Heizleiterträgers und der Heizleiterwendel eintreten. Abb. 177 zeigt eine Kochplatte, die infolge einer Schlackenbildung zwischen oxydischen Beschlägen und feuerfester Masse durch Lichtbogen zerstört worden ist. Auch Kirchrath¹ hat auf die

Reaktionsmöglichkeit zwischen Chrom-Nickel-Legierungen bzw. ihren

Oxyden und den feuerfesten Ofenbaustoffen hingewiesen.

e) Verschmiermassen. Die Besprechung der möglichen Einwirkung



ungeätzt

× 100.

Abb. 178. Durch ungeeignete Einbettmasse angegriffener Chrom-Nickel-Draht.

feuerfester Baustoffe auf hitzebeständige Legierungen wäre nicht vollständig, ohne die feuerfesten Verschmiermassen zu erwähnen. Die feuerfesten Verschmiermassen dienen meist dazu, die Heizleiter auf einem keramischen Rohr oder anderweitig geformten Tragkörpern zu befestigen oder zu umgeben. Die umfangreichste Anwendung finden die Verschmiermassen in Form sogenannter Einbettmassen bei den Masseplatten, d. h. metallischen Kochplatten mit Rillen, in die die Heizwicklung mit Hilfe der Einbettmasse untergebracht wird. Es ist eine viel umstrittene Frage, welches die beste

Einbettmasse ist. Diese Frage läßt sich vielleicht nicht allgemein beantworten und richtet sich nach der Art des zu bauenden Gerätes.

¹ Kirchrath: Elektrowärme 2, 47/48 (1932).

Es werden sowohl hochtonerdehaltige Massen benutzt, wie auch Massen mit hohem Magnesiumgehalt, selbst Massen mit $> 95\%$ SiO_2 . In allen Fällen soll der Alkaligehalt sowie der Gehalt an oxydlösenden Bestandteilen wie Borsäure usw. sehr gering sein. Ist dies nicht der Fall, und enthält eine Einbettmasse z. B. ein leichtflüssiges, mit dem Oxyd der hitzebeständigen Legierung verschlackendes Alkali- oder Erdalkali-Oxyd, so kommt es nicht zur Ausbildung einer schützenden Oxydhaut auf den Heizleiterdrähten, und es entstehen Erscheinungen, wie sie an einem aus einer Heizpatrone entnommenen Chrom-Nickel-draht in Abb. 178 gezeigt werden. Die Heizleiterspirale war in eine ungeeignete Einbettmasse eingebettet und wurde von dieser angegriffen.

Das Oxyd wächst unter solchen Bedingungen sehr schnell und platzt ähnlich auf, wie dies von Metallen oder Legierungen bekannt ist, die keine schützende Oxydhaut bilden können.

Ganz besonders schädlich ist in Verschmiermassen ein Gipsgehalt wie aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen hervorgeht. Es wurden Chrom-Nickel- bzw. Megapyrdrähte von 0,4 mm Dmr. auf ein Marquardt-Rohr gewickelt und nach Verschmieren mit verschiedenen Massen

auf 1200 bzw. 1350° erhitzt. Die bei Betrieb mit Gleich- oder Wechselstrom erhaltenen Lebensdauern zeigen die Zahlentafeln 26 u. 27.

Man erkennt die Wirkung des Gipses an der Verkürzung der Lebensdauer, von den übrigen Massen ist lediglich die Verschmiermasse A bei Cr-Al-Fe-Drähten und Anwendung von Gleichstrom als unzureichend anzusehen. Eine besonders glückliche Unterbringung einer Heizleiterspirale in einer feuerfesten Einbettmasse stellen die sogenannten Heizstäbe dar, die wohl unter dem Namen Bakkerrohre, Calrodstäbe und Itrastäbe bekannt geworden sind¹. Es handelt sich dabei um eine Einbettung in Magnesia, die entweder aus Magnesium durch Behandlung

Zahlentafel 26. Lebensdauerversuche mit Megapyrdracht 0,4 mm Dmr. auf Marquardt-Rohr 8×4 mm gewickelt. Thermoelement innen. Temperatur 1350° C.

Lebensdauer bei		
Verschmierung	Gleichstrom	Wechselstrom
A-Masse . . .	46 Min.	100 Min.
B-Masse . . .	190 „	186 „
C-Masse . . .	155 „	105 „
Gips	3 „	5 „

Zahlentafel 27. Lebensdauerversuche wie Zahlentafel 26, jedoch mit Chrom-Nickel 80 Ni, 20 Cr, 0,4 mm Dmr., Temperatur 1200° C.

Lebensdauer bei		
Verschmierung	Gleichstrom	Wechselstrom
A-Masse . . .	24 Std. 5 Min.	55 Std.
B-Masse . . .	46 „	36,25 „
C-Masse . . .	31 „ 55 „	56 „
Gips	18 „	„

¹ Siehe Elektrowärme 6, 99/102 (1936).

mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen und Drucken hergestellt wird, oder als solche um den Heizleiter eingefüllt wird. Solch einen Heizstab gibt, angeschnitten, so daß man die Heizwendel erkennen kann, Abb. 179 wieder. Allerdings kann auch unter diesen Umständen noch eine Wechselwirkung zwischen dem Heizleitermaterial und der Einbettmasse vor sich gehen, wenn die Einbettmasse Stoffe enthält, die mit dem Heizleiter reagieren können.

Bei den Verschmiermassen bzw. Isoliermassen für elektrische Heizkörper spielt die elektrische Leitfähigkeit eine noch größere Rolle als bei den keramischen Heizleiterträgern. Elektrowärmegeräte müssen gegen

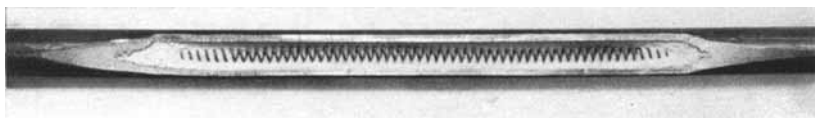


Abb. 179. Rohrheizkörper, aufgeschnitten (natürl. Größe).

beträchtliche Überspannungen unbedingt sicher isoliert und für den Benutzer mit Sicherheit ungefährlich sein. Außerdem sollen die Ableitströme gering sein.

Da die als Isoliermaterialien in Frage kommenden Stoffe mehr oder weniger elektrolytisch leitend sind, kommt nur Messung mit Wechselstrom in Betracht. K. Heine¹ hat Messungen an reinen Oxyden (MgO , Al_2O_3 , BeO , ZrO , SiO_2 sowie Ton, Speckstein, Korund u. dgl.) und Mischungen derselben gemacht, auf die hier verwiesen sei (siehe auch K. Backhaus²). Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur stark an und geringfügig mit der Korngröße. Durch hohe Drucke kann die Leitfähigkeit ebenfalls erhöht werden. Bezüglich der Isolationsprüfung fertiger Elektrowärmegeräte sei auf die Arbeit von C. Stoerk³ verwiesen.

Bei mit Gleichstrom betriebenen eingebetteten Heizleitern ist nach dem Gesagten immerhin mit Angriff der Heizleiterlegierungen zu rechnen, insbesondere wenn die Ableitströme groß sind.

10. Der Angriff geschmolzener Metalle auf hitzebeständige Legierungen.

In den verschiedensten Industriezweigen werden Metallbäder niedrig schmelzender Metalle für Glüh- und Anlaßzwecke benutzt. Diese Metalle werden dabei meist in Graphittiegeln, oft aber auch in Tiegeln aus hochschmelzenden Metallen oder Legierungen geschmolzen. Die Frage eines geeigneten Tiegelmaterials oder eines Materials zum Umrühren

¹ Heine, K.: Diss. Hannover 1938.

² Backhaus, K.: Elektrowärme 8, 261/266 (1938).

³ Stoerk, C.: Elektrowärme 2, 250/252 (1932).

und Ausschöpfen der Schmelzen ist daher von Bedeutung, zumal in vielen Fällen eine Verunreinigung durch andere Metalle, die durch teilweise Auflösung des Tiegels oder der Geräte eintreten kann, vermieden werden muß. Die Messung der Temperatur solcher Bäder setzt geeigneten Schutz der Thermoelemente durch hitzebeständige Schutzrohre voraus. Nebenstehende niedrig schmelzenden Metalle und Legierungen kommen in diesem Zusammenhang in Betracht.

Zahlentafel 28. Schmelzpunkte niedrigschmelzender Metalle und Legierungen.

Metalle	Schmelzpunkt ° C	Gebrauchstemperatur
Zinn	231,8	300 bis 700°
Blei	327,0	400 bis 700°
Zink	419,4	450 bis 600°
Aluminium .	658,0	700 bis 850°
Weichlot . .	150—180	320 bis 510°
Lagermetall.		350 bis 550°

Für Blei, Zinn, Lagermetall und Lote werden immer noch sehr viel Graugußbehälter verwendet. Je nach Zusammensetzung des Lagermetalls und insbesondere bei hohen Sn-Gehalten und kleinen Gehalten an Sb, Bi und Cu werden solche Tiegel aus Gußeisen oder Stahl in wenigen Wochen zerstört¹. Dazu kommt das unangenehme Wachsen von Gußtiegeln. Für Blei haben sich Tiegel aus Cr-Ni-Fe-Legierungen vorzüglich bewährt. Gegossene Tiegel aus einer Legierung mit 66% Ni, 20% Cr, Rest Fe gaben normalerweise bei 820° Lebensdauern von 3000 bis 6000 Stunden (Woodson). Auch hier muß beachtet werden, daß sich kein Bleioxyd auf der Badoberfläche bilden darf. Flüssiges Zink greift metallische Tiegel besonders stark an, und die Kosten durch Verschleiß der Behälter von Verzinkungsbädern sind enorm. Die Behälter bestehen im allgemeinen aus weichem Stahl ohne besondere Legierungszusätze. Aus den zahlreichen Untersuchungen über diese Frage (C. Diegel², W. G. Imhoff³, H. Bablik⁴, H. Grubitsch⁵, E. J. Daniels⁶, W. Püngel, E. Scheil und R. Stenkhoff⁷) geht übereinstimmend hervor, daß der Angriff von Zink auf Eisen unterhalb etwa 480° mäßig bleibt, oberhalb dieser Temperatur aber sehr stark ansteigt. Wesentlicher noch als die Temperatur ist jedoch das Auftreten der intermetallischen Verbindung FeZn₃, welche eine schützende Schicht zu bilden imstande ist, so daß bei Vorhandensein dieser Verbindung der Angriff *A* der Quadratwurzel aus der Zeit *t* proportional wird, $A = K \cdot \sqrt{t}$.

¹ Woodson, J. C.: Symp. Eff. Temp. Metals, Chicago 1931, 115.

² Diegel, C.: Z. VDI 57, 1332/1335 (1913).

³ Imhoff, W. G.: Iron Age 125, 294/297, 633/636, 933/935 (1930).

⁴ Bablik, H.: Grundlagen des Verzinkens. Berlin: Julius Springer 1930.

⁵ Grubitsch, H.: Stahl u. Eisen 51, 1113/1116 (1931).

⁶ Daniels, E. J.: J. Inst. Met. 46, 81/96 (1931).

⁷ Püngel, W., E. Scheil u. R. Stenkhoff: Arch. Eisenhüttenw. 9, 301/304 (1935/36).

W. Püngel, E. Scheil und R. Stenkhoff konnten zeigen, daß bei dem Fehlen der schützenden Schicht aus FeZn_3 der Zinkangriff direkt proportional der Zeit ist:

$$A = K \cdot t,$$

wobei sich hauptsächlich FeZn_7 bildet. In der zuletzt genannten Arbeit sind Stäbe mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt (0,03 bis 1,07%) und Zusätzen von Mn (0,16 bis 0,90%), Cr (0,43 bis 12,0%), Ni (0,95%), Cu (0,11 bis 1,04%), Al (0,05 bis 3,00%), Mo (0,4 bis 2,26%) und kleinen Zusätzen von Ti und Sn, untersucht worden, ohne daß jedoch ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Zinkangriff bei der FeZn_3 -Bildung und der Zusammensetzung des Stahls zu erkennen ist.

Bei elektrischer Beheizung der Verzinkungsbäder fällt der Angriff durch die Verbrennungsgase auf der Außenseite fort und man kann die Lebensdauer durch eine gleichmäßigere Temperaturverteilung erhöhen. Die Verwendung von hitzebeständigen Stählen auf CrFe- und CrNiFe-Grundlage ist bisher wegen des starken Zinkangriffs gescheitert (Woodson¹). Ebenso haben Versuche zur Beheizung des Zinkbades durch eingetauchte Heizkörper keinen Erfolg gehabt, da die Schutzrohre solcher „Tauchsieder“ zu schnell korrodieren.

Flüssiges Aluminium und Aluminiumlegierungen greifen Eisen, Kupfer und Nickel sehr stark an. Auch Cr-Ni-Legierungen werden von Al stark angegriffen. R. Irman² hat die bekannte Verbesserung der Beständigkeit von Eisen gegen Aluminium durch Zugabe von C und Si zahlenmäßig belegt. Der Angriff eines Stahlzylinders bzw. eines Zylinders aus Grauguß mit oder ohne Gußhaut betrug bei Temperaturen von 800 bis 1000° ausgedrückt in Eisenaufnahme der Aluminiumschmelze:

Zahlentafel 29. Angriff von Grauguß und Stahl durch Aluminium.

	Stahl (mit 0,12 C) %	Grauguß ohne Gußhaut %	Grauguß mit Gußhaut %
800° . . .	1,0	0,2	—
900° . . .	2,5	0,8	0,2
1000° . . .	6,0	2,5	1,2

Noch wirksamer als ein Zusatz von C und Si ist die Oxydation des Eisens vor der Berührung mit Al, dadurch kann der Angriff des Aluminiums sehr stark vermindert werden. Allerdings werden bei Temperaturen oberhalb 800° die Oxyde des Eisens durch Aluminium wieder reduziert. Um gut haftende schwer reduzierbare Oxydhäute zu bekommen, empfiehlt sich die Verwendung eines 20 bis 30%igen Chromeisens. Man verwendet wohl auch keramische Auskleidungen oder Anstriche von hoch-

¹ Woodson: Siehe Fußnote vorige Seite.

² Irman, R.: Z. Metallkde. 18, 121/122 (1926).

kohlenstoffhaltigen Massen. Bei 815° eingebrannte und oxydierte „Aluminiumanstriche“ werden empfohlen (E. R. Thews¹). Wo Temperaturen oberhalb 800° in Frage kommen, genügt Gußeisen nicht mehr, und man muß dann Tongraphittiegel nehmen.

Bei einzelnen der leicht schmelzenden Metalle greifen vor allem die entstehenden Oxyde die metallischen Tiegel und Gegenstände an, während bei anderen das Metall selbst wesentlich aktiver ist. Die beiden nachfolgenden Abbildungen 180 und 181 zeigen den Korrosionsangriff der wichtigsten für Metallbäder verwandten leichtschmelzenden und höherschmelzenden Metalle auf Eisen und eine Reihe von hitzebeständigen Legierungen, der folgenden Zusammensetzung:

Zahlentafel 30. Zusammensetzung der Proben zu Abb. 180 und 181.

	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	Co	Mo
Elektrolyteisen	99,95	—	—	—	—	—	—
30%iges CrFe	67,5	—	30,0	2,0	0,5	—	—
CrNi B7M	15	60,0	15,0	0,6	2,0	—	7,0
CrNi P7M	15	40,0	16,0	0,5	1,5	21,0	6,0
CrNi Co	0,25	78,0	20,0	<1,00	0,5	—	—
CrNi B	20,0	60,0	18,5	—	1,5	—	—
CrNi F	44,0	35,0	20,0	0,5	0,5	—	—

Die Proben wurden aus gewalzten Stäben herausgedreht und hatten einen Ausgangsdurchmesser von 10 mm und eine Länge von 120 mm. Sie wurden je 30 Minuten lang in die in einem Kohle-Tiegel im Hochfrequenzofen erhitzten Metalle eingetaucht.

Den stärksten Angriff zeigt unter diesen Bedingungen Zink. Es greift alle Legierungen mit Ausnahme des 30%igen CrFe sehr stark an unter deutlicher Verstärkung des Angriffs an der Badoberfläche durch das gebildete Zinkoxyd. Eine Weiterverfolgung der Frage des Angriffs auf Cr-Fe-Legierungen ist vielleicht von Interesse, insbesondere die Untersuchung des Einflusses der Oxydhaut.

Trotz der wesentlich geringeren Überhitzung hat auch Aluminium alle Legierungen mit Ausnahme der Cr-Ni-Legierung mit 35% Ni, 20% Cr stark angegriffen. Elektrolyteisen ist weitaus am stärksten korrodiert. Im allgemeinen reicht eine Temperatur von 700° beim Schmelzen von Aluminium nicht aus, um einen guten homogenen Guß zu bekommen. Mit steigender Temperatur wird auch der Angriff auf die Legierung mit 35% Ni, 20% Cr stärker, so daß ein befriedigendes Arbeiten auch mit dieser Legierung nicht möglich erscheint.

Während Kupfer eigentlich alle Proben außer Eisen dank ihrer Cr₂O₃-haltigen Oxydhaut kaum angegriffen hat, zeigt Messing mit 63,5% Cu und 26% Zn bereits deutliche Korrosion. Auffällig ist der

¹ Thews, E. R.: Iron Steel Ind. 9, 249/252 (1936).

starke Angriff bei CrNi mit 80% Ni, 20% Cr. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, daß nach Zerstörung der Oxydhaut durch ZnO das

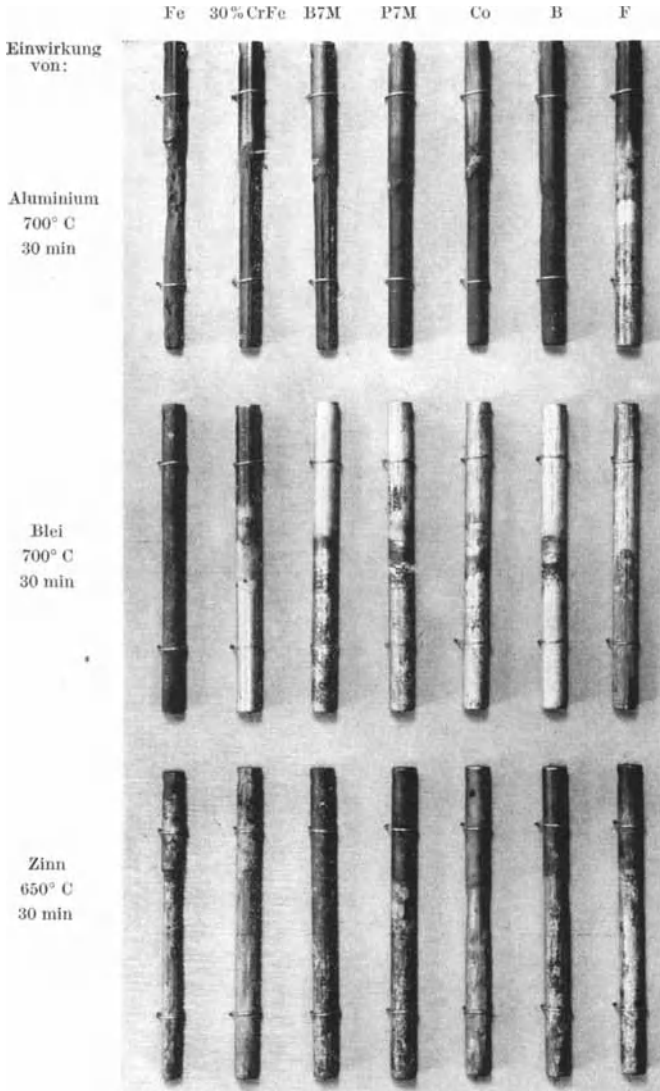


Abb. 180. Angriff flüssiger Metalle auf hitzebeständige Legierungen.

Cu die hoch Ni-haltige Legierung leicht angreift. Am besten hat sich wieder ein CrNi mit 35% Ni, 20% Cr, Rest Fe bzw. die Legierung mit 30% Cr, 70% Fe verhalten.

Blei greift bei weitem am schwächsten an, trotz der Überhitzung um etwa 370°. Nach längerer Einwirkung zeigt sich bei den Chrom-

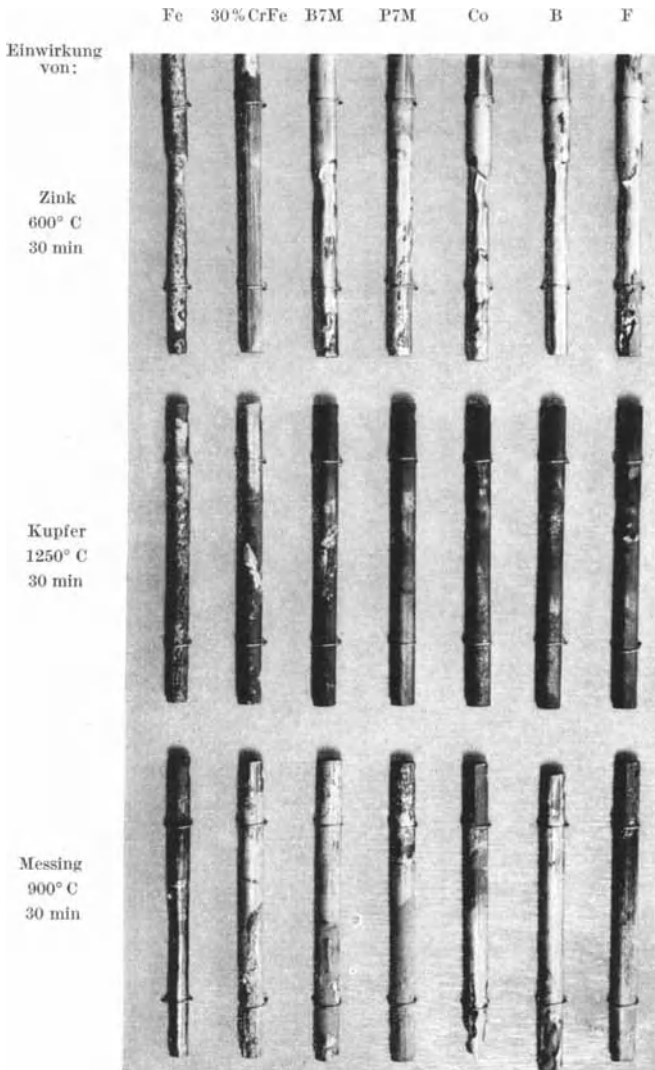
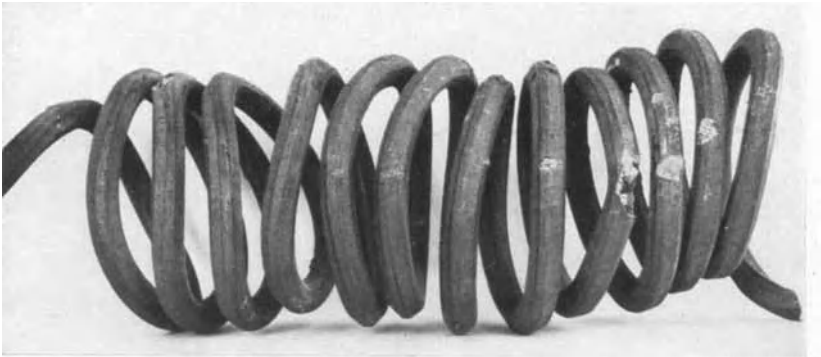


Abb. 181. Angriff flüssiger Metalle auf hitzebeständige Legierungen.

Nickel-Legierungen ein Angriff an der Badoberfläche hervorgerufen durch PbO. Wenn man das sich bildende Bleioxyd sorgfältig entfernt und für einen Schutz gegen Oxydation sorgt (Holzkohlepulver), kann man Bleibäder in Chrom-Nickel-Tiegeln erhitzen bis zu Temperaturen von 700°.

Auch hier empfiehlt sich jedoch die Oxydation von Geräten, Tiegeln und Schutzrohren vor dem Gebrauch.

Der Angriff von Zinn ist im Gegensatz zu Blei deutlich wahrzunehmen. Eisen und Chrom-Nickel mit 80% Ni, 20% Cr werden stark angegriffen. Auch bei Zinn ist der Angriff der oxydhaltigen Badoberfläche stärker, als der Angriff des reinen Metalls. Wenn auch die übrigen Proben nur unbedeutend angegriffen sind, hat die Praxis doch gezeigt, daß flüssiges Zinn gegossene und gepreßte Tiegel aus Chrom-Nickel-Legierungen ziemlich schnell zerstört. Ein praktisches Beispiel für den Angriff von flüssigem Aluminium auf Chrom-Nickel gibt Abb. 182. Es handelt sich um eine Heizwendel aus einem Aluminiumschmelzofen, die 35% Ni, 20% Cr, Rest Eisen enthält und durch Aluminiumspritzer



(natürl. Größe)

Abb. 182. Durch Aluminiumspritzer zerstörte Heizspirale aus Chrom-Nickel.

zerstört wurde. An den mit Aluminium bespritzten Stellen sind Löcher in den Draht gefressen. Macht man einen Schliff quer durch eine solche Stelle, so erkennt man, daß eine Legierungsbildung eingetreten ist. Die gebildete Legierung hat offenbar einen niedrigen Schmelzpunkt und tropft aus dem Draht heraus. An dem stark verminderten Querschnitt brennt die Spirale dann durch.

Wenn vom Angriff flüssiger Metalle auf Chrom-Nickel- und Nickel-Legierungen die Rede ist, sollte man vielleicht erwähnen, daß Quecksilber bis zu Temperaturen von 370° Nickel- und Chrom-Nickel-Legierungen nicht angreift, solange sie geglüht sind. Bei kaltgewalztem Nickel und seinen Legierungen besteht die Gefahr der Reißbildung (Spannungskorrosion) (C. A. Crawford und R. Worthington¹).

Beim Hart- und Weichlöten ist Vorbedingung eine gewisse Auflösung des Werkstückes im Lot oder umgekehrt. Da hochhitzebeständige Legierungen sich schnell mit einer festhaftenden Oxydhaut überziehen,

¹ Crawford, C. A. u. R. Worthington: Symp. Eff. Temp. Metals, Chicago 1931, 557/585.

sind sie meist nur schwer hartzulöten. Bei den wesentlich niedrigeren Temperaturen des Weichlötens läßt sich leichter eine Bindung erzielen, die allerdings für Gebrauch bei höheren Temperaturen nicht ausreicht.

Daß nicht nur Quecksilber harte Metalle und Legierungen schneller angreift als geglühte, beweist die Erscheinung der Lötbrüchigkeit.

H. Schottky, K. Schichtel und R. Stolle¹ konnten zeigen, daß in unter Spannung stehenden Stahlstücken das Lot auf den Korngrenzen eindringt und eine Brüchigkeit hervorruft, die den Wert der Lötstelle stark beeinträchtigt und in der Hitze zu Aufreißen und Brechen des Metallstückes führen kann. Die Vor-

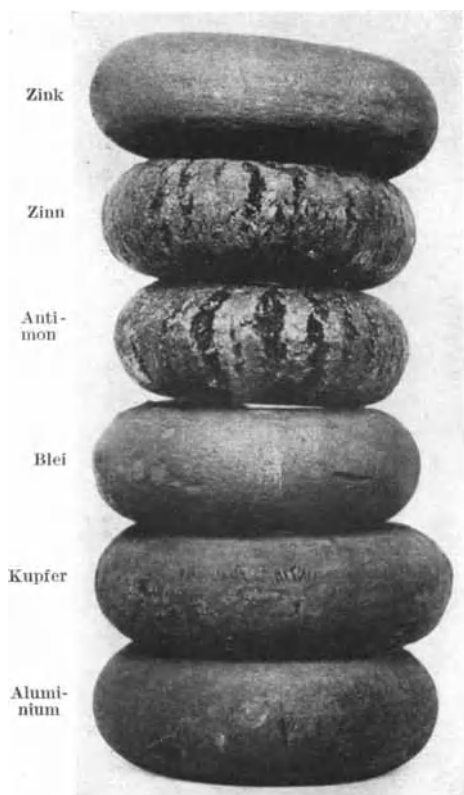


Abb. 183. Rotbruch von Stahl mit 0,5% C, der unter Aufstreuen von Metallpulver bei 1200° gebogen wird.

(Nach Schottky, Schichtel u. Stolle, aus Krupp. Mh. 1931.)

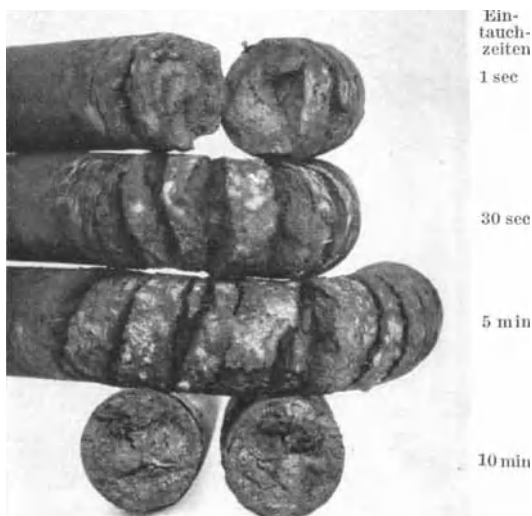


Abb. 184. Rotbruch von Stahl mit 1,2% C durch Bronze bei 1000° Biegetemperatur.

bedingungen für das Auftreten dieses durch Metalle hervorgerufenen Rotbruches sind 1. Berührung mit wenigstens teilweise flüssigen Metallen oder Legierungen, 2. Mischbarkeit von Metallstück und Lot, 3. Vorhandensein einer genügend hohen Zugspannung im Metallstück.

Abb. 183 zeigt Heiß-Biegeprobe von Stahl mit 0,5% C bei 1200° unter Aufstreuen von Metallpulvern. Besonders verheerend wirken Zinn

¹ Schottky, H., K. Schichtel u. R. Stolle: Krupp. Mh. 12, 100/105 (1931).

und Antimon, während Blei, Kupfer und Aluminium nicht schaden. Abb. 184 zeigt, daß bei längerer Berührung mit flüssigem Metall z. B. durch Eintauchen in Bronze ein vollkommener Rotbruch beim Biegen bei 1000° eintritt.

Auch hochlegierte austenitische Legierungen sind gegen diesen Einfluß flüssiger Metalle und Legierungen bei hohen Temperaturen nicht gefeit. Man achte daher immer darauf, daß beim Löten von hitzebeständigen Legierungen nur gut ausgeglühte Teile mit dem Lot in Berührung kommen.

Beim Spritzguß kommen ebenfalls Stahl- und Metallteile mit flüssigen, niedrig schmelzenden Metallen in Berührung. Jedoch ist das Massenverhältnis von flüssigem Metall und Form so, daß die Legierung unmittelbar nach Eintritt in die Form erstarrt. Man verwendet daher für Spritzgußformen unlegierte oder niedrig legierte Stähle (z. B. 0,3 C, 1 Cr, 1 Si, 4 W oder 1,5 Cr, 0,5 Mo, 5 W, 3 Co).

VII. Besondere Anwendungen zunderfester Legierungen.

1. Heizleiterlegierungen.

Vor etwas mehr als 30 Jahren entwickelte sich die elektrische Widerstandsheizung. Bereits damals wurden an die Heizleiter große Anforderungen gestellt. A. L. Marsh nahm 1905 ein Patent auf Legierungen des Nickels und des Chroms (USA.-Patent 811 859) sowie einige Patente auf Chrom-Eisen-Legierungen mit und ohne Zusätze von Aluminium und Silizium (USA.-Patente 1057753, 1057754, 1057756) Die damals als zweckmäßig erkannten Legierungen sind bis heute die Grundlage der wichtigsten Heizleiterlegierungen geblieben. Dabei haben sich in allen Ländern mit weitgehendster Übereinstimmung untereinander eine Reihe von Standardtypen dieser Legierungen herausgebildet.

In der Zahlentafel 49 des Anhangs sind die wichtigsten der sog. hitzebeständigen Chrom-Eisen- und Chrom-Nickel-Legierungen nach Typen aufgeführt und zwar soweit sie heute in Deutschland im Handel sind. Die Zahlentafel enthält gleichzeitig die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, sowie Verwendungszweck, Handelsname und Hersteller. Vergleicht man damit die in Zahlentafel 51 zusammengestellten amerikanischen Typen, so erkennt man, daß weitgehende Übereinstimmung mit den deutschen Typen herrscht.

Die wichtigsten Eigenschaften sollen nach den 5 Gruppen „NC“ eisenfreie Nickel-Chrom-Legierungen, „NCF“ eisenarme Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen, „FNC“ eisenreiche Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen, „FC“ Eisen-Chrom-Legierungen, „FCA“ Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen behandelt werden.

Gruppe „NC“. Die Zweistofflegierungen aus Nickel und Chrom enthalten, soweit sie für Heizleiter verwandt werden, etwa 10 bis 20% Cr. Der bei Reinnickel noch recht hohe Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes wird durch Chromzusatz infolge Steigerung des Kaltwiderstandes vermindert, so daß bei 20% Cr nur eine noch geringe Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur auftritt. Abb. 186 zeigt Widerstandskurven für verschiedene Nickel-Chrom-Legierungen zwischen 20 und 1000° C. Legierungen mit mehr als 20% Cr haben sich nicht eingeführt. Die Hitzebeständigkeit ist kaum besser als bei der Legierung 80 Ni, 20 Cr (s. S. 83) und die Ver-

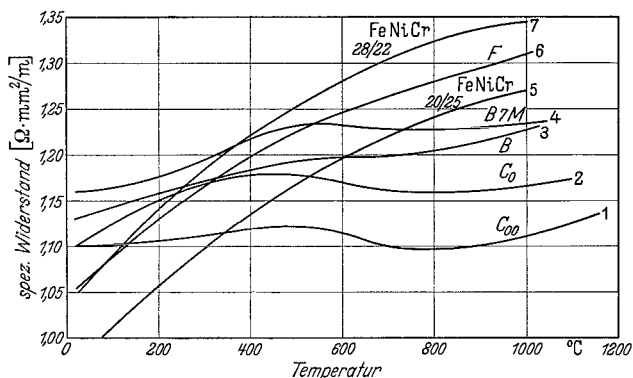


Abb. 185. Elektrischer Widerstand verschiedener Chrom-Nickel-Heizleiterlegierungen bei verschiedenen Temperaturen.

Nr	Bez.	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Mo
1	C00	78	20	< 0,5	< 0,5	0,5—1	—
2	Co	77	20	0,5—1	2	0,5—1	—
3	B	60	18,5	19	2	0,5	—
4	B7M	60	15	15	2	0,5	7
5	20/25	20	25	54	0,5	0,5	—
6	F	35	20	44	0,5	0,5—1	—
7	28/22	28	22	49	0,5	0,5	—

arbeitbarkeit wird oberhalb 25% Cr äußerst schwierig und bei noch höheren Gehalten unmöglich.

Im Gegensatz zu reinen Metallen und einer großen Zahl von Legierungen ist der elektrische Widerstand bei harten Proben kleiner als bei geglähten (W. Rohn¹). Hierdurch können in der Fabrikation von Heizwendeln Unterschiede von 3 bis 5% zwischen der kaltgewickelten und der geglähten Spirale eintreten. Dem hohen spezifischen Widerstand entspricht eine kleine Wärmeleitfähigkeit. Der Wert von 0,03 cal/cm sec °C wird nur noch von 36%igem Nickel-Eisen geringfügig unterschritten.

Der Schmelzpunkt des Nickels von 1452° C wird durch Chromzusatz etwas erniedrigt (s. S. 80), so daß die Zweistofflegierungen des Nickels

¹ Rohn, W.: Z. Metallkde. 19, 196/199 (1927).

und des Chroms bei etwa 1400 bis 1450° schmelzen. Die Temperatur der beginnenden und beendeten Erstarrung liegen nahe zusammen.

Die mechanischen Eigenschaften in der Kälte und der Wärme sind vorzüglich, insbesondere die hohe Festigkeit in der Wärme machen diese Legierungen besonders geeignet für Heizleiter, da die daraus hergestellten Wendel, Mäander usw. selbst 150° unter dem Schmelzpunkt möglichst nicht zusammenfallen sollen. Bei geeigneter Konstruktion kann man dies in der Tat erreichen (z. B. Drahtdurchmesser: Wickel-dorndurchmesser $\leq 1:7$)¹.

Die wichtigsten technologischen und physikalischen Eigenschaften verschiedener Nickel-Chrom-Legierungen zeigt die nachfolgende Zahlentafel 31.

Zahlentafel 31.

Chemische Zusammensetzung in %		Zugfestigkeit in kg/mm ²	Bruchdehnung in %	Spezifischer elektrischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes $\cdot 10^5$ für		Spezifisches Gewicht in g/cm ³	Wärmeausdehnung in μ/m , °C zwischen	
					0 bis 200°	200 bis 1000°		0 u. 200°	0 u. 1000°
Ni	Cr								
89	11	67	35	0,85	40	18,8	8,60	14,0	16,8
85	15	70	30	1,02	30	6,6	8,40	13,7	17,0
80	20	75	28	1,10	10	5	8,30	13,6	17,0

Abb. 186 gibt die Belastungen an, bei denen Nickel und eine Legierung von 80% Ni, 20 Cr selbst im Dauerbetrieb sich nur unmerklich verlängern (kriechen). Diese sog. Kriechgrenze liegt bei Chrom-Nickel sehr hoch. Durch Zusätze von z. B. 7 bis 10% Mo kann noch eine weitere Besserung erzielt werden.

Die große Zunderbeständigkeit der Chrom-Nickel-Legierungen ist lange bekannt. Sie konnte im Laufe der letzten Jahre ganz wesentlich verbessert werden durch Zusätze von geringen Mengen von Erdalkalielementen und seltenen Erden (s. Kapitel V, S. 105). Die Verbesserung ist ganz bedeutend, wie aus Abb. 103 hervorgeht.

Die binären Chrom-Nickel-Legierungen werden in erster Linie als Heizleiter elektrischer Öfen in der Industrie und für elektrische Haushaltsgeräte benutzt. Die Plusschenkel von Thermolementen, Pyrometerrohre und die verschiedenen Ofenbauteile wie Muffeln, Befestigungshaken für Heizwendel und dergleichen werden aus den eisenfreien Chrom-Nickel-Legierungen gemacht, wobei kompliziertere Stücke oft gegossen werden. Die Legierungen sind meist bis 1100° (1150°) an Luft brauchbar, insbesondere bei Abwesenheit schwefelhaltiger Gase. Bei Legierungen, die man durch Zusätze besonderer Elemente in der Zunder-

¹ Bei Cr-Al-Fe-Legierungen soll dieses Verhältnis $\leq 1:3$ sein.

beständigkeit bedeutend verbessert hat, können Temperaturen der Heizleiter von 1200° zugelassen werden.

Gruppe „NCF“. Durch Zusatz von Eisen, Aluminium, Silizium und einigen anderen Metallen kann man den elektrischen Widerstand der Zweistofflegierungen des Nickels und des Chroms noch weiter steigern. Eisen ist dabei fast das einzige Element, welches in größeren Gehalten zugesetzt werden kann, ohne daß die Verarbeitbarkeit verlorengeht.

In Abb. 185 ist unter anderem auch der spezifisch elektrische Widerstand zwischen 20 und 1000° von 5 eisenhaltigen Chrom-Nickel-Legierungen wiedergegeben. Wie man sieht, steigt bei eisenhaltigen Legierungen der Widerstand mit steigender Temperatur stärker.

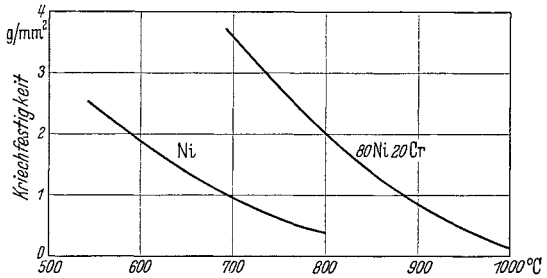


Abb. 186. Kriechfestigkeit von Nickel und eisenfreiem Chrom-Nickel.

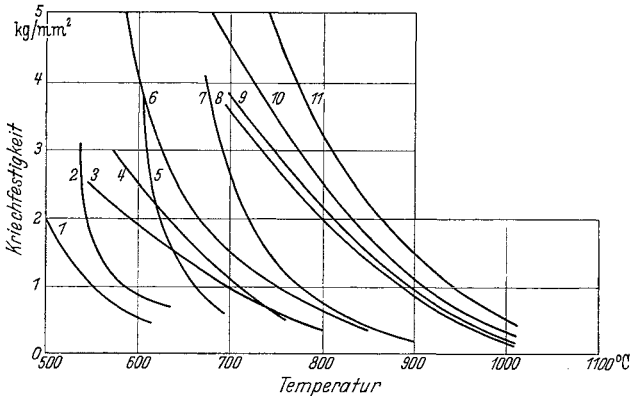


Abb. 187. Kriechfestigkeit verschiedener metallischer Werkstoffe.

Nr	Cr	Ni	Co	Fe	Sonst.	Nr	Cr	Ni	Co	Fe	Sonst.
1	—	—	—	100	—	7	19	61	—	20	—
2	30	—	—	70	—	8	20	80	—	—	—
3	—	100	—	—	—	9	20	30	—	50	—
4	30	65	—	—	5 Al	10	15	61	—	17	7 Mo
5	—	68	—	—	25 Cu	11	16	40	21	17	6 Mo
6	18	8	—	74	—						

Die Legierung B 7 M enthält 7% Mo, wodurch auch noch eine Steigerung des Kaltwiderstandes hervorgerufen wird. Die verschiedentlich vorgeschlagenen eisenhaltigen Chrom-Nickel-Legierungen mit spezifischen Kaltwiderständen über $1,2 \Omega \cdot \frac{\text{mm}^2}{\text{m}}$ sind meistens sehr schwer zu

verarbeiten. Im nachfolgenden seien einige Legierungen aufgeführt, deren spezifischer Kaltwiderstand ebenfalls angegeben ist:

										$\text{in } \Omega \frac{\text{mm}^2}{\text{m}}$				
60	Ni	15	Cr	14	Fe	6	Cu	3	Al	1	Mn	1	Si	1,30 bis 1,35
59	Ni	15	Cr	14,3	Fe			11,1	V	0,5	Mn	0,1	Si	1,33
52,4	Ni	15	Cr	15	Fe			15	V	2,0	Mn	0,6	Si	1,36
60	Ni	15	Cr	21	Fe			3	Ti	0,5	Mn	0,2	Si	1,16
60	Ni	15	Cr	20	Fe			4	Ti	0,5	Mn	0,2	Si	1,30 bis 1,35
60	Ni	15	Cr	19	Fe			5	Ti	0,5	Mn	0,2	Si	1,40

Diese Legierungen haben für hochohmige Widerstände in der Radioindustrie Bedeutung, in einigen Fällen aber auch als Heizleiter für Spezialzwecke.

Die nachfolgende Zahlentafel 32 stellt die wichtigsten physikalischen und technologischen Eigenschaften eisenarmer Chrom-Nickel-Legierungen gegenüber.

Dabei entspricht die an 3. Stelle aufgeführte Legierung am meisten den handelsüblichen Legierungen dieser Klasse.

Zahlentafel 32.

Chemische Zusammensetzung in %				Zugfestigkeit in kg/mm ²	Bruchdehnung in %	Spezifischer elektrischer Widerstand in $\frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes 10 ⁵		Spezifisches Gewicht g/cm ³	Wärmeausdehnung in $\frac{\mu}{\text{m} \cdot ^\circ \text{C}}$ zwischen	
							0 bis 200°	200 bis 1000°		0 und 200°	0 und 1000°
Ni	Cr	Fe	Mo								
70	20	10	—	70	28	1,08	20	8,6	8,31	14,6	17,2
65	25	10	—	75	28	1,10	30	8	8,24	14,3	17,4
63	15	22	—	70	28	1,13	15	7	8,16	14,5	16,9
63	15	15	7	80	27	1,16	9,4	6,4	8,75	13,5	16,5
50	33	17	—	78	25	1,05	50	22,7	8,04	14,4	17,1
30	20	50	—	65	30	1,06	39	19	8,3	15,8	18,1

Die Festigkeit in der Wärme steht bei den eisenhaltigen Legierungen dieser Klasse der Festigkeit der eisenfreien Legierungen nicht nach (s. Abb. 187). Auch beim Warmzerreiversuch fällt die Zugfestigkeit bis 500° nur geringfügig ab. Abb. 188 gibt die Festigkeitseigenschaften beim Warmzerreiversuch mit einer molybdänfreien und einer molybdänhaltigen Legierung wieder. Man kann im Vergleich zu Abb. 187 sehen, daß der Mo-Zusatz sich insbesondere beim Kurzversuch durch eine wesentliche Steigerung der Streckgrenze bemerkbar macht. Durch Fortentwicklung dieser Mo-haltigen Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen konnten Legierungen besonders hoher Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit geschaffen werden (s. Abb. 187), die im 2. Teil des Buches behandelt werden sollen.

Die Verwendung dieser Legierungen entspricht weitgehend der der vorigen Gruppe. Hierzu kommt vor allem die Verwendung als Baustoff von Emaillieröfen, sowie Bauteilen von Industrieöfen.

Gruppe „FNC“. Eisenreiche Chrom - Nickel - Eisen-Legierungen. Diese Legierungsgruppe hat in den letzten Jahren immer mehr Anwendung gefunden. Der Nickelgehalt schwankt zwischen 28 und 40%, der Chromgehalt zwischen 15 und 22%. Die Legierungen sind noch austenitisch, jedoch schwach magnetisch. Der spezifische Widerstand liegt etwas niedriger als bei der eisenarmen Gruppe, er beträgt etwa 1,5 bis 1,06 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$. Der Temperaturkoeffizient ist gegenüber der vorigen Gruppe gestiegen, sowohl durch die Verminderung des Kaltwiderstandes wie die Erhöhung des Heißwiderstandes. Abb. 188 zeigt unter anderem die Widerstands-Temperaturkurven von 3 Vertretern dieser Legierungsgruppe.

Die Festigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur zeigen gegenüber

der vorigen Klasse etwas geringere Streckgrenze und Festigkeit und hohe Dehnung. In der Wärme sind diese Legierungen besonders fest. Die Kriechfestigkeit steht der molybdänlegierten Chrom-Nickel-Eisen-Legierung zwar etwas nach, liegt aber über der Kriechfestigkeit der binären Nickel-Chrom-Legierungen (Abb. 187). Eine Zusammenstellung der wichtigsten technologischen und physikalischen Eigenschaften einer Legierung mit 35% Ni, 20% Cr, Rest Fe, einschließlich üblicher Desoxydationszusätze folgt:

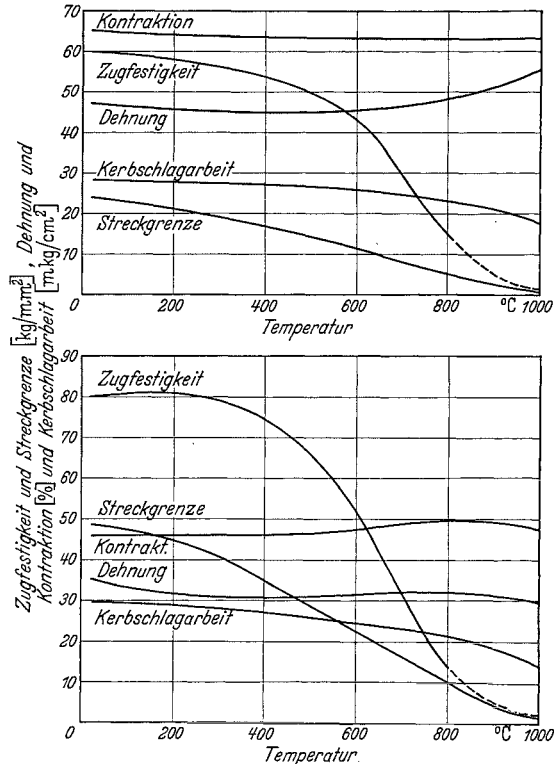


Abb. 188. Festigkeitswerte von 2 Chrom-Nickel-Legierungen im Kurz-Zerreiversuch.

Zusammensetzung der Legierungen.						
	Cr	Ni	Fe	Mn	Si	Mo
oben	15	61	20	3	0,5	—
unten	15	61	15	2	< 0,5	7

geglüht, weich	{	Streckgrenze	28,5 kg/mm ²	Schmelzpunkt 1410° C
		Festigkeit	65 kg/mm ²	Wärmeausdehnungs-Beiwert 17 · 10 ⁻⁶
hart	{	Dehnung	32%	
		Festigkeit	115 kg/mm ²	spezifisches Gewicht 8,3 g/cm ³
		Dehnung	5%	spez. Widerstand 20° 1,06 $\frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$

Ein besonderes Interesse hat sich diesen Legierungen zugewandt, seit es gelungen ist, die Zunderbeständigkeit durch Zusätze von kleinen Mengen Erdalkalimetallen und seltenen Erden so zu steigern, daß noch Lebensdauern erzielt werden, die höher liegen als 1933 die Lebensdauern von eisenfreien Chrom-Nickel-Legierungen. Dazu kommt noch, daß die Legierungen dieser Gruppe nicht die Empfindlichkeit gegen Schwefelgehalte der Ofenatmosphäre zeigen, wie die eisenfreien oder eisenarmen Chrom-Nickel-Legierungen. Für Heizelemente von Einsatzhärteöfen oder ähnliche Zwecke sind diese Legierungen allen anderen überlegen. H. Petersen¹ hat darauf hingewiesen, daß die Legierungen dieser Gruppe durch Glühen im Gebiet von 600 bis 900° eine gewisse „Sprödigkeit“ bekommen. Die Zähigkeitsverminderung, geprüft durch Biegeversuche, zeigt die folgende Zahlentafel 33.

Zahlentafel 33. Zähigkeitsverminderung von Heizleiterwerkstoffen durch Glühung im kritischen Temperaturgebiet. Biegezahlen von 0,5 mm Drähten.

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Analyse %	Anlieferungs-zustand	Biegezahlen 100 Stunden geglüht bei			
				600°	700°	800°	900°
1	Ni-Cr	80 Ni, 20 Cr	14	12	13	11	8
2	Ni-Cr-Fe	60 Ni, 15 Cr	12	12	11,5	10	8
3	Fe-Ni-Cr	20 Ni, 25 Cr	13	6	3	3	5
4	Stahl A Fe-Ni-Cr	28 Ni, 22 Cr	17	8	4	4	4
5	Cr-Al-Fe	20 Cr, 5 Al	9	10	9	10	9
6	Stahl B Cr-Si-Fe	13 Cr, 3,5 Si	12	5	10	12	9

In den meisten praktischen Fällen spielt diese, auf Ausscheidungen zurückgehende Zunahme der Härte und Verminderung der Zähigkeit keine Rolle. Immerhin sind Legierungen mit mehr als 30% Ni und geringem Chromgehalt in dieser Beziehung vorzuziehen.

Gruppe „FC“. Eisen-Chrom-Legierungen. Es ist an anderer Stelle des Buches gezeigt worden, welchen ausschlaggebenden Einfluß das Chrom in allen hitzebeständigen bzw. zunderfesten Legierungen spielt. Die preiswertesten zunderfesten Legierungen lassen sich mittels Chrom auf Eisenbasis gewinnen und für mittelhohe Temperaturen haben sich solche Legierungen gut bewährt. Sie sind reinferritische Legierungen, magnetisch und nur im polierten Zustand rostbeständig, dafür aber sind sie

¹ Petersen, H.: VDE Fachber. 9, 116/120 (1937).

gegen Schwefel unempfindlicher als die nickelhaltigen Legierungen, jedenfalls für die Temperaturen unterhalb 900°, für die diese Chrom-Eisen-Legierungen in erster Linie in Frage kommen.

Die Legierungen enthalten neben Chrom und Eisen stets nennenswerte Mengen Silizium (0,5 bis 2,5%) und Zusätze von 0,5 bis 1,0% Mn, so daß sie eigentlich als Chrom-Silizium-Eisen-Legierungen bezeichnet werden sollten.

In Abb. 189 ist der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt für zwei Legierungen mit 30% Cr und 1,5 bzw. 2,5% Si im Vergleich zu Legierungen mit 20% Cr, 3% Al, 30% Cr, 5% Al sowie 18% Cr. Der Temperaturkoeffizient ist ziemlich beträchtlich.

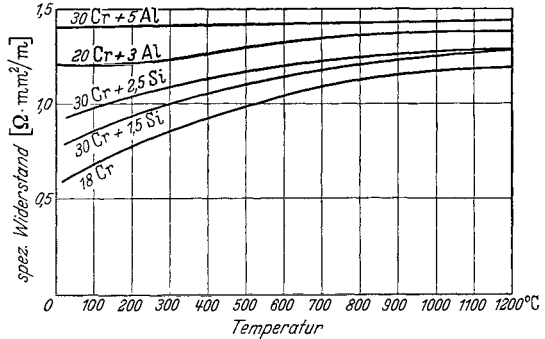


Abb. 189. Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für 2 Chrom-Eisen-Silizium-Legierungen.

Die mechanischen Eigenschaften hängen stark von der Wärmebehandlung ab. Im schlußgeglühten Zustand sind die Eigenschaften etwa wie nebenstehend:

Wie alle reinferritischen Legierungen neigen diese Chrom-Eisen-Legierungen im Gebrauch stark zum Kornwachstum. Da-

	30% Cr 1,5% Si, Rest Fe	30% Cr 2,5% Si, Rest Fe
Streckgrenze . . .	45—50	55—60
Festigkeit	60—62	70—72 kg/mm ²
Dehnung	15—20	13—18%

durch sinkt die Kerbzähigkeit bei Raumtemperatur beträchtlich ab, während bei Temperaturen oberhalb der Rekristallisationsgrenze eher eine geringfügige Steigerung der Festigkeit durch die Kornvergrößerung eintritt.

Geringe C-Gehalte von 0,1 bis 0,2% können in den hochchromhaltigen Legierungen dieser Gruppe mit mehr als 20% Cr manchmal nützlich sein, insofern dadurch eine gewisse Kornverfeinerung hervorgerufen wird. Ähnlich wirken geringfügige Zusätze von Nickel (bis 0,5%). Alle diese Zusätze dürfen jedoch nicht so groß werden, daß wieder die γ - α -Umwandlung des Eisens auftritt, weil dadurch Volumenänderungen und Wachsen eintritt. Bezüglich des Einflusses des C-Gehaltes auf die Hitzebeständigkeit siehe Oertel und Landt¹.

Die Legierungen der Chrom-Eisen-(Silizium-)Klasse sind ebenfalls der Verbesserung der Zunderbeständigkeit durch kleine Zusätze von Erdalkalielelementen und seltenen Erden zugänglich (s. S. 112).

¹ Oertel, W. u. W. Landt: Stahl u. Eisen 57, 764 (1937).

Gruppe „FCA“. Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen. Als nickelfreie Heizleiterlegierungen entwickelten sich vor 8 bis 10 Jahren Legierungen des Eisens mit etwa 20 bis 30% Chrom und 5 bis 8% Aluminium. Die Legierungen waren bereits 1912 von A. L. Marsh in einem amerikanischen Patent (1057756) angegeben worden. Die etwas schwierige Herstellung und Handhabung solcher Legierungen hatte jedoch bis etwa 1928 bis 1930 die technische Anwendung solcher Legierungen erschwert. Im Laufe der letzten 10 Jahre entwickelten sich nun aus diesen Anfängen hitzebeständige Heizleiterlegierungen, von denen einige in der Literatur unter den folgenden Namen bekannt geworden sind:

Zahlentafel 34. Cr-Al-Fe-Legierungen verschiedener Herkunft¹.

Name	Hersteller	Herstellungsland	Zusammensetzung
Alcres . .	?	USA.	12 Cr, 5 Al, 83 Fe
Alsichrom .	Söding & Halbach, Hagen	Deutschland	20 Cr, 5 Al Rest Fe
Cekas extra	F. Krupp, Essen	Deutschland	20 Cr, 5 Al, Rest Fe
Kanthal . .	A. B. Hallstahammar	Schweden	20 Cr, 5 Al, 3 Co, Rest Fe
Megapyr .	Heraeus-Vacuumschmelze, Hanau	Deutschland	30 Cr, 5 Al, Rest Fe 20 Cr, 3 Al, Rest Fe 11 Al, 3 Cr, Rest Fe
Permatherm	G. Siebert, Hanau	Deutschland	20 Cr, 5 Al, Rest Fe
Nr. 10 Alloy	A. O. Smith Corp. Milwaukee	USA.	37,5 Cr, 7,5 Al, Rest Fe
Sichromal 12	Dtsch. Röhrenwerke, Dssdf.	Deutschland	23 Cr, 3,5 Al, Rest Fe

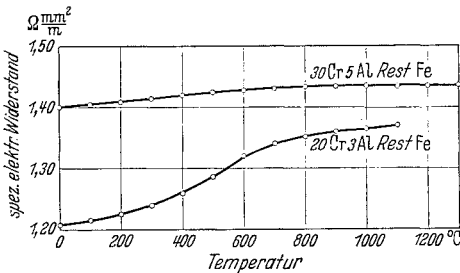


Abb. 190. Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für 2 Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen.

erwünscht ist, sind diese Legierungen in dieser Hinsicht Chrom-Nickel-Legierungen überlegen. Der Temperaturkoeffizient ist niedriger als bei

Der spezifische Widerstand schwankt um $1,4 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$, ja für einzelne Legierungen wird er in der Literatur mit $1,6 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ angegeben. Praktisch in den Handel gekommene Legierungen haben spezifische Kaltwiderstände zwischen $1,3$ und $1,4 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ bei 20° .

Da für Heizleiterlegierungen ein hoher spezifischer Kaltwiderstand

¹ Hoyt, S. L.: Metal Progr. 28, H. 7, 38/40 (1935).

Nordström: G.: Tekn. Tidskr. 61 (1931). — Bergsvetenskap S. 55/59. — Jernkont. Ann. 88, 572/589 (1933).

Grunert, A., W. Hessenbruch, K. Ruf: „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“. Grunert, A., W. Hessenbruch, K. Schichtel: Elektrowärme 5, 1 (1935). — Hessenbruch, W.: Elektrowärme 7, 7/12 (1937).

Hoyt, S. L. u. M. A. Scheil: Trans. Amer. Soc. Met. 23, 1022/1046 (1935).

Chrom-Nickel-Legierungen. Er beträgt für die Legierung mit 30 Cr, 5 Al, Rest Eisen bzw. 20 Cr, 3 Al Rest Eisen:

Zahlentafel 35. Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Cr-Al-Fe-Legierungen.

	30 Cr 5 Al	20 Cr 3 Al		30 Cr 5 Al	20 Cr 3 Al
20 bis 100°	1,002	1,007	20 bis 700°	1,021	1,110
20 bis 200°	1,005	1,015	20 bis 800°	1,023	1,119
20 bis 300°	1,009	1,027	20 bis 900°	1,024	1,126
20 bis 400°	1,012	1,041	20 bis 1000°	1,025	1,131
20 bis 500°	1,015	1,066	20 bis 1300°	1,025	1,135
20 bis 600°	1,018	1,096			

Siehe auch Abb. 190.

Im Gebrauch tritt nach einiger Zeit eine gewisse Erhöhung des Kalt- und Heißwiderstandes ein, die bis zu 7 bis 10% des Ausgangswertes

Zahlentafel 36. Zusammensetzung der Versuchsproben zu Abb. 191.

Bezeichnung		C %	Si %	Mn %	P %	S %	Al %	Cr %
Al ₁	Cr ₁	0,12	0,05	0,29	0,041	0,046	0,52	0,93
Al ₃	Cr ₃	0,08	0,19	0,25	0,034	0,042	2,88	2,88
Al ₃	Cr ₅	0,08	0,22	0,31	0,032	0,036	2,95	4,58
Al ₄	Cr ₆	0,07	0,17	0,32	0,026	0,034	4,40	6,13
Al ₆	0,06	0,15	0,40	0,022	0,026	6,00	—
Al ₆	Cr ₂	0,06	0,11	0,36	0,017	0,022	5,75	1,62
Al ₆	Cr ₉	0,07	0,23	0,25	0,029	0,028	6,30	8,64
Al ₈	0,07	0,08	0,40	0,017	0,022	7,80	—
Al ₈	Cr ₂	0,05	0,19	0,29	0,036	0,022	7,80	2,20
Al ₈	Cr ₁₁	0,05	0,27	0,31	0,026	0,026	7,95	10,57
Al ₉	Cr ₂	0,04	0,45	0,28	0,019	0,024	9,25	1,90
Al ₁₀	0,06	0,10	0,38	0,019	0,022	10,00	—
Al ₁₂	Cr ₅	0,08	0,15	0,36	0,019	0,020	12,30	4,60
Al ₁₃	Cr ₁	0,07	0,10	0,32	0,036	0,026	12,80	0,94

Zahlentafel 37. Vergleiche der Festigkeitseigenschaften von Cr-Ni-, Cr-Ni-Fe- und Cr-Al-Fe-Legierungen.

	CrNi 20/80	CrNiFe 18/60/22	CrAlFe 30/5/65
Streckgrenze	40	30	60 bis 65 kg/mm ²
Festigkeit	75	70	80 bis 85 kg/mm ²
Dehnung	25 bis 30	30	12 bis 15%
Brimelhärte	145	130	240 kg/mm ²
Biegezahl (Drahtdurchmesser 1 mm, Biegeradius 8 mm) .	15	16	8

betragen kann. Als Endwert für den Heißwiderstand legt man daher am besten $1,5$ bis $1,55 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ zugrunde.

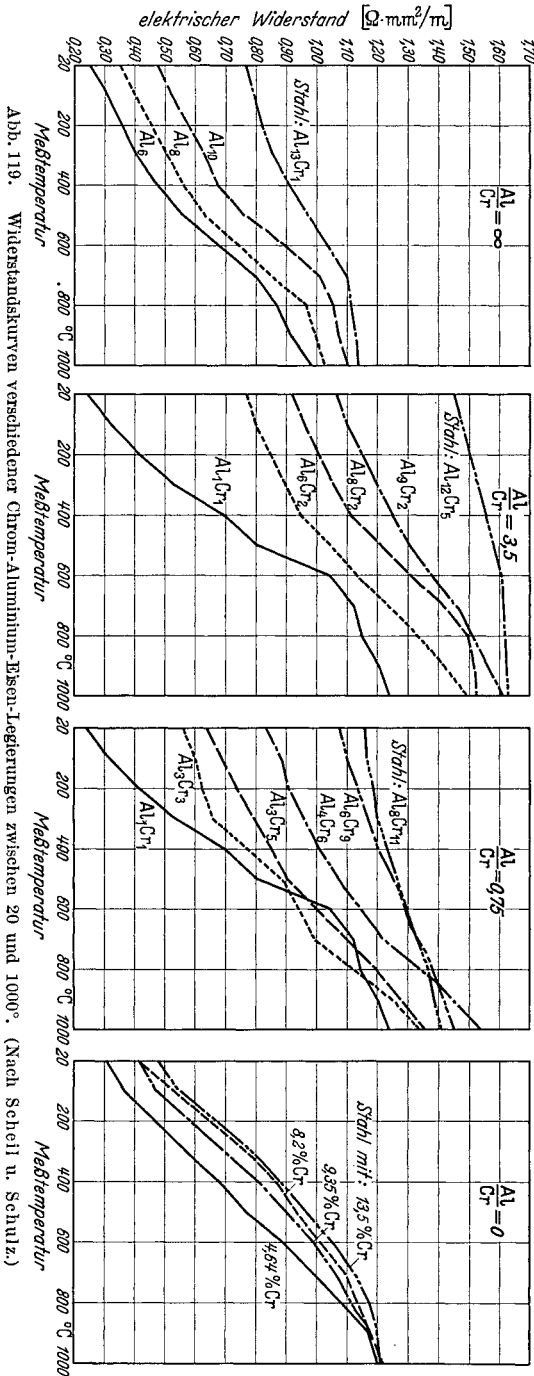


Abb. 119. Widerstandskurven verschiedener Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen zwischen 20 und 1000°. (Nach Scheil u. Schulz.)

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes wird in erster Linie durch steigenden Aluminiumgehalt verkleinert. Abb. 191 gibt Messungen von E. Scheil und E.H. Schulz¹ über den spezifischen Widerstand verschiedener Cr-Al-Fe-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen wieder. Die kleinsten Temperaturkoeffizienten und die höchsten Kaltwiderstände werden in Legierungen erzielt, die Al und Cr gleichzeitig enthalten. Die Schmelzpunkte der Cr-Al-Fe-Legierungen liegen alle in der Gegend von 1500° C (F. Hofmann und A. Schulze², A. Grunert, W. Hessenbruch, K. Schichtel³), gegenüber Cr-Ni-Legierungen also etwa 100° höher, wodurch maximale Gebrauchstemperaturen von 1300° (für kleinere Röhrenöfen ausnahmsweise 1350°) für Heizleiter aus Cr-Al-Fe-Legierungen möglich werden.

¹ Scheil, E. u. E. H. Schulz: Arch. Eisenhüttenw. 6, 155/160 (1932/33).
² Hofmann, F. u. A. Schulze: Physik. Z. 35, 881/884 (1934).
³ Grunert, A., W. Hessenbruch u. K. Schichtel: Elektrowärme 5, 1 (1935).

Für die Herstellung von Heizleiterdrähten, -bändern, -spiralen bzw. Heizelementen spielen die mechanischen Eigenschaften eine ausschlaggebende Rolle. Es sei vorweg bemerkt, daß diese Eigenschaften

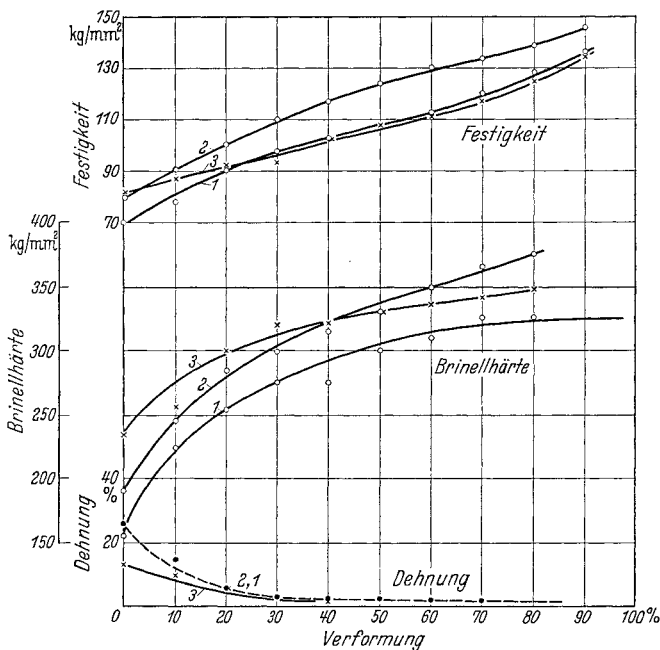


Abb. 192. Einfluß der Verformung auf die Festigkeitseigenschaften verschiedener Heizleiter-Legierungen.

- (1) 60% Ni, 18,5% Cr, Rest Fe und Zusätze. (2) 80% Ni, 20% Cr nebst kleinen Zusätzen.
(3) Cr-Al-Fe-Legierung mit 30% Cr, 5% Al, Rest Fe.

für eine bestimmte Legierung nicht eindeutig bestimmt, sondern von der vorausgegangenen Wärmebehandlung abhängig sind. Durch geeignete

Zahlentafel 38. Einfluß von Chrom auf die Festigkeitseigenschaften von Cr-Al-Fe-Legierungen.

Legierung	Streckgrenze kg/mm ²	Festigkeit kg/mm ²	Dehnung % (250 mm Meßlänge)	Brinellhärte kg/mm ²
20 Cr, 5 Al, Rest Eisen	45	60	14,5	190
25 Cr, 5 Al, Rest Eisen	52	67	12,5	200
30 Cr, 5 Al, Rest Eisen	58	72	11	210

Behandlung bei der Herstellung wird der Draht oder das Band zunächst in einem Zustand möglichst großer Weichheit erhalten. Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen haben dann allerdings immer noch eine größere Härte und eine geringere Dehnung als Chrom-Nickel (s. Zahlentafel 37).

Trotz dieser größeren Ausgangshärte ist die Herstellung von Wendeln aus Drähten bis zu 5 mm Drahtdurchmesser bei Raumtemperatur möglich¹. Welchen Einfluß auf die Festigkeit der Chromgehalt hat, geht aus Zahlentafel 38 hervor.

Abb. 192 veranschaulicht die Verfestigung von Cr-Al-Fe-Legierungen im Vergleich zu eisenfreien und eisenhaltigen Cr-Ni-Legierungen. Austenitische Legierungen verfestigen schneller und so werden nach Verformungen von 30 bis 40% Festigkeit und Härte austenitischer Cr-Ni-Legierungen und ferritischer Cr-Al-Fe-Legierungen nahezu gleich.

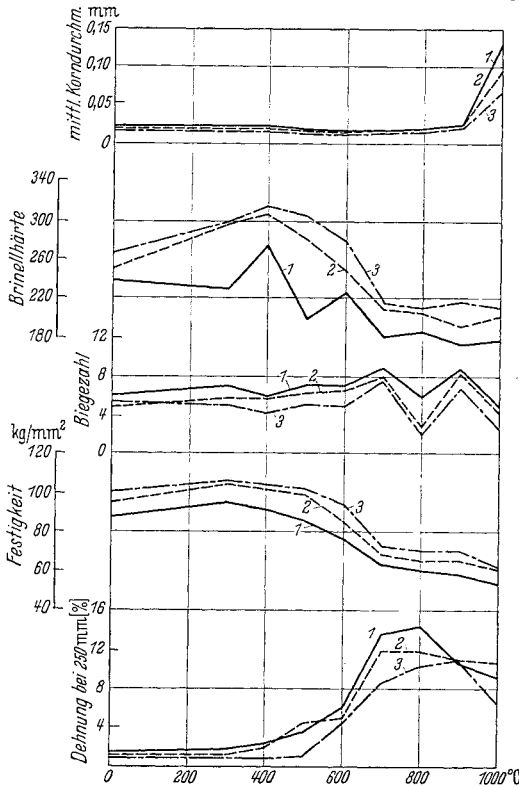


Abb. 193. Einfluß verschiedener Glühtemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften von hartgezogenen Cr-Al-Fe-Legierungen.

(1) 20% Cr, 5% Al, Rest Fe. (2) 25% Cr, 5% Al, Rest Fe.
(3) 30% Cr, 5% Al, Rest Fe.

itische Legierungen verfestigen schneller und so werden nach Verformungen von 30 bis 40% Festigkeit und Härte austenitischer Cr-Ni-Legierungen und ferritischer Cr-Al-Fe-Legierungen nahezu gleich.

Wesentlich ist jedoch, daß nach allen Verformungsgraden die Dehnung von Cr-Al-Fe-Legierungen geringer ist als bei Cr-Ni-Legierungen.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, bei der Herstellung von komplizierten Wendeln den Draht für die Heizelemente anzuwärmen, wobei allerdings 650 bis 750° nicht überschritten werden sollten. Die Entfestigungskurven dieser Legierungen nach Glühungen bei verschiedenen hohen Glühtemperaturen, in denen der Verlauf von Festigkeit, Dehnung, Brinellhärte und Korngröße dargestellt ist, zeigt Abb. 193.

Die Abb. 194 gibt entsprechende Werte für gleiche Legierungen, denen jedoch Zusätze zur Verbesserung der Zunderbeständigkeit gegeben wurden.

Mit steigendem Chromgehalt steigt die Festigkeit und Härte. Die Korngröße steigt etwas schneller, je niedriger der Chromgehalt ist. Im großen und ganzen verhalten sich die verschiedenen Legierungen jedoch durchaus ähnlich. Bei 500 bis 600° beginnen die Proben zu rekristallisieren und nach 2stündiger Glühung bei 700° ist die Rekristallisation vollkommen. Die Dehnung erreicht dann ihren

¹ Hessenbruch, W.: Elektrowärme 7, 7/12 (1937).

Höchstwert von 13%. Bei höheren Temperaturen fällt sie wieder infolge Kornvergrößerung. Bei Zusätzen von Erdalkalielementen und seltenen Erden liegen die Temperaturen beginnender Entfestigung geringfügig niedriger, sonst verhalten sie sich entsprechend den zusatzfreien Legierungen.

Vergleicht man hiermit das Verhalten handelsüblicher Legierungen (Abb. 195), so erkennt man einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf aller Kurven. Faßt man zusammen, was die Abb. 193 bis 195 aussagen, so ergibt sich, daß Glühungen im Gebiet von 600 bis 800° mit anschließendem raschen Abkühlen die beste Methode ist, die Eigenschaften des geglühten Materials wieder herzustellen.

Bei Glühungen oberhalb 900° tritt rasches Kornwachstum ein, welches Sprödigkeit bei Raumtemperatur hervorruft.

Alle Brinellhärte-Kurven zeigen nach Glühungen im Gebiet von 400 bis 500° eine deutliche Steigerung der Härte gegenüber dem harten Zustand. Teilweise ist an den Festigkeitskurven etwas Ähnliches zu bemerken. Hier tritt eine Ausscheidung gewisser Beimengungen und Verunreinigungen bzw. von Verbindungen der Komponenten Cr, Al, Fe ein, die, im Gefüge meist nicht sichtbar, Sprödigkeit hervorrufen durch Ausscheidung vornehmlich auf den Korngrenzen. Abb. 196 zeigt ähnliche Ausscheidungen in einem grobkristallinen Feralloy-Draht (12 Al, 2 Cr, Rest Fe). Das Bild zeigt schön, daß einzelne Körner von der Ausscheidung erfaßt sein können, während andere noch keine Ausscheidungen zeigen.

Abb. 197 gibt einen Draht aus einem Kirchenheizkörper wieder, der mit geringen Unterbrechungen dauernd auf 440° erhitzt wurde. Zieht man eine etwa 100 mm lange Wendel (s. obere Hälfte des Bildes) auf etwa 280 mm auseinander, so zerspringt sie plötzlich in kleine Stücke, wie in der unteren Hälfte der Abb. 197 zu sehen ist.

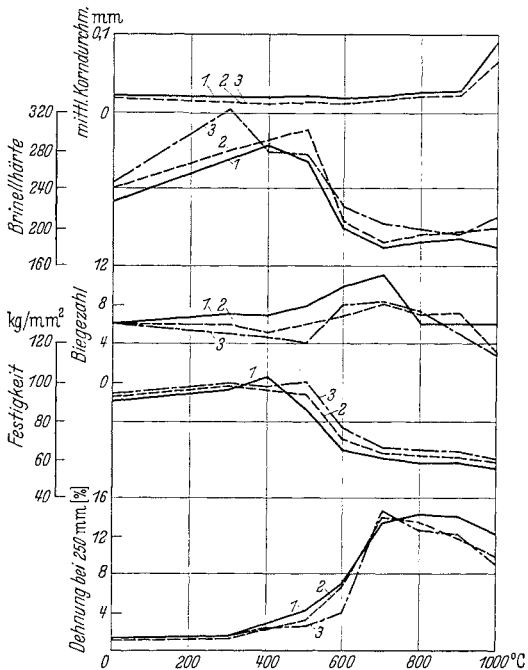


Abb. 194. Einfluß verschiedener Glühtemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften von hartgezogenen Cr-Al-Fe-Legierungen.

- (1) 20% Cr, 5% Al, Rest Fe. (2) 25% Cr, 5% Al, Rest Fe.
 - (3) 30% Cr, 5% Al, Rest Fe.
- Behandelt nach DRP. 631 985, DRP. 632 656.

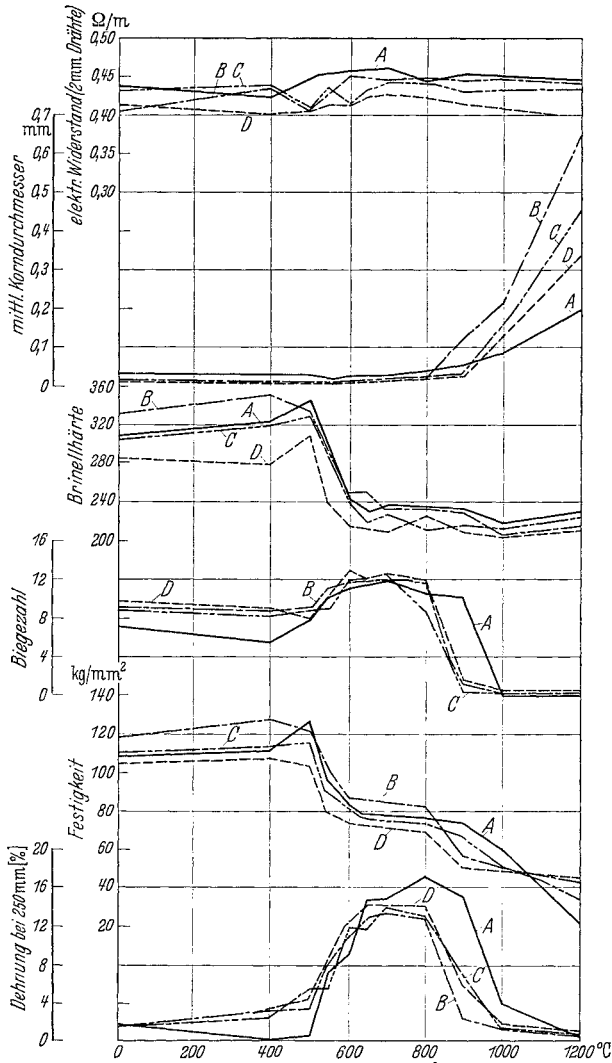


Abb. 195. Einfluß verschiedener Glühtemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften von handelsüblichen hartgezogenen Cr-Al-Fe-Legierungen.

Bezeichnung	Cr	Al	Fe	Co	Mn	Si	C
A	30,05	5,10	63,6	—	0,57	0,60	0,03
B	23,43	5,58	68,2	1,7	0,47	0,47	0,08
C	22,60	5,17	69,4	2,0	0,45	0,46	0,08
D	20,76	4,35	71,5	2,1	0,45	0,41	0,08

Die durch das Kornwachstum hervorgerufene Sprödigkeit im Verein mit der Versprödung durch Ausscheidung im Gebiet von 400 bis 500°

kann so beträchtlich sein, daß die Heizelemente „wie Glas“ zerspringen. Es ist leider nicht möglich die ursprünglichen Eigenschaften wiederherzustellen, da sich die Korngröße durch Wärmebehandlung nicht mehr verkleinern läßt. Mit gebrauchten Heizkörpern aus Cr-Al-Fe-Legierungen

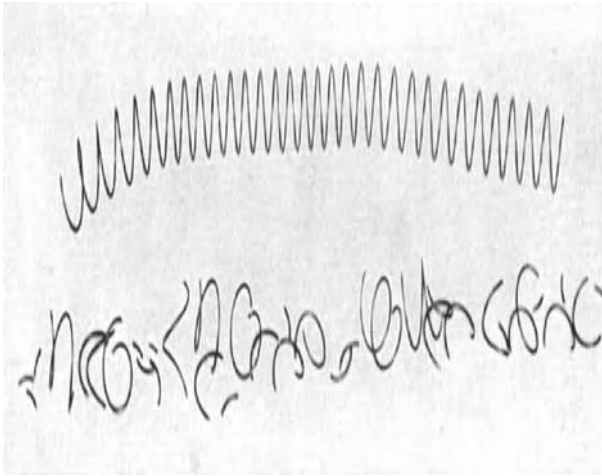


Abb. 196. Ausscheidungen in einzelnen Körnern eines Feralloydrahtes. (1 Korn ist beim Schleifen ausgebrochen.)

muß man daher bei Raumtemperatur vorsichtig umgehen. Wo angängig, empfiehlt es sich, die Heizkörper aus solchen Legierungen nie unter 200° abkühlen zu lassen. Bei dieser Temperatur tritt die Sprödigkeit

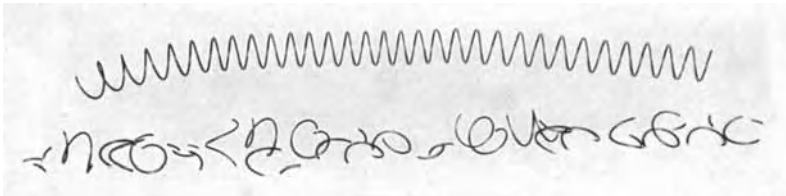


Abb. 197. Bei 440° benutzter Heizkörper aus Cr-Al-Fe-Legierung vor und nach dem Recken.

noch nicht in Erscheinung. Beim Schweißen von Cr-Al-Fe-Legierungen mittels Lichtbogen oder Azetylen-Sauerstoff-Flamme muß darauf geachtet werden, daß die Erwärmung in der Nachbarschaft der Schweißstelle auf ein Minimum beschränkt wird und daß die erhitzten Stellen schnell abgekühlt werden, andernfalls tritt Versprödung durch Kornwachstum und Ausscheidung ein, wodurch meist neben der Schweißstelle ein Bruch eintritt.

Bei sog. Anschlußenden von Heizleitern aus Cr-Al-Fe-Legierungen empfiehlt sich eine schon früher angegebene Methode (A. Grunert,

W. Hessenbruch und K. Schichtel¹⁾. Man bohrt das Anschlußende axial aus und feilt oder hobelt die Bohrung etwas vom Ende entfernt seitlich an (Abb. 198). Dann steckt man den Heizleiterdraht in die Bohrung und verschweißt den Schlitz S wieder. Die dabei auftretende

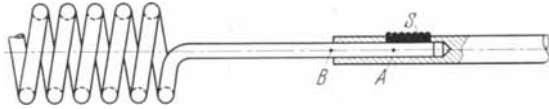


Abb. 198. Anschweißen der Anschlußenden an Cr-Al-Fe-Wendeln.

Erhitzung erzeugt zwar bei A ein grobes Korn, bei B bleibt das Korn jedoch fein, weil der Draht hier praktisch kalt bleibt.

Die mechanischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen unterscheiden sich wesentlich von den mechanischen Eigenschaften der Chrom-

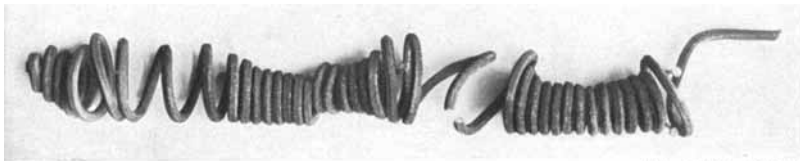


($\frac{1}{2}$ natürl. Größe)

Abb. 199. Infolge zu großen Wickeldorndurchmessers bei Überhitzung ungefallene Spirale aus einer Cr-Al-Fe-Legierung.

Nickel-Legierungen. Die Warmfestigkeit ist wesentlich geringer (siehe Abb. 187).

Die geringere Warmfestigkeit hat zur Folge, daß Heizwendeln mit wesentlich kleinerem Wickeldorndurchmesser hergestellt werden müssen



($\frac{1}{2}$ natürl. Größe)

Abb. 200. Formänderung einer Cr-Al-Fe-Windel im Gebrauch.

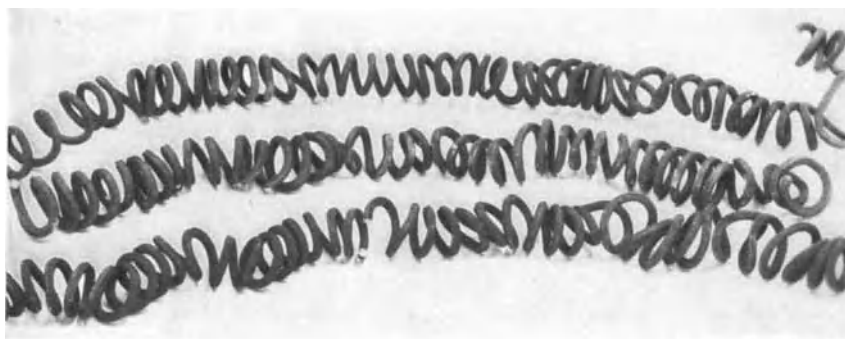
als bei Cr-Ni. Für Cr-Ni bzw. Cr-Al-Fe-Legierungen gelten die folgenden Verhältnisse:

$$\frac{\text{Drahtdurchmesser}}{\text{Wickeldorndurchmesser}} \cong \frac{1}{7} \text{ (CrNi)} \cong \frac{1}{3} \text{ (CrAlFe)}.$$

Beachtet man dies nicht, so fallen z. B. die einzelnen Windungen einer Wendel um, es tritt an den aufeinander liegenden Stellen eine starke Überhitzung ein und das Ergebnis ist eine zerstörte Spirale, wie sie Abb. 199 zeigt.

¹⁾ Grunert, A., W. Hessenbruch u. K. Schichtel: Elektrowärme 5, 1/10 (1935).

Die in einem früheren Kapitel beschriebene Gefügeumwandlung der Cr-Al-Fe-Legierungen, die teils als Oxydation, teils als Nitrierung erkannt ist, hat ein Wachsen der Legierung zur Folge, ähnlich dem Wachsen des Gußeisens. Es liegt in der Natur dieses Angriffs, daß Fehlstellen



($\frac{1}{2}$ natürl. Größe)

Abb. 201. Durch Wachsen eingetretene Formänderung von Heizwendeln aus Cr-Al-Fe-Legierungen.

oder Kanten, an denen die schützende Oxydhaut unvollkommen ist, stärker wachsen als glatte Flächen. In einem Fall konnte an einer Spirale mit einem Längsfehler auf dem Draht ein seltsames Aufwickeln bzw. Zusammenwickeln der Wendel beobachtet werden (Abb. 200). Der Draht hatte einen längslaufenden Oberflächenfehler. Überall, wo der Fehler an der Innenseite der Wendel lag, trat durch das Wachsen ein Aufwickeln, überall, wo der Fehler außen lag, ein Zusammenwickeln der Wendel ein. Im allgemeinen ist das durch Wachsen eintretende Verkrümmen der Wendeln ganz unregelmäßig (s. Abb. 201, s. auch A. Grunert, W. Hessenbruch und K. Schichtel¹, R. Rumler²).



Abb. 202. Verwerfen dünner Heizspiralen aus Cr-Al-Fe-Legierungen in offenen Kochplatten.

Das Verwerfen und Verkrümmen von Heizleitern aus Cr-Al-Fe-Legierungen tritt auch bei dünnen Drähten ein, wie sie in Haushalts-

¹ Grunert, A., W. Hessenbruch u. K. Schichtel: Elektrowärme 5, 1/10 (1935).

² Rumler, R.: Elektrowärme 7, 69/74 (1937).

geräten benutzt werden, wenn eine solche Bewegung möglich ist. Die vorstehende Abb. 202 zeigt eine offene Kochplatte mit einer Heizwicklung einer Legierung aus 20% Cr, 5% Al, 3% Co, Rest Fe. Nach noch nicht 100stündigem Betrieb ist ein starkes Verwerfen und Heraustreten der Spirale aus den Nuten eingetreten.

Die vorstehenden Ausführungen sollen den Ofenbauern die nötigen Unterlagen an die Hand geben, die wichtigsten Heizleitermaterialien für die verschiedenen Elektroöfen und Elektrogeräte auszusuchen (s. a. W. Rohn¹, W. Hessenbruch²).

Im nachfolgenden sind häufig vorkommende Fälle in Tabellenform zusammengestellt. Für Anwendung an reiner Luft gelten etwa folgende Maximal-Gebrauchstemperaturen für die verschiedenen Legierungsgruppen:

Zahlentafel 39. Höchste Gebrauchstemperatur an Luft.

Gruppe	Offengeschmolzene	Vakuumgeschmolzene	Durch Zusätze
	Qualitäten	Qualitäten	verbesserte Qualitäten
	° C	° C	° C
NC	1100	1150	1200
NCF	1000	1050	1150
FNC	950	1000	1100
FCA	—	—	1100 bis 1350*

* Je nach Legierung.

Kommt der Heizleiter nicht mit heißer Luft, sondern mit anderen Gasen in Berührung, so kann eine erste Orientierung über die richtige Wahl des Heizleitermaterials an Hand der Zahlentafel 40 erfolgen.

Bevor das Kapitel über Heizleiterlegierungen geschlossen wird, muß ganz kurz über eine für alle Heizleiterlegierungen wichtige Größe gesprochen werden, über die spezifische Oberflächenbelastung.

Die spezifische Oberflächenbelastung. Wenn man an einen Heizleiter eine bestimmte Spannung anlegt, so wird der entstehende Strom in Wärme umgewandelt. Die Wärme entsteht über den ganzen Heizleiterquerschnitt gleichmäßig, abgegeben werden kann sie jedoch nur an der Oberfläche. Die im Innern entstehende Wärme muß nach außen abfließen. Da die Heizleiterlegierungen sowohl den elektrischen Strom wie die Wärme schlecht leiten, braucht der Wärmetransport ein gewisses Temperaturgefälle. Je nach der Größe der entstehenden Wärmemenge, dem Heizleiterquerschnitt und der Temperatur können beträchtliche Temperaturunterschiede zwischen Oberfläche und Kern des Heizleiters auftreten. Will man den Schmelzpunkt der Legierung im Drahtkern nicht überschreiten, so darf man die durch eine bestimmte Oberfläche

¹ Rohn, W.: Elektrowärme 6, 17/20 (1936).

² Hessenbruch, W.: Chem. Fabrik 9, 525/529 (1936).

Zahlentafel 40. Wesentliche Gesichtspunkte bei der Auswahl von Heizleiterlegierungen.

Atmosphäre	Legierungen	Höchste Gebrauchs- temperatur ° C	Bemerkungen
Stickstoff (unter Ausschluß von Sauerstoff)	NC 80 Ni 20 Cr NC 80 Ni 20 Cr mit Zusätzen	1000 1200	Möglichst eisenfrei! Wenn gleich- zeitige Einwirkung von Kohlen- stoff vorliegt, erniedrigen sich die Temperaturen um 100 bis 150° C
Wasserstoff	FNC-Material mit Zusätzen (z. B. 35 Ni 20 Cr mit Zu- sätzen von Ce und Ca) FNC-Material	1300 1200	Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff Bedingung
Feuchter Wasser- stoff	FCA (Cr-Al-Fe-Legierung) NC 80 Ni 20 Cr FCN-Material mit Zusätzen	1400 1200 1000	Man vermeide bei FCA- Legierungen Kondensation von Feuchtigkeit auf dem kalten Heizleiter (Rostgefahr)
Halogene (Chlor, Brom, Jod)	NC 80 Ni 20 Cr mit Zusätzen	300	Evtl. Spezialsorten (z. B. B7M) auf Anfrage
Wasserdampf	NC 80 Ni 20 Cr NCF 60 Ni 18 Cr Rest Fe FNC mit Zusätzen FNC gewöhnliche Legierung	1100 1000 1000 900	Durch hohe Temperatur gespal- tener Wasserdampf wirkt sehr stark oxydierend!
Kohlenwasserstoffe (schwefelfrei)	NC 80 Ni 20 Cr mit Zusätzen FCA (Cr-Al-Fe-Legierung)	1050 1100	Je höher der Nickelgehalt und je kleiner der Eisengehalt, desto geringer die Aufkohlung. Wenn Al in der Legierung vorhanden, wird Eisengehalt zulässig
Kohlenoxyd, Kohlendioxyd (schwefelfrei)	NC 80 Ni 20 Cr mit Zusätzen FCA (Cr-Al-Fe-Legierung)	1000 1180	Desgl.
Schwefelwasser- stoffhaltige Gase	FNC FNC mit Zusätzen FCA (Cr-Al-Fe-Legierung)	700 800 900	Enthalten die Ofenatmosphären nur geringe Schwefelmengen in Form dieser Gase (z. B. bei Ein- satzhärteöfen), so können 100 bis
Schwefeldioxyd- haltige Gase	FNC FNC mit Zusätzen FCA (Cr-Al-Fe-Legierung)	800 850 950	150° höhere Temperaturen zu- gelassen werden

zu „pumpende“ bzw. abzuführende Wärmemenge oder elektrische Leistung nicht zu hoch treiben.

Die Praxis hat die von einer Oberfläche hitzebeständiger Heizleiter abgebbare Wärmemenge bzw. Leistung mit dem Begriff „spezifische Oberflächenbelastung“ bezeichnet. Die spezifische Oberflächenbelastung in Watt/cm² kann um so höher sein, je niedriger die Temperatur und je dünner der Drahtdurchmesser ist. Bei ganz dünnen Drähten unter 0,5 mm kann man praktisch keinen Gebrauch mehr von dieser Regel machen. Andererseits kann sie um so größer sein, je höher die Wärmeleitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur ist. Bisher haben wir aber nur die Vorgänge der Wärmeleitung im Draht selber betrachtet. Die Wärme-

abgabe ist aber auch stark abhängig vom Wärmeübergang an der Drahtoberfläche. Dieser tritt teilweise durch Leitung, teilweise durch Strahlung ein und wird noch beeinflusst durch die Bewegung des umgebenden Gases; bei niedrigen Temperaturen ist der Strahlungsanteil gering.

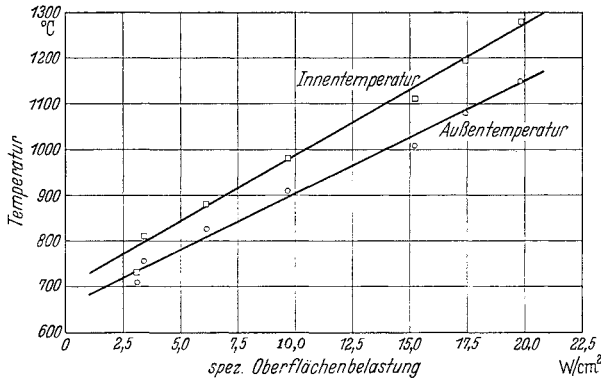


Abb. 203. Innen- und Außentemperatur in Abhängigkeit von der Oberflächenbelastung.

Man sieht, daß bei der Vielzahl der Einflüsse, die die Oberflächenbelastung bestimmen, eine allgemeine Angabe für die zulässige Größe nicht möglich sein kann. Trotzdem haben sich in der Praxis des Industrieofenbaus Erfahrungswerte ergeben, die hier für die beiden Legierungsgruppen angegeben werden sollen.

Zahlentafel 41. Oberflächenbelastung in W/cm^2 .

Drahttemperatur	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Chrom-Nickel	2	1,4	1,0	0,7	0,5
Cr-Al-Fe-Legierungen . . .	10	6,5	4,5	3,0	2,0

In den Jahren 1931/1932 ließ W. Rohn praktische Versuche über die Unterschiede zwischen Innen- und Außentemperatur an Chrom-Nickel-Knüppeln und -Drähten durchführen (A. Grunert), indem etwa 1 m lange Stücke verschiedener Stärke mit Wechselstrom von $16\frac{2}{3}$ Per. als Kurzschlußwiderstand erhitzt wurden und die Temperatur in der Mitte des Knüppels mittels Thermoelement und an der Oberfläche optisch gemessen wurde, für die Durchmesser unter 4 mm wurden nahtlos gezogene Kapillarröhrchen aus den betreffenden Legierungen benutzt. Teils konnten die Knüppel frei abstrahlen, teils waren sie in etwa 30 mm Entfernung durch Schamottesteine bzw. Schamottesteine mit Kieselgurstein-Isolation umgeben.

Wenn man die Oberflächen- und Innentemperatur für einen Knüppel von 60 mm Dicke in Abhängigkeit von der Oberflächenbelastung aufträgt, so erhält man Kurven, wie sie Abb. 203 zeigt. Die Innentemperatur steigert sich schneller als die Außentemperatur, so daß der Unterschied

zwischen beiden Temperaturen mit der Belastung größer wird. Er wächst als lineare Funktion der Oberflächenbelastung (Abb. 204). Trägt man die Temperaturdifferenz als Funktion der Mitteltemperatur zwischen

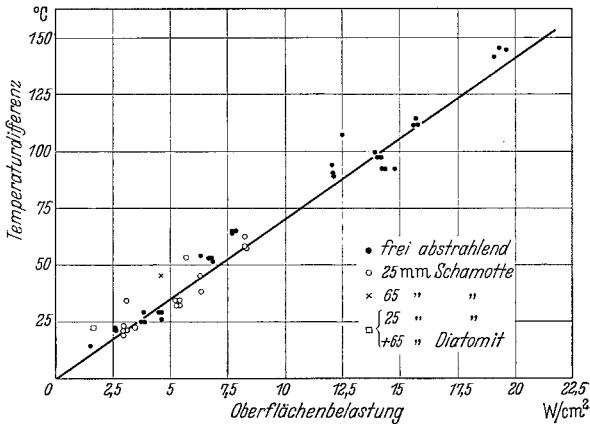


Abb. 204. Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Drahtmitte in Abhängigkeit von der Oberflächenbelastung.

Knüppelmitte und -oberfläche auf, so sieht man, daß die Temperaturdifferenz sehr stark mit der Temperatur ansteigt (Abb. 205). Der Einfluß des Drahtdurchmessers auf die Übertemperatur des Drahtkerns ist

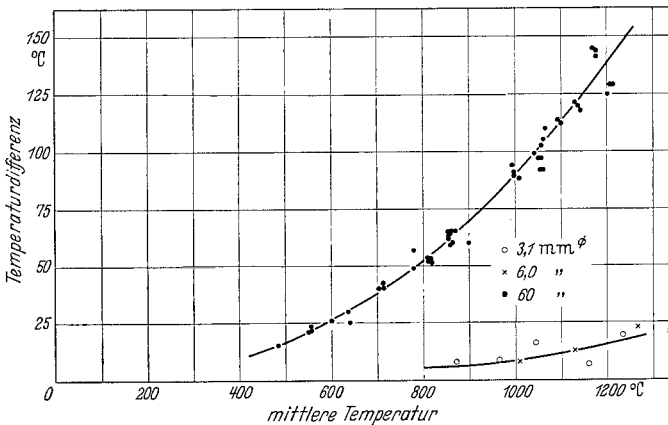


Abb. 205. Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Drahtmitte in Abhängigkeit von der Mitteltemperatur.

beträchtlich. Bei dünneren Drähten sind derartige Messungen recht schwierig. Die Abb. 205 zeigt außerdem das Ergebnis von Messungen an 3-mm- und 6-mm-Drähten. Die Übertemperaturen sind dabei in der Größenordnung von etwa 20 bis 25° bei mittleren Temperaturen von 1200 bis 1300° C.

W. Fischer kam bei theoretischen Berechnungen der Übertemperaturen zu folgenden Ergebnissen¹:

Bei vollen Rundstäben ist die Übertemperatur in der Stabachse:

$$t_1 - t_a = \frac{q}{\lambda} \cdot \frac{R^2}{4}$$

q erzeugte Wärmemenge in Kal/m³ h; λ Wärmeleitfähigkeit in Kal/m h °C; R Halbmesser des Leiters; t_a Oberflächentemperatur; t_1 Temperatur in der Stabachse.

Da die erzeugende Wärmemenge und die Oberflächenbelastung im Beharrungszustand in fester Beziehung zueinander stehen, läßt sich die Übertemperatur auch in Funktion der Oberflächenbelastung v schreiben:

$$t_1 - t_a = \frac{v \cdot 8600}{\lambda} \cdot \frac{R}{2}$$

Die Kernübertemperatur eines Hohlstabes ist geringer als die Übertemperatur eines Vollstabes gleicher Dicke bei entsprechender Entfernung des Meßpunktes von der Oberfläche. Bei Bändern oder Flachstäben, die einseitig auf dem feuerfesten Mauerwerk aufliegen, ist die Übertemperatur an der Wandseite bei gleicher Oberflächenbelastung und gleichen Abstrahlverhältnissen zum Ofenraum der Dicke des Bandes direkt proportional. Die Übertemperaturen sind doppelt so hoch, wie für nach allen Seiten freistrahrende Rundstäbe gleicher Dicke. Bei gleicher Querschnittsbelastung, d. h. gleicher, elektrisch zugeführter Leistung je Querschnittseinheit erhöht sich die Übertemperatur an der Wand auf ein Vielfaches gegenüber dem freistrahrenden Heizleiter, je nach der Wärmeableitung durch die Wand.

Ein Vergleich der gemessenen Werte für die Übertemperaturen mit der Rechnung ergibt, daß die gemessenen Temperaturdifferenzen etwas kleiner sind als die errechneten. W. Fischer² konnte zeigen, daß ein Teil dieses Unterschiedes zwischen Messung und Rechnung auf die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zurückzuführen ist, die bei der Berechnung zunächst vernachlässigt worden war. Bei der Schwierigkeit der Temperaturmessung im Innern stromdurchflossener Leiter ist eine vollkommene Übereinstimmung von Rechnung und Messung nicht zu erwarten.

Alle vorstehenden Messungen und Überlegungen gelten für frei in den Raum bei Zimmertemperatur abstrahlende Oberfläche. Im Ofen oder Heizgerät sind die Temperaturunterschiede kleiner, da bei Abstrahlung gegen Ofentemperatur nur wesentlich kleinere Oberflächenbelastungen angewandt werden können.

Aus diesen Verhältnissen läßt sich erstmalig ein Anhalt gewinnen, warum die Lebensdauer von Heizelementen elektrischer Öfen erheblich

¹ Fischer, W.: Elektrowärme 3, 50/54 (1933).

² Fischer, W.: Elektrowärme 3, 227/229 (1933).

länger ist, wenn diese mit konstant eingestelltem Strom (etwa durch stetigen Drehtransformatorregler) betrieben werden, als wenn sie durch Ein- und Ausschalten auf der gewollten Mitteltemperatur gehalten werden. Jedesmal beim Einschalten des Stromes steigt die Temperatur in der Mitte des Heizleiters stärker als an dessen Oberfläche und infolge der thermischen Ausdehnung sucht sich also die Mitte des Heizleiters mehr zu dehnen als die Oberfläche. Dadurch entsteht die Tendenz, die Korngrenzen an der Oberfläche aufzuweiten. Beim Wiederausschalten des Stromes gleicht sich die Temperatur sofort über den ganzen Heizleiterquerschnitt aus, der Kern sucht sich zusammenzuziehen, ohne aber die an der Oberfläche gelegenen aufgeweiteten Korngrenzen wieder zu schließen und verschweißen zu können. Beim nächsten Einschalten des Stromes steigt wieder die Temperatur in der Drahtmitte und diese dehnt sich infolgedessen wieder stärker aus und versucht erneut, die Korngrenzen an der Oberfläche aufzuweiten. Es ist verständlich, daß bei einer solchen Betriebsweise die Lebensdauer der Heizelemente außerordentlich viel kleiner wird, als wenn mit gleichmäßigem Strom dauernd durchgeföhren wird. Schon eine Temperaturregulierung durch wechselweises Umschalten von Stern auf Dreieck, anstatt von Vollstrom auf Nullstrom erhöht die Lebensdauer der Heizelemente; am besten ist natürlich eine stetige Stromregelung durch Drehtransformator.

Sehr deutlich zeigen sich diese Unterschiede bei Emaillieröfen mit Durchlauf des Emailliergutes gegenüber Öfen, die chargenweise betrieben und infolgedessen alle 5—7 Minuten mit einer neuen Charge kalten Emailliergutes besetzt werden, wobei dann jedesmal die Heizelemente oberflächlich jäh abgeschreckt werden, während sie im Kern heißer bleiben. Unter sonst gleichen Verhältnissen kann bei beiden Betriebsweisen die Lebensdauer der Heizelemente sich im Verhältnis 1:10 unterscheiden.

Eine Parallele zu den vorstehenden Überlegungen zeigt die Spannungskorrosion, bei der unter Spannung stehende Metallstäbe oder dergleichen schneller (meist auf den Korngrenzen) angegriffen werden als spannungslose Proben.

2. Gußlegierungen.

Die Überlegenheit hitzebeständiger Legierungen über unlegierte Stähle oder Gußeisen ist so groß, daß überall da, wo komplizierte Formstücke benötigt werden, die aus Walzmaterial nicht hergestellt werden können, hitzebeständige Gußstücke benutzt werden. Der mengenmäßige Anteil dieser Gußlegierungen am Gesamtverbrauch hitzebeständiger Legierungen ist nicht klein. Etwa 15 bis 20% des Nickels, welches für zunder- und hitzebeständige Legierungen verbraucht wird, geht in Gußlegierungen, obwohl diese im allgemeinen niedriger legiert werden.

Die für die Herstellung von Gußstücken für elektrische und gasgefeuerte Öfen benutzten Legierungen zeigen große Verwandtschaft mit den übrigen Cr-Ni-Fe-Legierungen, jedoch mit dem Unterschied, daß sie meist wesentliche Mengen Kohlenstoff enthalten und oft auch noch weitere Zusätze von Elementen, die die Legierung leichtflüssiger und deshalb besser vergießbar machen. Gußstücke auf Cr-Al-Fe-Basis haben sich demgegenüber viel weniger einführen können, weil diese Legierungen in gegossener Form spröde sind und außerdem in der Wärme keine ausreichende Festigkeit besitzen.

Der Vollständigkeit halber seien noch die für verhältnismäßig niedrige Temperaturen verwendbaren, hitzebeständigen Gußeisensorten erwähnt. Das sind Gußeisen, denen eine gewisse Menge Chrom, Nickel bzw. Aluminium, Silizium zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit zugesetzt werden. Die hitzebeständigen Gußlegierungen zerfallen demnach in die folgenden 3 Gruppen:

1. Chrom-Nickel-Eisen-Gußlegierungen.
2. Chrom-Eisen-Gußlegierungen (evtl. mit Zusatz von Al und Si).
3. Hitzebeständiges Gußeisen.

a) Chrom-Nickel-Eisen-Gußlegierungen.

Der Chromgehalt schwankt zwischen 10 und etwa 30%. Da die Zunderfestigkeit in erster Linie vom Chromgehalt abhängt, empfiehlt es sich, nicht unter 15% Chrom zu gehen. Die Zunderbeständigkeit kann noch durch geringe Mengen Aluminium und Silizium verbessert werden.

Der Nickelgehalt wird meist so hoch bemessen, daß das bei Ni-freien Legierungen ferritische Gefüge in austenitisches Gefüge übergeht. Dadurch werden die Legierungen sehr viel warmfester. Als Minimum benötigt man hierzu etwa 10% Ni, besser jedoch 20 bis 25%. Besonders warmfest und stabil im Gefüge sind Legierungen mit 30 bis 40% Nickel. In besonderen Fällen geht man auf 60 bis 65% Nickel herauf, besonders wenn es sich um reduzierende, aber schwefelfreie Ofenatmosphären handelt.

Ein gleichzeitiger Gehalt der Legierungen an Eisen und Nickel ist technisch durchaus erwünscht, weil dabei Legierungen hoher Warmfestigkeit und gleichzeitig hoher Festigkeit bei Raumtemperatur entstehen.

Vom metallurgischen Standpunkt ist ein möglichst hoher Kohlenstoffgehalt erwünscht, weil er die Gießbarkeit dieser an sich streng fließenden Legierungen wesentlich verbessert. In Rücksicht auf eine geringe Sprödigkeit bei Raumtemperatur sollte jedoch der Kohlenstoffgehalt niedrig gehalten werden. Bei Legierungen mit 25 bis 30% Cr, 10 bis 15% Ni geht man meist auf 0,35 bis 0,50% C. Bei höheren Nickel-

gehalten kann man im Kohlenstoffgehalt höher gehen. Die Zunderbeständigkeit ist um so höher, je niedriger der Kohlenstoffgehalt und je höher der Chrom- und Nickelgehalt ist. Abb. 206 gibt im Dreistoffschau-

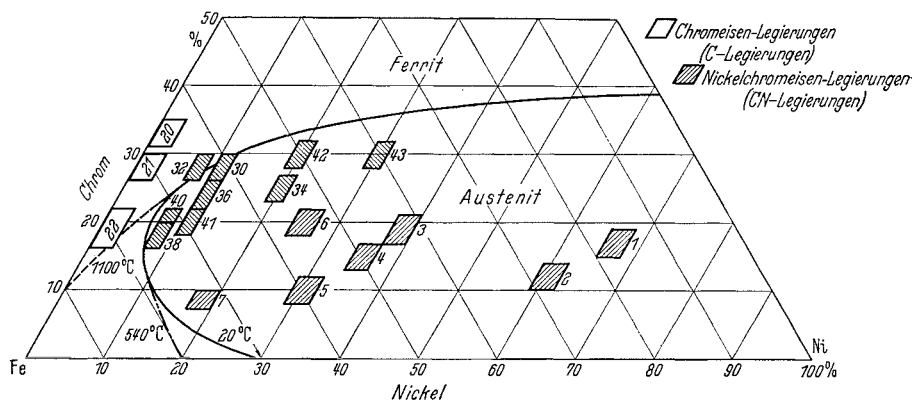


Abb. 206. Hitzebeständige Gußlegierungen auf Cr-Ni-Fe-Grundlage.

bild FeCrNi die Lage der verschiedenen Gußlegierungen an¹. Die Zahlen entsprechen den Nummern des amerikanischen „Code Authority“ der „Alloy Casting Industry“, die auch nachfolgend noch einmal zusammengestellt sind.

Zahlentafel 42. Amerikanische Cr-Ni-Fe-Gußlegierungen.

Bezeichnung	Nickelgehalt in Gew.-%	Chromgehalt in Gew.-%
NC — 1	65—68	15—19
NC — 2	59—62	10—14
NC — 3	37—40	17—21
NC — 4	34—37	13—17
NC — 5	29—32	8—12
NC — 6	24—27	18—22
NC — 7	17—20	7—10
CN — 30	10—12	26—30
CN — 32	7— 9	26—30
CN — 34	19—21	23—27
CN — 36	10—12	22—26
CN — 38	7— 9	16—20
CN — 40	7— 9	18—22
CN — 41	10—12	18—22
CN — 42	19—21	28—32
CN — 43	29—31	28—32

Die Unterteilung scheint zunächst unnötig weitgehend zu sein. Wenn man bedenkt, daß der Kohlenstoffgehalt in jeder Gruppe noch beträchtlich schwanken kann, so kommt eine Vielfalt der Legierungen zustande, die verwirrend ist. In Europa sind die Verhältnisse jedoch sehr ähnlich, so daß eine so übersichtliche Gruppierung, wie bei den C-freien oder C-armen Walzlegierungen (s. Anhang Zahlentafel 49 und 50) nicht möglich ist.

In der Warmfestigkeit sind die nickelhaltigen Legierungen mit etwa 35% Ni und 15 bis 20% Cr, gleichen C-Gehalt vorausgesetzt, am günstigsten. In der amerikanischen Literatur² werden als Berechnungsunterlagen

¹ Metal Progr. 26, 52 (1934).

² Corfield, J. D.: Metal Progr. 30, 191/194 (1936).

für die verschiedenen Legierungen die in Abb. 207 wiedergegebenen Werte für die zulässige Belastung in der Wärme benutzt. Sie entsprechen im großen und ganzen den in Europa gebräuchlichen Werten. Über die wirkliche Warmfestigkeit sagen diese Zahlen nichts aus.

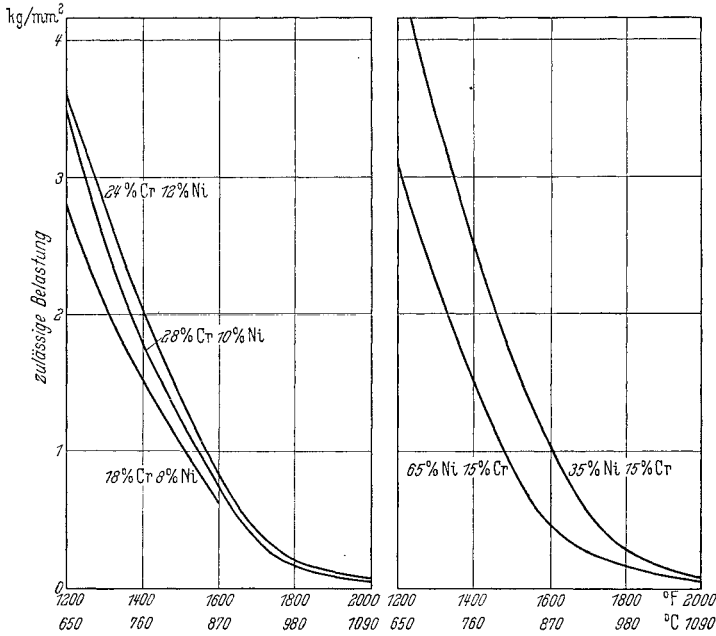


Abb. 207. Zulässige Belastungen für hitzebeständige Gußlegierungen. (Nach Corfield.)

b) Chrom-Eisen-Gußlegierungen.

Die Chromgehalte der hierher gehörigen Legierungen schwanken zwischen 15 und 40%. Der Code Authority der amerikanischen „Alloy Casting Industry“ sieht nebenstehende Legierungen vor¹.

Zahlentafel 43. Amerikanische Cr-Fe-Gußlegierungen (s. Abb. 206).

	Nickel/Gew.-%	Chrom/Gew.-%
C — 20	3	31—35
C — 21	3	26—30
C — 22	3	16—22

Der Kohlenstoffgehalt ist nicht angegeben. Der Chromgehalt sollte 30% nicht unterschreiten, wenn Kohlenstoffgehalte von 1% oder mehr in Frage kommen und eine gute Zunderbeständigkeit erwünscht ist.

Die Zunderbeständigkeit ist um so größer, je höher der Chromgehalt und je niedriger der Kohlenstoffgehalt ist. Je nach dem Kohlenstoffgehalt handelt es sich um übereutektische bzw. untereutektische Legierungen.

¹ Metal Progr. 26, H. 10, 53 (1934).

Bei etwa 34% Cr ist der eutektische Punkt C des Fe-C-Diagramms von 4,2% C auf 2,4% erniedrigt worden, so daß Legierungen mit etwa 3% C bereits übereutektisch erstarren. Das Gefüge enthält dann primär

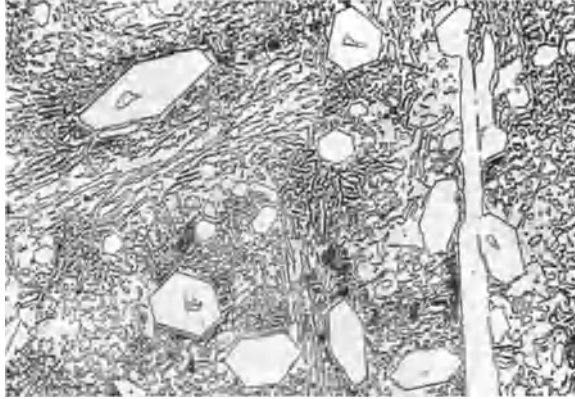


Abb. 208. Gefüge einer übereutektischen Cr-Fe-C-Legierung (primärer Komplex-Zementit und Eutektikum). (Nach Houdremont u. Wasmuth.)
Legierung 3 der Zahlentafel 44 3,1% C, 1,2% Si, 0,38% Mn, 34,9% Cr.

ausgeschiedene, sehr harte Eisen-Chrom-Karbid (s. Abb. 208). Bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 2,3 bis 2,4% C ist das Gefüge praktisch

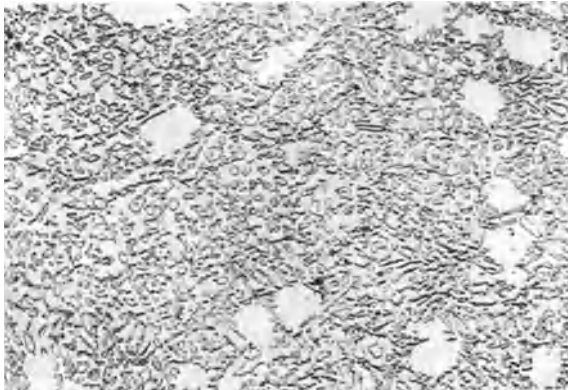


Abb. 209. Gefüge einer eutektischen Cr-Fe-C-Legierung (Eutektikum und wenig Mischkristall). (Nach Houdremont u. Wasmuth.)
Legierung 2 der Zahlentafel 44 2,3% C, 1,4% Si, 0,40% Mn, 34,2% Cr.

eutektisch (s. Abb. 209). Bei noch niedrigerem Kohlenstoffgehalt erkennt man im Gefüge den primär ausgeschiedenen Mischkristall, umgeben von Eutektikum (Abb. 210). Die Härte und die übrigen Festigkeitseigenschaften ändern sich durch den Kohlenstoffgehalt wie die nachfolgende Zahlentafel 44 zeigt.

Mit steigendem C-Gehalt steigt die Härte. Bei sinkendem Chromgehalt und demselben Kohlenstoffgehalt kommt man in das Gebiet der γ - α -Umwandlung. Die Legierungen werden härtbar und erreichen Härten, die die Bearbeitung unmöglich machen. Eine übersichtliche

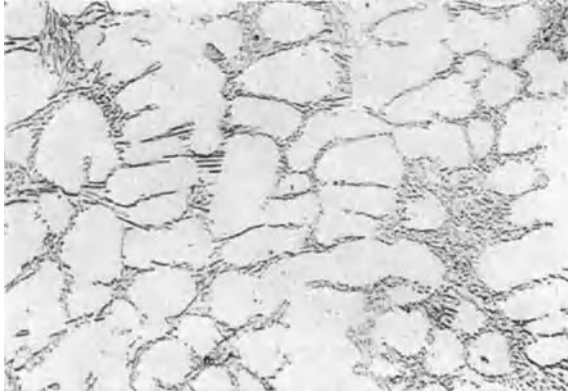


Abb. 210. Gefüge einer untereutektischen Cr-Fe-C-Legierung (Mischkristall und wenig Eutektikum.)
(Nach Houdremont u. Wasmuth.)
Legierung 1 der Zahlentafel 44 1,1% C, 1,3% Si, 0,42% Mn, 33,6% Cr.

Zusammenstellung gibt R. Kuehnrich (Brit. Pat. 342295). Seine Darstellung zeigt Abb. 211.

Häufig gibt man geringe Nickelzusätze (z. B. 1 bis 3%) um die Zähigkeit der Chrom-Eisen-Gußlegierungen zu erhöhen. Auf die Zunder-

Zahlentafel 44. Mechanische Eigenschaften gegossener Cr-Fe-C-Legierungen nach Houdremont und Wasmuth¹.

	Biegefestigkeit kg/mm ²	Durchbiegung mm	Zerreifestig- keit kg/mm ²	Brinellhärte kg/cm ²
Legierung 1	52,6	5,8	46,5	350
Legierung 2	54,4	5,9	43,3	300
Legierung 3	51,3	5,1	39,2	250

beständigkeit haben solche geringen Zusätze eher einen verschlechternden als verbessernden Einfluß.

Zur Verfeinerung des Gefüges und damit zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften hat man diesen Legierungen in den letzten Jahren verschiedentlich auch Titan oder auch Stickstoff in Form von hochstickstoffhaltigem Ferrochrom zugesetzt. Es genügen bereits Mengen unter 0,1% Ti um wesentliche Kornverfeinerungen zu erzielen². Bei Stickstoff genügen ebenfalls Mengen von 0,1%.

¹ Houdremont, E. u. R. Wasmuth: Krupp. Mh. **12**, 331/337 (1931).

² Sissener, J.: Metal Progr. **32**, 521/527 (1937).

Die Festigkeit in der Wärme ist geringer als bei den austenitischen Legierungen, worauf bei der Konstruktion Rücksicht zu nehmen ist (siehe auch K. Roesch und A. Clauberg¹). Als Berechnungsunterlage werden ² Werte zugrunde gelegt, wie sie Abb. 212 für Legierungen mit

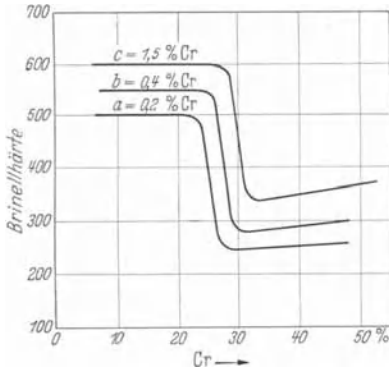


Abb. 211. Brinellhärte von Chrom-Eisen-Legierungen mit verschiedenen C-Gehalten. (Nach Kuehnrich.)

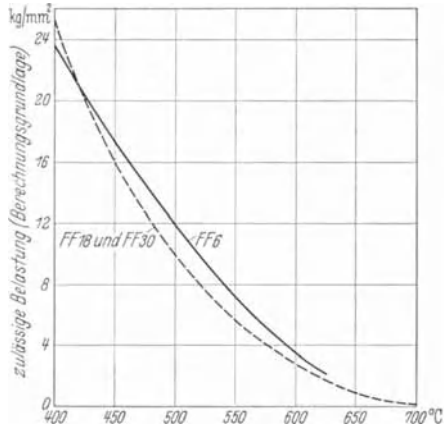


Abb. 212. Festigkeitswerte walzbarer Chrom-Eisen-Legierungen als Berechnungsunterlage (Krupp).

mäßigen C-Gehalten (0,3 bis 0,5%) zeigt. Die höher C-haltigen Cr-Fe-Gußlegierungen werden hauptsächlich dort verwendet, wo die Guß-

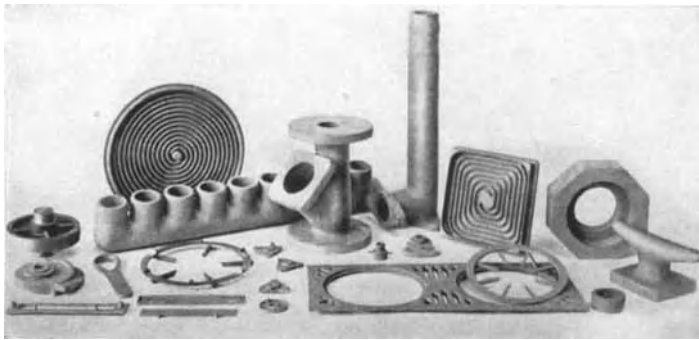


Abb. 213. Gußstücke aus Chrom-Eisen-Gußlegierungen. (Nach Houdremont u. Wasmuth.)

schwierigkeiten einen hohen C-Gehalt erfordern oder z. B. ein besonders geringer Verschleiß bei Temperaturen von 400 bis 800° gewünscht ist.

Abb. 213 zeigt eine Reihe von Gußstücken aus Chrom-Eisen-Gußlegierungen (nach Houdremont und Wasmuth³).

¹ Roesch, K. u. A. Clauberg: Chem. Fabrik **6**, 317/320 (1933).

² Werksprospekt der Friedr. Krupp AG., Essen.

³ Houdremont, E. u. R. Wasmuth: Krupp. Mh. **12**, 331/337 (1931).

Ein Zusatz von Aluminium oder Silizium verbessert ähnlich wie bei den walzbaren Chrom-Eisen-Legierungen die Zunderbeständigkeit der Chrom-Eisen-Gußlegierungen. Aluminium und Silizium vergrößern aber beide das Korn der Legierung ohne eine Möglichkeit zu geben, das Korn durch Glühung zu verfeinern, wie bei den martensitischen Legierungen. Die Verwendung dieser beiden Elemente ist in den Gußlegierungen daher beschränkt.

In gewissen Fällen, z. B. gegossenen Widerstandselementen wird allerdings von der Verbesserung der Zunderbeständigkeit durch Aluminium, Silizium oder Erdalkalielemente und seltene Erden Gebrauch gemacht.

e) Hitzebeständiges Gußeisen.

Normales Gußeisen verzundert oberhalb 400° schnell. Dazu kommt noch das sog. Wachsen, hervorgerufen durch Zerfall des Eisenkarbids und Oxydation des Siliziumferrits.

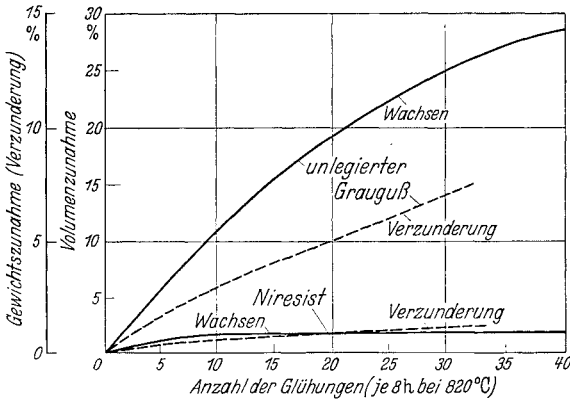


Abb. 214. Wachsen und Verzunderung von Niresist im Vergleich zu unlegiertem Grauguß. (Nach J. S. Vanick u. P. D. Merica.)

Setzt man Nickel und Chrom zu, so läßt sich die Zunderbeständigkeit wesentlich verbessern, allerdings erst wirksam, wenn der Zusatz so groß ist, daß das Grundgefüge austenitisch wird. Das Nickel kann dabei zu einem kleinen Teil durch Kupfer ersetzt werden.

Genau wie bei den übrigen zunderfesten

Legierungen hat man auch Aluminium und Silizium als Zusatz zur Verbesserung der Zunderbeständigkeit verwandt.

Die hitze- bzw. zunderbeständigen Gußeisensorten lassen sich also wie folgt einteilen:

- a) Perlitisches Gußeisen mit kleinen Nickel- und Chrom-Zusätzen.
- b) Austenitisches Gußeisen mit Zusätzen von Nickel, Kupfer, Chrom.
- c) Ferritisches Gußeisen mit Zusätzen von Aluminium und Silizium.
- d) Austenitisches Gußeisen mit Zusätzen von Nickel, Chrom, Silizium.
- a) Ein Zusatz von etwa 1 bis 3% Nickel und 0,2 bis 2,0% Chrom in Form von Granalien z. B. einer Legierung aus etwa 60% Ni, 15% Chrom, Rest Eisen gibt dem Gußeisen eine feine Graphitverteilung, eine größere Härte und größeren Verschleißwiderstand. Infolge der feineren Graphit-

verteilung wird der Korrosionsangriff durch Oxydation etwas verlangsamt. Ein zunderfestes Gußeisen im eigentlichen Sinne ist ein solches mit Nickel und Chrom versetztes Gußeisen noch nicht.

b) Gibt man dem Gußeisen Zusätze von 10 bis 20% Nickel und daneben noch 1 bis 2% Chrom und 5 bis 10% Kupfer, so erhält man

Zahlentafel 45. Grauguß-Legierungen.

Name	Gesamt-C %	Si %	Ni %	Cu %	Cr %	Sonstige Zusätze
Alferon . . .	0,4—0,6	2—3	18—20	—	18—20	
Niresist . . .	2,5—3,3	bis 2	15—20	5—10	2—6	
Nimol . . .	2,5—3,3	—	15—20	5—10	bis 20	
Nicrosil . . .	2,5—3,1	bis 8	12—20	5—9	2—6	
Nicrosilal . . .	z. B. 1,8	6	18	—	2	einige % Al

austenitische Legierungen, deren Zunderbeständigkeit wesentlich höher ist als bei unlegiertem Grauguß (s. Abb. 214). Diese unter dem Namen

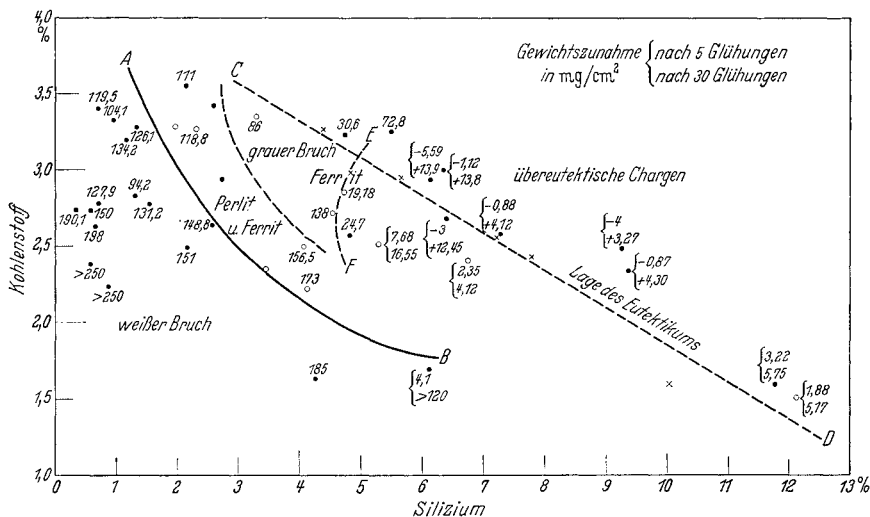


Abb. 215. Einfluß von Gesamtkohlenstoff und Siliziumgehalt auf Gefüge und Zundermenge von Gußeisen.

A-B Grenze zwischen weißem und grauem Bruch. C-D Lage des Eutektikums. E-F Grenze zwischen oxydationsbeständigen und -unbeständigen Legierungen.

„Niresist“ bekannt gewordenen Legierungen können unter günstigen Umständen bis 750° gebraucht werden. Die Wärmeausdehnung ist hoch ($\alpha = 18$ bis $18,5 \cdot 10^{-6}$); ein Wachsen tritt praktisch nicht ein. Die Bearbeitbarkeit ist infolge der Härte von 130 bis 200 Brinell gut. Niresist besitzt keine Umwandlung, wie die perlitischen Gußeisensorten und bedarf keiner Wärmebehandlung. Einige typische austenitische Nickel-Chrom-Gußeisen-Legierungen sind in Zahlentafel 45 aufgeführt.

Zahlentafel 46. Zusammensetzung der Versuchsproben zu Abb. 216.

Al %	Gesamt-C %	Si %	Mn %	P %	S %
0	3,56	2,10	0,575	0,86	0,079
1,54	3,47	2,12	0,575	0,86	0,087
3,41	3,41	2,12	0,563	0,82	0,084
5,11	3,34	2,05	0,575	0,88	0,071
5,54	3,26	2,10	0,575	0,78	0,085
8,04	2,81	2,14	0,575	0,80	0,083
0	3,36	2,29	0,48	1,10	0,085
1,52	3,33	2,286	0,447	1,11	0,097
1,76	3,27	2,24	0,468	1,14	0,096
2,06	3,27	2,263	0,457	1,11	0,088
2,45	3,32	2,216	0,383	1,14	0,086
3,26	3,39	2,10	0,383	1,02	0,090
3,57	3,48	2,075	0,390	1,125	0,084
4,05	3,47	2,075	0,383	1,12	0,083
5,09	3,26	2,006	0,426	1,08	0,077
5,65	2,69	1,91	0,47	1,08	0,05
7,77	2,80	1,92	0,46	1,05	0,06
7,85	3,20	1,936	0,426	1,06	0,075
7,84	2,85	1,90	0,468	1,06	0,070
10,15	2,60	1,80	0,43	0,90	0,06
18,37	2,30	1,68	0,38	0,70	0,05
27,38	2,02	1,90	0,46	0,90	0,04

Durch Hinzulegen von Aluminium und Erhöhung des Siliziumgehaltes kann man die Hitzebeständigkeit weiter verbessern. Diese als Silal und Nicrosilal bezeichneten Legierungen sollen, da sie teilweise ganz ohne Nickel hergestellt werden, im nächsten Abschnitt weiter behandelt werden.

c) Silizium und Aluminium verbessern die Zunderbeständigkeit des Gußeisens erst, wenn merkliche Mengen zugesetzt werden. M. H. Thyssen¹ hat den Einfluß beider Elemente auf Gußeisen eingehend untersucht. Die seiner Arbeit entnommene Abb. 215 zeigt den Einfluß der verschiedenen Gehalte an Gesamtkohlenstoff und Silizium auf Gefüge und Zundermenge bei 950°. Oberhalb etwa 5% Silizium nimmt die Zundermenge erheblich ab und bei 7% Silizium ist bereits das Minimum erreicht.

Der Einfluß von Aluminium auf die Zunderbeständigkeit studierte M. H. Thyssen an Hand zahlreicher Proben (s. Zahlentafel 46).

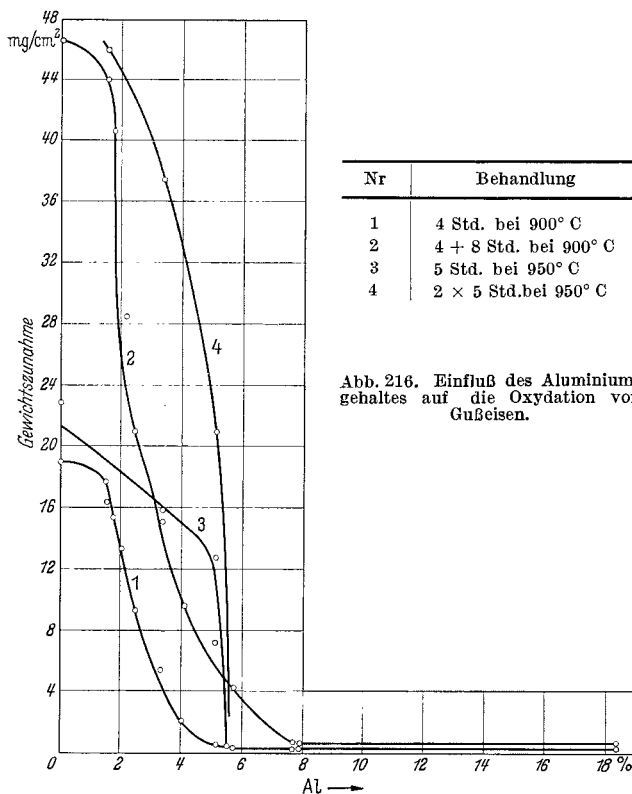
Die Gewichtszunahme bei Erhitzung an Luft von 900 und 950° nahm ähnlich wie bei Silizium oberhalb 5% Aluminium sprunghaft ab (Abb. 216). Bei 7 bis 8% Aluminium ist die Oxydation sehr gering.

Die Ergebnisse der Thyssenschen Arbeit stimmen überein mit Untersuchungen von Piwowarsky über den Einfluß von Aluminium

¹ Thyssen, M. H.: J. Iron Steel Inst. 130, 153/218 (1934).

auf die Zunderbeständigkeit¹. Gußlegierungen mit 2 bis 3% Kohlenstoff, 4 bis 10% Silizium und 1 bis 10% Aluminium wurden zunächst durch das Britische Patent 323076 bekannt und unter dem Namen „Silal“ in den Handel gebracht². Diese ferritischen Gußlegierungen sind mechanisch nicht sehr widerstandsfähig und spröde.

d) Wesentlich größere Zähigkeit erreicht man, wenn man gleichzeitig merkliche Zusätze von Nickel und Chrom gibt, so daß die Grundmasse



austenitisch wird. Diese als „Nicrosilal“ bezeichneten Legierungen³ sind insbesondere bei höheren Chromgehalten sehr beständig gegen Zundern und Wachsen wie Abb. 217 zeigt.

¹ Piwowarsky, E.: Z. Metallkde. **29**, 251/260 (1937). — Metallwirtsch. **12**, 417/420 (1933).

² Norbury, A. L. u. E. Morgan: J. Iron Steel Inst. **123**, 431/444 (1931). Vgl. Stahl u. Eisen **51**, 680 (1931).

³ Norbury, A. L. u. E. Morgan: J. Iron Steel Inst. **126**, 301/321 (1932). Vgl. Stahl u. Eisen **52**, 1229 (1932).

Nicrosilal oder verwandte Legierungen werden für Glas- und Metallformen, Ofenteile und Teile von Verbrennungskraftmaschinen benutzt. Oberhalb 800° sind diese Legierungen nur bedingt brauchbar. Gegen schwefelhaltige Atmosphären sind sie wie alle hochnickelhaltigen Legierungen empfindlich. In solchen Fällen muß zu dem wesentlich zunderfesteren und schwefelfesten Chrom-Eisen-Guß gegriffen werden.

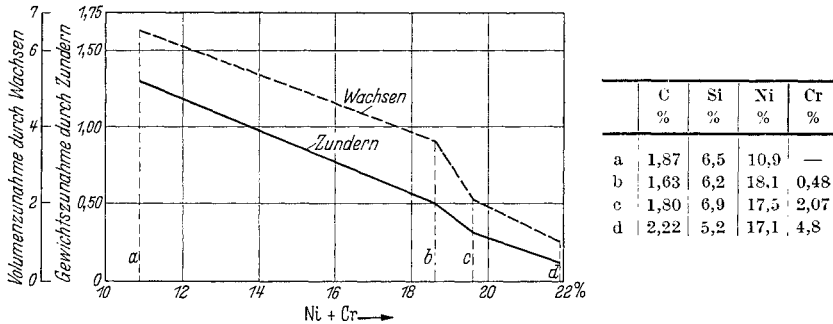


Abb. 217. Verzunderung und Wachsen von Nicrosilal verschiedener Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Chrom- und Nickelgehalt (nach Norbury und Morgan).

E. Piwowarsky hat vorgeschlagen bei niedrigem Siliziumgehalt und 10 bis 14% Aluminium merkliche Chrom-Gehalte (4 bis 8%) zuzusetzen. Dadurch lassen sich gute Hitzebeständigkeit mit einigermaßen guten mechanischen Eigenschaften verbinden. Die Zusammensetzung einer solchen Legierung ist z. B. 1,0% Kohlenstoff, 0,3% Silizium, 12,5% Aluminium, 8,0% Chrom, 0,3% Mangan. Man sieht, daß diese Zusammensetzung schon Ähnlichkeit mit der Zusammensetzung der hitzebeständigen Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen hat.

3. Zündkerzenelektroden.

Eine besonders große Beanspruchung finden hitzebeständige Legierungen in Zündkerzen von Benzin- und Rohölmotoren. Die Elektroden der Zündkerze müssen folgenden Bedingungen entsprechen: geringer Abbrand, hoher Schmelzpunkt, niedrige Überschlagnspannung, hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Empfindlichkeit gegen Kohlenstoff und Schwefel sowie eventuelle Verunreinigungen der Explosionsgase (z. B. Tetrableiäthyl). Eine ideale Vereinigung dieser Eigenschaften gibt es leider nicht. Gibt man den Legierungen Zusätze wie Chrom, die die Hitzebeständigkeit erhöhen, so wird gleichzeitig die Überschlagnspannung erhöht, so daß deshalb sehr häufig von einem Chromzusatz kein Gebrauch gemacht werden kann.

Wesentlich ist auch noch, ob es sich um Zündkerzenelektroden handelt, die für Gleichstrom oder für Wechselstrom gebraucht werden.

Zahlentafel 47. Übersicht über die untersuchten Werkstoffe für Zündkerzenelektroden.

Zeichen	Hersteller oder Bezugsquelle	Handelsbezeichnung oder Werkstoff	Chemische Zusammensetzung in %										D.T.D. Norm des britischen Luftfahrt- ministeriums			
			Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Al	C	Cu	Mo	W				
A	Henry Wiggin	Brightray	—	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	Brown Bayley	Lowscore R 2949	77,3	0,22	22,3	—	—	—	—	—	—	0,11	—	—	—	—
C	Brown Bayley	Lowscore R 2949	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	Brown Bayley	Hotspur Z 888	57,6	25,8	16,1	—	—	—	—	—	—	0,44	—	—	—	D.T.D. 61
E	Brown Bayley	Weldanka H.F. 303	67	9,7	21,3	—	—	—	—	—	—	0,12	—	—	—	D.T.D. 176
F	G.E.C.	Smithells H. 17	—	69	20	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
G	Stones	Superston L 189	{ 4,0	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	Hall & Pickles	Kanthal „A“	{ 6,0	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D.T.D. 197
I	Tungsten Mfg. Co.	Wolfram	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
J	Henry Wiggin	W. 5. Metall	—	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	Mond Nickel Co	Aluminium-Nickel	—	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L	American Valve Stern.	Si-Cr-Stahl	{ 87,6	0,5	7,5	0,4	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—
N	B. M. Dept.	Elektrolytnickel	{ 85,6	—	8,5	0,6	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	D.T.D. 13 A
O	Henry Wiggin	Mangonic	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	K.L.G. 612 plug	Nickelstahl-H.R. 2	—	97	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Q	Lodge A. 2 plug	Austenit. Stahl	69,9	7,16	20,8	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
T	B.M. Dept.	Calmet	72,1	7,33	16,5	0,91	1,35	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—
U	Kayser Ellison	Cr-Ni-Stahl K.E.965	67,9	9,0	12	1,5	3,0	—	—	—	—	0,36	—	—	—	—
X u. Y	Lodge, 418 plug	Austenit. Stahl	68,6	7,33	21,8	0,64	1,45	—	—	—	—	0,17	—	—	—	D.T.D. 49 A
W	B.M. Dept.	Stellit (Kobalt- Chrom-Legierung)	Kobalt 65	—	26,73	—	2,7	—	—	—	—	1,23	—	—	—	—

Im allgemeinen verhalten sich Legierungen gleicher Zusammensetzung bei diesen beiden Stromarten verschieden.

Eine zusammenfassende Darstellung über Untersuchungen an Zündkerzenelektroden erschien im Jahre 1936¹. Die Ergebnisse dieser Arbeit seien hier kurz angegeben.

Die in der Zahlentafel 47² einschließlich ihrer Zusammensetzung angegebenen Werkstoffe wurden untersucht, es handelt sich dabei um

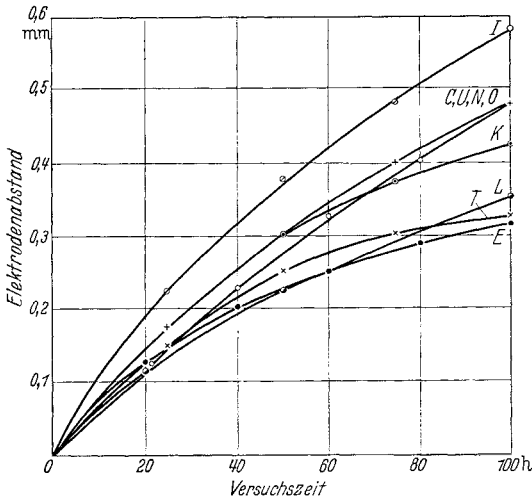


Abb. 218. Zunahme des Elektrodenabstandes bei Zündkerzenversuchen mit 12-Zylinder-Magnet, (Prüfelektrode +, 15° und 760 mm Q. S.).

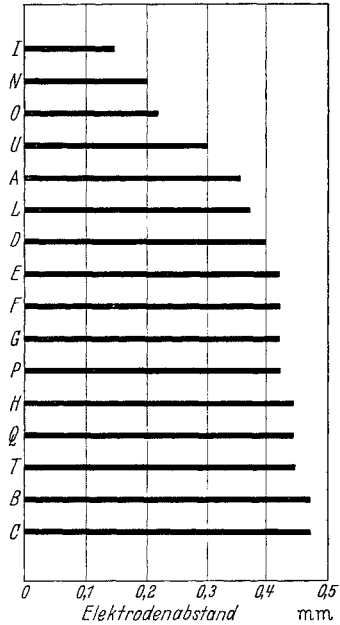


Abb. 219. Zunahme des Elektrodenabstandes bei Versuchen mit einem 9-Zylinder-Magnet Elektrodenpolarität wechselnd.

1. Nickel bzw. Nickellegierung mit mehr als 95% Ni (J, K, N, O).
2. Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen mit Mn- und Si-Zusatz (B, C, D, E, L, Q, T, U, X, Y).
3. Chrom-Nickel-Legierungen (A, F).
4. Aluminium-Bronze (G).
5. Chrom-Kobalt-Legierungen (W).
6. Wolfram (I).

Es wurden sowohl Versuche im Laboratorium wie auch im Motor durchgeführt, bei denen die halbkugelförmig abgerundeten Elektroden je 100 Stunden lang an den negativen bzw. an den positiven Pol gelegt

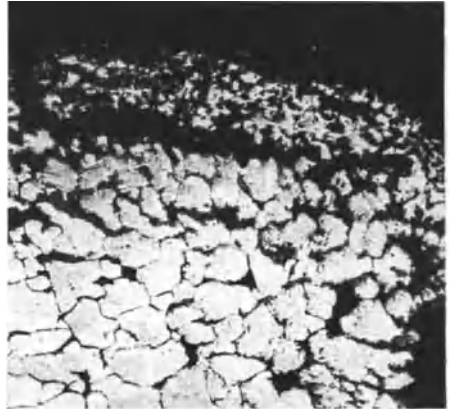
¹ Debenham, W. R. u. F. G. Haydon: Air Ministry, Aeronaut. Res. Comm. Techn. Rep. 1744, 839/860 (1936).

² Siehe Ni-Berichte 8, 69/71 (1938).

wurden oder aber mit Hilfe eines besonderen Zündmagneten wechselnd positiv und negativ geschaltet wurden. Auf diese Weise konnten innerhalb 100 Stunden mehr als 5 Millionen Überschläge erzielt werden.

Abb. 218 gibt die Zunahme des Elektrodenabstandes innerhalb der Versuchszeit von 100 Stunden wieder. Bemerkenswert ist dabei, daß unter diesen Bedingungen Wolfram am stärksten abgenutzt wird, während die Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Silizium-Stähle sich am besten verhalten. Die Prüfelektrode war in diesem Fall am positiven Pol. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Legierungen veranschaulicht die Abbildung.

Bei wechselnder Polarität der Elektrode zeigt sich eine ganz deutliche Überlegenheit des Wolframs und nach diesem eine Überlegenheit der reinen Nickel-Mangan-Legierungen mit etwa 3% Mn (Abb. 219). Die Erfahrung in Deutschland geht ebenfalls dahin, daß für wechselnde Elektrodenpolarität ein Nickel mit 3 bis 4% Mn am geeignetsten ist. Dies gilt für den Otto-Motor bzw. Benzinmotor. Für Rohölmotoren erweist sich diese Legierung als zu empfindlich gegen Schwefel, der zu interkristalliner Korrosion der Elektrode führt. Abb. 220 zeigt eine Elektrode aus Nickel mit 4% Mn, die interkristallin angefressen und zerstört worden ist.



ungeätzt × 120

Abb. 220. Gefüge einer zerfressenen Zündkerzenelektrode aus Nickel-Mangan.

Für Glühzündung verwendet man im Gegensatz zur Funkenzündung kleine Spiralen aus hochhitzebeständigen Materialien. Hierfür haben sich Legierungen mit etwa 35% Ni, 20% Cr, Rest Fe oder Cr-Al-Fe-Legierungen mit Gehalten von 10 bis 30% Cr und 1 bis 5% Al am besten bewährt.

Die Zündspannung liegt bei Wolfram recht hoch. Bei einer Legierung aus Nickel mit 4% Al ist sie dagegen wesentlich niedriger, siehe Abb. 221 und Zahlentafel 47. Die Zündspannung kann im übrigen durch den Zusatz von weiteren Elementen, insbesondere solchen, die leicht Elektronen abgeben, erniedrigt werden. Zusätze von Erdalkalimetallen sind in dieser Beziehung aussichtsreich, in Amerika sind auch Versuche mit Beryllium-Nickel-Legierungen für Zündkerzenelektroden gemacht worden,

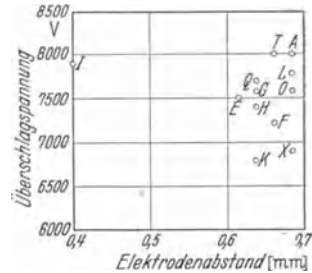


Abb. 221. Überschlagspannung an Zündkerzen bei 450° und etwa 7 Atm. nach $1,2 \cdot 10^8$ Zündungen (Prüfelektrode —).

ohne daß jedoch von einer größeren Anwendung solcher Legierungen für diesen Zweck etwas bekannt geworden wäre.

4. Hitzebeständige Legierungen für Thermoelemente.

Die Messung von Temperaturen oberhalb 300° wird im allgemeinen mit einem Thermoelement vorgenommen, d. h. einem Paar aus verschiedenen Metalldrähten, deren Verbindungsstelle auf die zu messende Temperatur gebracht wird. Da der „Elektronendruck“ bei verschiedenen Metallen und Legierungen verschieden ist, tritt bei der Erhitzung an der Verbindungsstelle (Heißblötstelle) eine Wanderung der Elektronen vom einen zum anderen Metall ein, der von der Temperatur abhängig ist. Dadurch entsteht an dem offenen Ende des Elementes eine elektrische Spannung, je nach der Temperatur der Heißblötstelle.

Das klassische Thermoelement ist das von Le Chatelier angegebene Thermoelement aus Platin und einer Legierung von Platin mit 10% Rhodium. Für industrielle Zwecke ist die Verwendung der Platinmetalle für die thermoelektrische Temperaturmessung häufig zu kostspielig, z. B. wenn entweder sehr viele oder sehr lange Elemente benötigt werden. Da man mit den Thermoelementen meist Temperaturen bis zu 1000° und höher messen will, müssen die hierfür benutzten Legierungen möglichst hochhitzebeständig sein. Außerdem sollen sie aber den folgenden Forderungen genügen: Die entwickelte Thermokraft, ausgedrückt in Millivolt, soll möglichst hoch sein. Die Anzeige der Elemente muß unbedingt reproduzierbar sein, d. h. es dürfen keine Phasenumwandlungen oder sonstige Veränderungen, auch nicht über eine längere Gebrauchszeit, eintreten. Es ist außerdem vorteilhaft, wenn der Widerstand gering ist und mit der Temperatur sich nicht zu stark verändert.

Es können hier nicht alle Einzelheiten über Thermoelemente und die in Frage kommenden Metalle und Legierungen besprochen werden. Hierzu sei auf die grundlegenden Arbeiten von Le Chatelier, Burgess u. Le Chatelier und Rohn, sowie einige neuere Arbeiten verwiesen¹. Hier sollen die Legierungen für Unedelmetall-Thermoelemente hauptsächlich von der Seite der Hitzebeständigkeit behandelt werden.

¹ Le Chatelier: *Journal de Phys.* Serie 2, 6, 23 (1887). — Burgess, G. K. u. le Chatelier: New York: John Wiley Sons 1912. — Chevenard, P.: *Chal. et Ind.* 4, 157/183 (1923). — Rohn, W.: *Z. Metallkde.* 16, 207 (1924). — Rohn, W.: *Z. Metallkde.* 19, 138/144 (1927). — Bash, F. E.: *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* 24 II, 416/421 (1924). — Lent, H. u. F. Kofler: *Arch. Eisenhüttenw.* 2, 173/176 (1928/29). — Hase, R.: *Z. Metallkde.* 21, 200/203 (1929). — Thermolemente aus edlen und unedlen Metallen. *Arch. tech. Messen J.* 241—2. — Goedecke, W.: *Festschr. zum 50-jähr. Best. der Fa. Siebert, Hanau*, S. 72/99. 1931. — Gatward, W. H.: *Metal Progr.* 27, 31/35 (1935). Siehe auch *Book of Stainless Steels*, 2. Aufl., S. 513/519. Cleveland 1935. — Roeser, W. F., A. J. Dahl u. G. J. Gowens: *Bur. Stand. J. Res.* 14, Nr 3, 240/246 (1935). — Roeser, W. F. u. H. T. Wensel: *Bur. Stand. J. Res.* 14, 247/282 (1935).

Von praktischer Bedeutung sind für unedle Thermolemente Eisen, Kupfer und Chrom-Nickel für die positiven Schenkel sowie Nickel, Nickel-Aluminium und Nickel-Kupfer-Legierungen für die negativen Schenkel. Dabei werden Eisen und Kupfer nur dann als positiver Schenkel benutzt, wenn Temperaturen unterhalb 600° in Frage kommen. Darüber hinaus verzundern beide zu stark, und außerdem tritt leicht

Zahlentafel 48. Thermokräfte verschiedener Thermolemente.

Temperatur °C	Nickel-Nickelchrom ¹ (intern. Kurve)	Konstantan-Chrom-Nickel ²	Konstantan-Kupfer	Konstantan-Eisen
0	—	—	0	—
20	0	0	0,82	0
100	3,25	5,4	4,10	4,5
200	7,30	12,4	9,15	9,9
300	11,40	19,6	14,20	15,4
400	15,50	27,5	20,20	21,0
500	19,80	35,4	26,60	26,7
600	24,05	43,3	33,70	32,7
700	28,30	(51,4)	—	(39,1)
800	32,30	((59,2))	—	—
900	36,45	—	—	—
1000	40,63	—	—	—
1100	(44,80)	—	—	—
1200	—	—	—	—
Abweichung	± 12° bei 1000°	± 7° bei 600°		± 10° bei 600°

¹ Heraeus-Plus · Heraeus-Minus.² Heraeus-Plus · Thermokonstantan.

eine Veränderung der Thermokraft durch Aufnahme von fremden Elementen bzw. Verunreinigungen ein. Die Chrom-Nickel-Legierungen dagegen sind bis zu Temperaturen von 1000° eventuell 1200° herauf brauchbar, solange sie Gasen ausgesetzt sind, die wie z. B. erhitzte Luft keine Veränderung der Legierung hervorrufen.

Die Kupfer-Nickel-Legierungen, insbesondere die als Konstantan bekannte Legierung, mit etwa 55 Cu, 45 Ni, sind ebenfalls oberhalb etwa 700° sehr stark der Oxydation ausgesetzt. Als Thermonickel verwendet man ein Nickel, in dem man durch kleine Zusätze von Aluminium, Silizium oder ähnlichen Elementen die magnetische Umwandlung bis zu etwa Zimmertemperatur herabgedrückt hat.

Die praktisch in größerem Umfang gebrauchten Thermolemente aus unedlen Metallen sind in der Zahlentafel 48 zusammengestellt, und ihre Thermokraftkurven in Abb. 222 wiedergegeben.

Die Thermokraft wird bei allen Elementen und Legierungen leicht durch Verunreinigungen der Legierung oder durch Kalthärtung infolge Verformung beeinflusst. Man kann daher nur dann eine zuverlässige Austauschbarkeit der Elemente gewährleisten, wenn man durch

Auswahl der Ausgangsstoffe, sowie durch äußerste Vorsicht bei der Herstellung der Legierungen alles tut, um jedesmal genau gleiche Legierungen zu erzeugen. Am besten geschieht dies durch Schmelzen im Vakuum. Auf diese Weise ist es möglich, so enge Toleranzen von Charge zu Charge einzuhalten, daß Austauschbarkeit besteht. Die Spannungstoleranzen der verschiedenen Elemente sind ebenfalls in der Tafel angegeben.

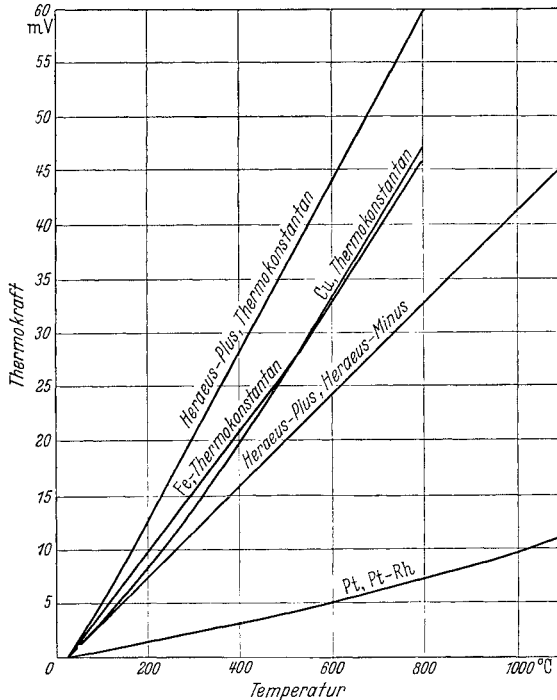


Abb. 222. Thermokraft der wichtigsten Thermoelemente.

durch langsames Durchziehen durch einen ganz kurzen elektrischen Ofen prüfen. Bei sauber hergestellten Legierungen, die nach der Verarbeitung zu Draht gut ausgeglüht sind, mißt man auf diese Weise nur ganz geringe Schwankungen, die nicht über einige hundertstel Millivolt hinausgehen. Knickt man dagegen einen gut ausgeglühten Draht scharf an einigen Stellen und führt ihn dann wieder durch den Ofen, so kann man deutlich einen Ausschlag des Millivoltmeters feststellen, wenn man sich unmittelbar vor der kaltgehärteten, bzw. hinter der kaltgehärteten Stelle befindet. Dabei ändert die Thermokraft beim Übergang von der einen zur anderen Seite das Vorzeichen.

Außer der Forderung der Gleichmäßigkeit der Legierung nach der Herstellung soll jedoch auch eine Konstanz während eines längeren Gebrauchs gesichert sein. Wie an anderer Stelle des Buches ausgeführt wird, sind einige Chrom-Nickel-Legierungen dadurch gekennzeichnet,

toleranzen der verschiedenen Elemente sind ebenfalls in der Tafel angegeben.

Eine Ungleichmäßigkeit der Charge in sich würde sich dadurch äußern, daß bei der Erhitzung eines ununterbrochenen Drahtes dieser Legierung bzw. Charge Thermospannungen auftreten, dadurch daß zwei benachbarte Stellen des Drahtes infolge ihrer verschiedenen Zusammensetzung eine Thermokraft erzeugen. Eine solche Ungleichmäßigkeit der Legierung ist bei vakuumgeschmolzenen Legierungen praktisch ausgeschlossen. Man kann ein Thermoelementmaterial auf Gleichmäßigkeit

daß sie erst nach langen Glühungen das für die betreffenden Temperaturen stabile Gefüge erreichen. Solche Legierungen sind für thermoelektrische Zwecke unbrauchbar.

Es ist darauf hingewiesen worden (Goedecke¹), daß die Thermokraft von Nickel-Nickelchrom-Elementen sich bei einer Gebrauchstemperatur von 1000 bzw. 1100° im Zeitraum von 50 Stunden verändert. Die Änderung der Thermokraft kann durch geeignete Zusammensetzung der Legierung auf ein Minimum beschränkt werden. Immerhin ist bei längerem Gebrauch auch bei der besten, vakuumgeschmolzenen Legierung mit einer gewissen Veränderung der Thermokraft zu rechnen. Dies gilt natürlich erst recht, wenn die Atmosphäre nicht rein oxydierend ist, sondern Reaktionen der Atmosphäre mit dem Nickel- oder Chrom-Nickel-Schenkel eventuell unter Mitwirkung des Schutzrohrmaterials, möglich sind.

H. Lent und F. Kofler² untersuchten den Einfluß von Feuergasen, die bei der Verbrennung von Kokereigas bzw. Gichtgas entstehen, auf die

Thermokraft von Unedelmetall-Thermolementen. Sie stellten fest, daß das Glühen zwischen 800 und 900° bei gewissen Legierungen eine Veränderung der Thermokraft hervorruft, und zwar war die Veränderung am größten bei Kokereigas. Eine meßbare Veränderung tritt dagegen bei den Nickel-Nickelchrom-Thermolementen gemäß der internationalen Eichreihe nicht ein, obwohl auch diese Elemente nach längerer Glühung grobkristallin werden und dadurch eine gewisse Brüchigkeit zeigen.

Hier muß jedoch noch eine Einschränkung gemacht werden, denn bei dem Glühen bei hohen Temperaturen sind auch Nickel und Chrom-Nickel, die an sich recht beständige Elemente bilden, einem gewissen Kornwachstum ausgesetzt, und zwar Nickel in wesentlich stärkerem Maße als Chrom-Nickel. Nun ist reines Nickel besonders korngrenzenempfindlich, so daß es dann unter Umständen vorkommen kann, daß bereits nach kurzer Zeit der Nickelschenkel des Elementes brüchig wird.

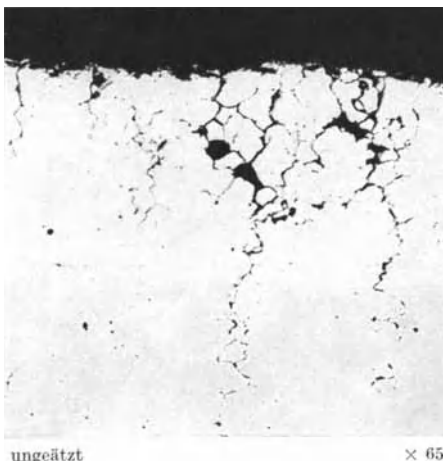
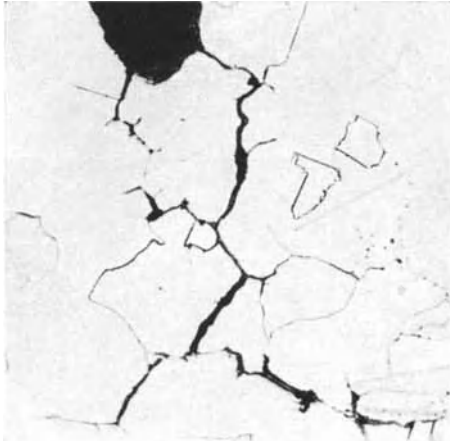


Abb. 223. Interkristalliner Bruch eines Thermonickeldrahtes.

¹ Goedecke, W.: Chem. Fabrik 5, 362 (1932).

² Lent, H. u. F. Kofler: Arch. Eisenhüttenw. 2, 173/176 (1928/29).

Abb. 223 zeigt den interkristallinen Bruch eines Thermoelementdrahtes aus Nickel. Man sieht, daß von der Oberfläche her mehrere Risse auf den Korngrenzen in den Draht eingedrungen sind. Bei stärkerer Vergrößerung und nach der Ätzung ist der interkristalline Verlauf des Risses noch deutlicher zu erkennen (Abb. 224).

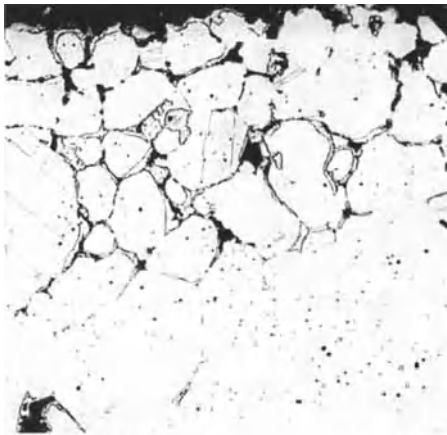


Königsw.-Glyz.

× 750

Abb. 224. Interkristalliner Bruch eines Thernonickeldrahtes.

Gasen im Gebrauch brüchig geworden war. Man erkennt deutlich die Ablagerung der Sulfideinschlüsse auf den Korngrenzen. Der Schwefel



Königsw.-Glyz.

× 120

Abb. 225. Durch Schwefel angegriffener Minus-Schenkel eines Thermoelementes.

braucht gar nicht sehr lange Zeit einzuwirken, um den Draht zu zerstören, wenn die Temperatur nur genügend hoch ist. Glüht man einen Nickel- sowie einen Chrom-Nickel-Draht, wie sie für die Herstellung von Thermoelementen nach der internationalen Eichreihe benutzt werden, 10 Min. bei 700° in Schwefelwasserstoff, so zeigen Querschliffe der behandelten Drähte deutlich den Unterschied im Verhalten der beiden Schenkel (Abb. 226 und 227). Während der Chrom-Nickel-Draht nur oberflächlich und nur wenig angegriffen

wird, ist der Angriff beim Nickeldraht außerordentlich stark. Außer dem Angriff auf den Korngrenzen sieht man auch jetzt eine deutliche, die ganze Oberfläche zernessende Korrosion.

Man erkennt deutlich die Ablagerung der Sulfideinschlüsse auf den Korngrenzen. Der Schwefel braucht gar nicht sehr lange Zeit einzuwirken, um den Draht zu zerstören, wenn die Temperatur nur genügend hoch ist. Glüht man einen Nickel- sowie einen Chrom-Nickel-Draht, wie sie für die Herstellung von Thermoelementen nach der internationalen Eichreihe benutzt werden, 10 Min. bei 700° in Schwefelwasserstoff, so zeigen Querschliffe der behandelten Drähte deutlich den Unterschied im Verhalten der beiden Schenkel (Abb. 226 und 227). Während der Chrom-Nickel-Draht nur oberflächlich und nur wenig angegriffen

wird, ist der Angriff beim Nickeldraht außerordentlich stark. Außer dem Angriff auf den Korngrenzen sieht man auch jetzt eine deutliche, die ganze Oberfläche zernessende Korrosion.

Daß die Verwendung eines metallischen Schutzrohres eine Beeinflussung durch stark schwefelhaltige Gase nicht ganz ausschließt, zeigt der folgende Versuch, bei dem das Thermolement von einem Chrom-Nickel-Schutzrohr aus 60 Ni, 18,5 Cr, Rest Eisen umgeben war. Das Schutzrohr befand sich auf einer Temperatur von 1000° und wurde außen von Schwefelwasserstoff umspült. Im Inneren des Schutzrohres befand sich das Thermolement. Nach einer Glühung von 20 Minuten ist an dem Chrom-Nickel-Schenkel praktisch keine Veränderung zu beobachten. An dem Nickel-schenkel dagegen konnte bereits ein beginnender Schwefel-angriff nachgewiesen werden.

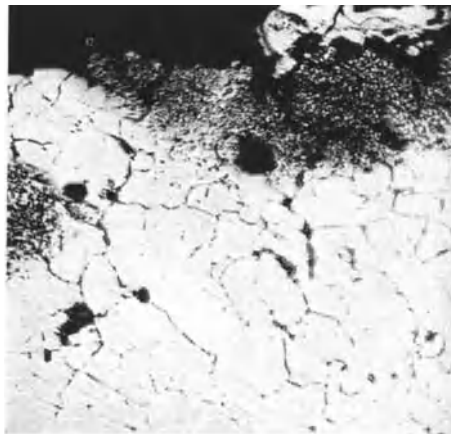


ungeätzt

× 150

Abb. 226. Cr-Ni-Schenkel eines Thermolementes 10 Minuten bei 700° C in Schwefelwasserstoff geglüht.

In letzter Zeit sind Versuche unternommen worden, ähnlich wie bei den Heizleiter-Legierungen durch geringe Beimengungen die Hitzebeständigkeit der Thermolementlegierungen aus unedlen Metallen beträchtlich zu steigern, und damit die Anwendung bei höheren Temperaturen zu gestatten. Die Auswahl der Elemente, die zu diesem Zweck zugesetzt werden kann, ist beschränkt, denn fast alle Beimengungen beeinflussen die Thermokraft stark. Es wird an anderer Stelle später über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche berichtet werden. Hier möge nur erwähnt werden, daß Thermolemente CrNi-Konstantan auf diese Weise bis zu 900° brauchbar gemacht werden konnten und Ni-NiCr-Thermolemente bis 1200°. Abb. 228 zeigt den Konstantanschenkel normaler Zusammensetzung und den Konstantanschenkel einiger besonders hitzebeständiger Konstantanlegierungen nach etwa 200 Stunden Glühung bei 800° C. Sämtliche



ungeätzt

× 150

Abb. 227. Ni-Schenkel eines Thermolementes 10 Minuten bei 700° C in Schwefelwasserstoff geglüht.

Drähte hatten ursprünglich die gleiche Stärke wie die Proben 2, 4, 5 und 6, die sich kaum verändert haben. Die anderen Drähte haben durch Oxydation stark an Durchmesser zugenommen; wo die Oxydschicht abgebröckelt ist, wird der dünne metallische Rest des Drahtes sichtbar.

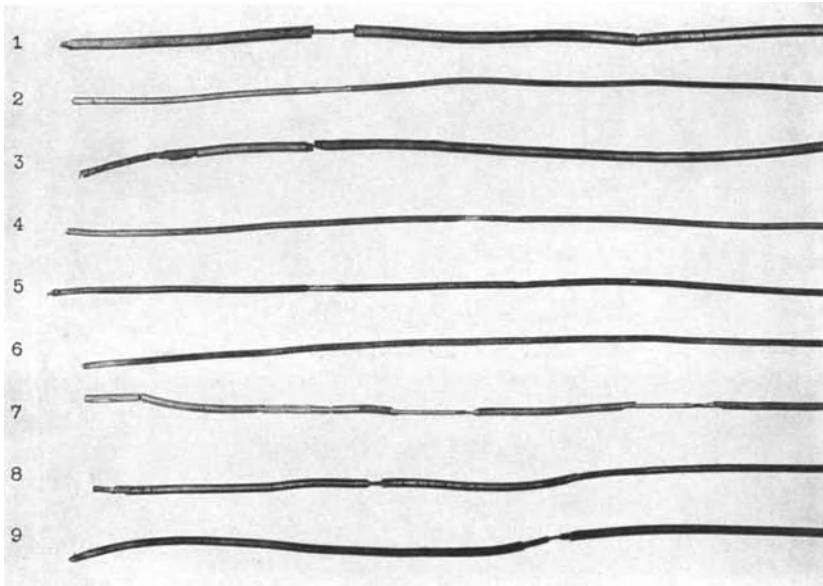


Abb. 228. Verschieden stark verzünderte Konstantanschenkel von Thermoelementen.

Nr. der Abb.	Chargen-Nr.	Cu %	Ni %	Zusätze %
1		55	45	÷
2	V 4128	55	45	0,2 Ca
3	V 4442	55	45	1 Si + 0,2 Cer
4	V 4131	55	45	2 Si
5	V 4132	55	45	2 Si + 0,2 Cer
6	V 4493	55	45	1 Be + 1 Si
7	V 4521	55	45	1 Be
8	V 4162	55	45	1 Al + 0,2 Cer
9	V 4163	55	45	1 Al + 0,2 Ca

In der Praxis sind die Thermolemente meist noch durch Schutzrohre aus Metallegierungen oder keramischen Stoffen geschützt, die den Angriff der Ofengase stark herabsetzen. In den meisten Fällen ist der Schutz durch hitzebeständige Chrom-Nickel- oder Chrom-Eisen-Rohre am geeignetsten. W. F. Roeser¹ untersuchte die Gasdurchlässigkeit von Pyrometer-Schutzrohren aus Metallegierungen und keramischen Stoffen. Bei hohen Temperaturen sind die meisten Stoffe einschließlich des Porzellans durchlässig für Gase. Dabei haben die Metallrohre den Vorteil

¹ Roeser, W. F.: Bur. Stand. J. Res., 7, Nr 354 (1931).

der geringeren Verzögerung des Temperatenausgleiches, und einer größeren Zähigkeit. Thermolement-Schutzrohre aus keramischen Massen sind außerdem empfindlich gegen raschen Temperaturwechsel.

In manchen Fällen muß man die Temperatur in flüssigen Metallbädern messen. Dazu benutzt man gern nackte Thermolemente aus Nickel-Nickelchrom (R. Hase¹). Geschmolzene Kupferlegierungen greifen jedoch insbesondere den Nickelschenkel dieser Thermolemente stark an und verändern außerdem die Thermokraft, da etwas Kupfer von Nickel aufgenommen wird. Um dies zu verhindern, stellt man die Thermolemente aus einem nahtlosen Chrom-Nickel-Rohr her, welches einseitig geschlossen ist und am Boden auf der Innenseite die Lötstelle, bzw. Verbindung mit dem Nickelschenkel trägt. Solche Elemente haben sich vorzüglich für die Messung von Temperaturen flüssiger Kupfer-schmelzen bewährt, insbesondere wenn man dafür sorgt, daß der Angriff des Kupfers auf das Chrom-Nickel dadurch gering gehalten wird, daß man das Chrom-Nickel-Rohr außen immer gut oxydiert, und das Kupferbad keine oxydische Schlacke hat. Noch besser als Chrom-Nickel-Rohre bewähren sich Chrom-Eisen-Rohre mit etwa 30 % Chrom in Form von nahtlosen bzw. nahtgeschweißten Rohren. Das Chrom-Eisen wird von Kupfer und seinen Legierungen noch weniger angegriffen als Chrom-Nickel. Man hat wohl auch vorgeschlagen, die Thermolement-Schutzrohre dadurch noch beständiger gegen den Angriff besonderer Atmosphären oder flüssiger Schmelzen zu machen, daß man die Rohre mit einem dünnen Anstrich eines keramischen Materials versieht².

In besonderen Fällen empfiehlt sich auch die Verwendung von Thermolementen mit evakuierten Schutzrohren. Bei solchen Elementen ist das eigentliche Thermolement dem Angriff der Atmosphäre nicht mehr ausgesetzt. Man wählt hierbei zweckmäßig Legierungspaare und Schutzrohre aus Legierungen, die sich gut mit Glas verschmelzen lassen und verschließt die Schutzrohre auf diese Weise.

5. Zahnstifte aus Unedelmetallen.

Künstliche Zähne werden aus kleinen Formlingen von besonders zusammengesetzten Porzellanmassen hergestellt, denen verschiedene Metall-oxyde zum Färben zugesetzt werden. Die Formlinge werden wie Porzellan bei hohen Temperaturen oxydierend gebrannt und zwar bei Temperaturen von 1200° C und mehr. In die Formlinge aus ungebrannter Masse steckt man zwei kurze Metallstiftchen mit Köpfen, die dann beim Brennen in das Porzellan einschmelzen. Mit diesen sog. Zahnstiften wird später der künstliche Zahn auf dem künstlichen Gaumen befestigt.

¹ Hase, R.: Z. Metallkde. 21, 200/203 (1929).

² Brook, G. B., H. G. Simcox u. E. Wilson: J. Inst. Met. 40, 401/423 (1928).

Für die Stifte künstlicher Zähne verwendet man Edelmetall- und Unedelmetalllegierungen. Die Edelmetallstifte oxydieren nicht, sind aber relativ teuer. Die Unedelmetall-Zahnstiftlegierungen sind auf Nickelbasis aufgebaut und oxydieren während des Brennens mehr oder weniger stark. Gleichzeitig tritt aber auch infolge der hohen Temperatur ein beträchtliches Kornwachstum auf. Der Zahnstift muß aber noch eine gewisse Zähigkeit behalten, da er vor dem Einsetzen eventuell etwas gebogen werden muß. Im Anschluß an das oxydierende Brennen kühlen die Zähne langsam in einem Behälter mit reduzierender Atmosphäre ab.



ungeätzt

× 20

Abb. 229. Eingebannter, stark oxydierter Zahnstift.

Dabei werden leicht reduzierbare Oxyde wieder reduziert, so daß die Stifte der Zähne nachher wieder äußerlich blank werden.

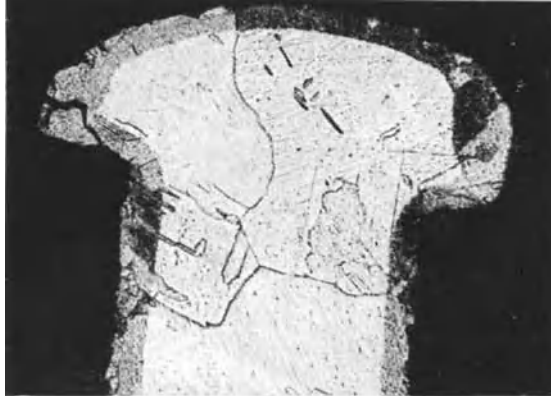
Es liegen also bei Unedelmetallstiften folgende Anforderungen an das Stiftmaterial vor:

1. Hohe Oxydationsbeständigkeit, fest haftendes, dünnes Oxyd.
2. Gute mechanische Eigenschaften nach dem Brennen.
3. Helles, möglichst blankes Aussehen der fertigen Stifte.
4. Korrosionsbeständigkeit gegen Kautschuk sowie andere in der Zahnprothetik benutzte Massen.
5. Unschädlichkeit für den menschlichen Organismus.

Es sind an anderer Stelle des Buches die hochhitzebeständigen Legierungen behandelt worden, die in Industrie und Ofenbau verwendet werden. Sie enthalten meist beträchtliche Mengen von Chrom, dem sie die hohe Hitzebeständigkeit zum guten Teil verdanken. Chrom in einer Menge, die hohe Hitzebeständigkeit erzeugt, ist für Zahnstiftmaterial unbrauchbar, weil das sich bildende Chromoxyd nachträglich während des reduzierenden Kühlens nicht reduziert werden kann und die Gefahr der Färbung, des Porzellans durch Chromoxyd besteht. Die Stifte werden schwarz. Eisenlegierungen scheiden, insbesondere bei Abwesenheit von Chrom, wegen ungenügender Korrosionsbeständigkeit aus. So kommt es, daß Nickel der wichtigste Grundstoff der Zahnstiftlegierungen ist.

Nickel hat bekanntlich selbst eine gute Hitzebeständigkeit. Das sich bildende Oxyd NiO haftet fest und schützt in gewissem Maße vor weiterer Oxydation. Es ist leicht zu reduzieren, aber das Kornwachstum ist sehr stark, so daß unter Umständen der Stift des fertig gebrannten Zahnes nur noch aus wenigen Kristalliten besteht.

Man gibt dem Nickel nun geringe Zusätze anderer Metalle, die das Kornwachstum verhindern und die Festigkeit erhöhen. Die Oxyde



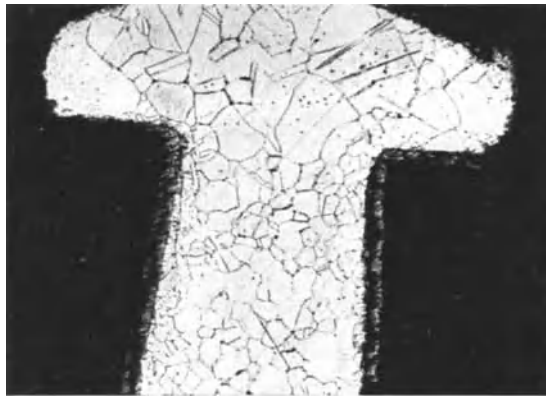
Königsw.-Glyz.

× 65

Abb. 230. Zahnstift aus einer Ni-Legierung mit grobem Korn.

dieser Metalle müssen möglichst hohe Schmelzpunkte haben und sollen farblos bzw. weiß sein.

Abb. 229 zeigt einen Querschliff durch einen künstlichen Zahn (dunkelgrau) samt Stift (hell). Man erkennt deutlich, wie das Metall



Königsw.-Glyz.

× 65

Abb. 231. Zahnstift aus einer Ni-Legierung mit feinem Korn.

am Rande von Oxyd durchsetzt ist. Ätzt man solche Schliffe, so zeigt sich das mehr oder weniger grobe Kristallit-Haufwerk der Legierung. Abb. 230 zeigt einen Zahnstift mit grobem Korn, Abb. 231 einen eben solchen mit mittelfeinem Korn. Die mechanische Festigkeit, gemessen als Biegefestigkeit verhält sich etwa wie 1:3.

VIII. Einfluß des Herstellungsverfahrens für hitzebeständige Legierungen.

Zunderfeste Legierungen sollen in der Wärme eine schützende Oxydhaut bilden, die die darunter liegende Legierung aus unedlen Metallen vor weiterer Oxydation bewahrt. Die Bildung der Oxydhaut geht an Luft um so schneller vor sich, je höher die Temperatur ist. Im Schmelzfluß bilden hitze- und zunderbeständige Legierungen daher dicke Häute von Oxyd, wenn die Luft mit dem flüssigen Metall in Berührung kommen kann.

Um dies zu verhindern, gibt es verschiedene Mittel. Das gebräuchlichste ist die Anwendung einer genügend dünnflüssigen, gut abdeckenden Schlacke. Will man diesen Weg gehen, so kann man die Legierungen im Lichtbogenofen herstellen, wo man die Schlacke gut heizen und reduzieren kann. Man muß dann allerdings in Kauf nehmen, daß man geringe Kohlenstoffgehalte von 0,1 bis 0,2% in der Legierung nicht unterschreiten kann.

Der Hochfrequenzofen gibt im allgemeinen die Möglichkeit, kohlenstoffarme Legierungen aus entsprechenden reinen Rohstoffen zusammen zu schmelzen. Man wird dabei immer den Zusatz derjenigen Elemente, die schnell oxydieren (Chrom, Aluminium), bis gegen Ende der Schmelze hinausschieben, um eine Oxydation zu vermeiden. Die Anwendung von Schlacken ist nur möglich, wenn man sehr leicht schmelzende Bestandteile (Gaspulver, Flußspat) verwendet, die meist der Ofenzustellung nicht sehr zuträglich sind. Trotzdem hat der Hochfrequenzofen in den Edelstahlwerken in großem Maße Eingang gefunden und ist auch mit gutem Erfolg zur Herstellung zunderbeständiger Legierungen angewandt worden. Sowohl im Lichtbogenofen wie im Hochfrequenzofen müssen die Legierungen überhitzt werden, um auf dem Wege über die Gießpfanne zur Kokille oder Gießform noch die nötige Gießtemperatur zu haben. Beim Hochfrequenzofen läßt sich das Gießen in die Kokille oft unmittelbar aus dem Ofen bewerkstelligen, wodurch die Oxydationsgefahr der flüssigen Legierung vermindert wird. Jedenfalls sind bei diesen Verfahren nach Beendigung des Schmelzens neue Möglichkeiten zur Oxydation und zur Bildung „trockener“ Einschlüsse mit hohem Schmelzpunkt aus Cr_2O_3 , Al_2O_3 und ähnlichen Oxyden gegeben.

Um die Oxydation beim Schmelzen von hitzebeständigen Chrom-Nickel-Legierungen zu vermeiden, hat man neutrale oder reduzierende Gase angewandt. C. J. Smithells, S. V. Williams und E. J. Grimwood¹ haben gezeigt, daß man durch genügend langes Flüssighalten von Chrom-Nickel-Schmelzen im Wasserstoffstrom selbst die aus den

¹ Smithells, C. J., S. V. Williams und E. J. Grimwood: J. Inst. Met. 46, 443/455 (1931).

sehr reinen Einsatzrohstoffen mitgebrachten Oxyde reduzieren kann und unter gewissen Bedingungen (Auswaschen des Wasserstoffs mit Stickstoff) dichte Güsse erhält. Eine Überlegenheit bezüglich der Zunderbeständigkeit zeigten solche Schmelzen allerdings gegenüber normal erschmolzenen nicht. Ja es zeigte sich, daß eine geringe Menge von Verunreinigungen der Ausgangsmetalle die Zunderbeständigkeit eher verbessert. Das gilt aber nicht allgemein. Beim reinen Eisen ist ein C-armes und sehr reines Material (z. B. Elektrolyteisen und Armco-eisen) einem weichen Stahl bezüglich Zunderbeständigkeit überlegen.

Ideale Bedingungen für die Herstellung hitzebeständiger Legierungen gibt das Schmelzen und Gießen im Vakuum, weil es alle oxydierenden Einflüsse auszuschalten und zu vermeiden gestattet. Hier wird nicht nur die Oxydation beim Einschmelzen bereits vermieden, es gelingt auch gewisse Oxyde durch Dissoziation zu zersetzen (s. Abb. 1). Die Anwendung einer Schlacke erübrigt sich, und der Zusatz von Desoxydationsmitteln kann auf ein Minimum beschränkt werden. Soweit es sich dabei um Metalle handelt, die leicht verdampfen (Si, Ca), können Überschüsse der Desoxydationsmittel abdestilliert werden. Ganz besonders wichtig ist aber, daß es im Vakuum möglich ist unter Luftabschluß zu gießen, ohne eine Oxydation befürchten zu müssen. Unter diesen Umständen lassen sich Gießtemperaturen und Gießgeschwindigkeit in weitesten Grenzen verändern, so wie es der ideale Erstarrungsvorgang in der Kokille erfordert.

Das Vakuumschmelzen spielt daher auch in der Herstellung hochhitzebeständiger Legierungen für Heizleiter, Ofenbauteile usw. eine große Rolle¹.

¹ Die „Heraeus-Vacuumschmelze 1923/33“. Hanau: Albertis Buchhandlung-1933.

Zahlentafel 49. Die wichtigsten Typen

Zusammensetzung	Cr-Fe-Legierungen				auste- „18/8“
	martensitisch		ferritisch		
	6% Cr	13% Cr	18% Cr	30% Cr	
Cr	6	13,5	17—19	28—30	18—21
Ni	—	0,5	< 0,5	< 0,5	8—10
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Mn	0,5	0,5	0,5	0,5—1,0	0,5
Si	0,5—2	0,3—1	0,5—2	0,5—1,5	0,5
C	< 0,2	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,1
Spez. Gewicht g/cm ³	7,7	7,65	7,6	7,6	7,8
Spez. elektr. Widerst. $\frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ (20° C)	0,65	0,54	0,75	0,81	0,72 0,82
Spez. Wärme cal/g ° C		0,11	0,11	0,11	0,12
Wärmeausdehnungs- Beiwert 20—100° C	11,5 · 10 ⁻⁶	11 · 10 ⁻⁶	10,7 · 10 ⁻⁶	10,0 · 10 ⁻⁶	17 · 10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit cal/cm sec ° C	0,048	0,07	0,05	0,05	0,04
Schmelzpunkt ° C	1460/1485	1470	1425/35	1470/90	1380/1415
Struktur	martensitisch	martens.	ferritisch	ferritisch	austenit.
Ferromagnetismus	magnetisch	magnet.	magnetisch	magnetisch	unmagn.
Zerreißfestigkeit kg/mm ²	55—65	55—70	55—70	55—70	60—70
Streckgrenze kg/mm ²	> 35	> 35	> 35	> 40	> 22
Dehnung %	> 18	> 18	> 12	> 12	> 50
Kontraktion %	50	30	> 12	> 8	60
Brinellhärte	180	200	180—220	190—230	140—160
Oxydationsbeständig- keit an Luft bis ° C	bis 700	800	900—(1000)	1000—1180	850—900
Verwendungszwecke	Rohre für Erd- ölraffinerien	Turbinen- schaufeln, Ventile	rostfreie Gegenstände, Apparatebau	hitzebeständige Teile Pyrometer- schutzrohre	Behälter Chem. Industrie
Handelsnamen und Hersteller	FF6 [E]	13% CrFe[C] S9 [J] Karoni 45 [H]	FF 18 [E] 18% Cr Fe [C] CS 10 [J]	30% CrFe [C] FF 30 [E] CS 12 [J]	V 2 A [E] NCT 5 [E] Sonmit [J] Deutro 18/8 [M]

A Basse & Selve (VDM), Altena; B Hagener Feinstahl, Hagen; C Heraeus Essen; F Mansfeld, Hettstedt/Harz; G Schniewindt, Elektrometall Pose & Marré, metall, Düsseldorf; K Schmöle, Menden; L Söding & Halbach, Hagen; M Deutsche P Ultrasi, Düren;

der deutschen hitzebeständigen Legierungen.

Cr-Ni-Fe-Legierungen						Cr-Ni-Legierungen
nitische Cr-Ni-Stähle		Eisenreiche Cr-Ni-Fe-Legierungen	Eisenhaltige Cr-Ni-Fe-Legierungen			
„20/15“	„25/20“	„20/35“	„B7M“	„15/60“	„15/75“	„20/80“
~ 20 10—15 67—62 0,5 2,0 0,35	~ 25 ~ 20 ~ 53 0,5—1,0 0,5—2,5 < 0,15	~ 20 27—35 41—42 1—2,0 0,5—1,0 < 0,15	15—16 60—62 11—15 1,5—2,0 0,5—1,0 < 0,10 6—8 Mo	15—18 60—65 22—18 1—2 0,5—1,5 < 0,15	12—20 70—80 10—6 2 2 < 0,15	19—21 76—79 < 0,5 0—3 0,5—1,5 < 0,15
7,8	7,75—7,85	7,95	8,3—8,4	8,2—8,25	8,27	8,3—8,4
0,95	0,90—0,97	1,03—1,06	1,16	1,1—1,13	1,11	1,10
0,12	0,12	0,12	0,11	0,114	0,11	0,11
17,0 · 10 ⁻⁶	16,3 · 10 ⁻⁶	16,0—17,0	13,0 · 10 ⁻⁶	13—14 · 10 ⁻⁶	13,8	13—14 · 10 ⁻⁶
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
1390/1400	1360/1400	1405/1410	1365	1370/1410	1395	1390/1420
austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.
60—75 > 30 > 45 55 180	60—75 > 25 > 45 60 160	65—70 29—30 30—32 50 150	70—80 > 34 26—36 45 40—155	65—75 30—35 25—30 55—45 130	65—70 > 30 25—35 60 140	65—75 30—35 25—35 50—55 145
1050	1050—1100	1000—1100	1050	1050/1100	1100/1150	1100/1200
Zunderfeste und warmfeste Ofenbauteile im Elektroofenbau		Drähte und Bänder für elektrische Widerstandsheizung, für Elektrowärmegeräte und Industrie-Ofenbau				
NCT 1 [E] Deutro 20/15 [M]	Cekas I [D] NCT 3 [E] Pyrotherm [G] AKC [R] S 12 [J] Chronika 2520 [H] Deutro 23/20 [M] CNE [J]	CrNi„F“ • [C] CrNiFe III [A] Antoxid [R] P 265 [E] Cekas 0 [D] Chronika 2035 [H] CNF 35 [J]	Contracid B7M [C]	CrNiFe II [A] CrNi„B“ [C] Cekas [D] NCT 6 [E] Thermochrom C [G] CNF 65 [J] Hawe 110 [K] CrNiA [L] Chronika 1565 [H]	CrNiFe I [A] BO [C]	CrNi [A] Co, Coo [C] Cekas II [D] NCT 8 [E] Pyrochrom A [G] CN 80 [J] Hawe 105 [K] 80/20 [L] Chronika 2080 [H]

Vacuumschmelze AG., Hanau; D Kuhbier & Sohn, Dahlerbrück; E F. Krupp A. G., Düsseldorf-Erkrath; H Stahlwerk Kabel C. Pouplier jun., Hagen-Kabel; J Rhein-Röhrenwerke, Düsseldorf; N Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld; O Siebert, Hanau; R Poldihütte, Kladno.

Zahlentafel 50. Die wichtigsten Typen der

Zusammensetzung	Chrom-Eisen-Legierungen				
	5% Cr	9% Cr	13% Cr	17% Cr	27% Cr
Cr	4—6	8—10	12—14	16—18	25—30
Ni	—	(1,5 Mo)	—	—	—
Mn	0,5	0,50	0,50	0,50	0,50
Si	0,5	0,50	0,50	0,50	0,50
C	0,1—0,2	max 0,15	max 0,10	0,10	0,10
Spez. Gew. g/cm ³	7,7	7,7	7,65	7,6	7,5
Spez. elektr. Widerst. $\frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ (20°)	~ 0,6	~ 0,6	0,57—0,60	0,6—0,67	0,65—0,70
Spez. Wärme cal/g °C	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Wärmeausdehnungs- Beiwert 20—100° C	11 · 10 ⁻⁶	11,5 · 10 ⁻⁶	10,9 · 10 ⁻⁶	10,5 · 10 ⁻⁶	10,0 · 10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit cal/cm sec °C	0,05	~ 0,06	0,06	0,058	0,05
Schmelzpunkt oberer °C	1540	~ 1535	1530	1510	1515
unterer °C	1515	~ 1510	1500	1490	1490
Struktur	perlitisch	martens.	martens.	ferritisch	ferritisch
Ferromagnetismus	magnetisch	magnetisch	magnetisch	magnetisch	magnetisch
Zerreißfestigkeit kg/mm ²	46,2	52—61	53	50—55	60—67
Streckgrenze kg/mm ²	19,0	25—32	30	30—35	35—42
Dehnung % (Meßlänge 50 mm)	38,0	40—30	35	27—30	30—20
Kontraktion %	76,0	35—60	60	55	60—50
Brinellhärte	135	145—180	160	175	160—190
Oxydationsbestndig an Luft bis °C	650	750	750—800	850—900	1050—1100
Verwendungszwecke	Rohre für Erdöl- destillation, chem. Ind.	Erdöl- destillation	Turbinen- schaufeln, Ventile	Pumpen- gestänge, Bohrstangen, hitzebestnd. Apparateteile, Brenner	Rhrarme fr Rstfen
Handelsnamen und Hersteller	Allegheny 46 [A]		Ascoloy 33 [A] Stainless No 1 [C] Enduro S [D]	Ascoloy 66 [A] Enduro A [D] Stainless „MG“ [H] Defirust Splz. [N] Armco 17 [S]	Ascoloy 55 [A] Defiheat [N]

Schlssel fr Buch-
staben in eckiger Klam-
mer siehe unten.

A Allegheny Steel Co.; B Bethlehem Steel Corp.; C Carpenter Steel Co.;
H Firth-Sterling-Steel Corp.; I General Alloys Co.; J Ludlum Steel Co.; K Michigan
Iron & Steel Corp.; O United States Steel Corp.; P Vanadium Alloy Steel Co.;

T Gilby

amerikanischen hitzebeständigen Legierungen.

Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen						Cr-Ni-Leg.
„18/8“	„18/26“	„25/12“	„25/20“	„20/35“	„15/60“	„20/80“
17—19	17,5—19,5	22—28	24—26	15—20	14—18	19—20
8—10	25—26	12—16	19—21	30—35	60—65	77—79
0,50	0,50	0,50	0,75	0,5—1,0	1—2	2,5
0,50	max 3,0	0,50	1,00	1—2	1,5—2	0,5
0,10	„ 0,2	max 0,15	max 0,15	0,15	0,1—0,5	max 0,25
7,83	7,75	7,85	7,87	7,95	8,1	8,3
0,78	1,02	0,78	0,9—1,0	1,06	1,12	1,08
0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,113	0,115
16—17 · 10 ⁻⁶	15,9 · 10 ⁻⁶	15—16 · 10 ⁻⁶	15,9 · 10 ⁻⁶	16 · 10 ⁻⁶	16,2—17,0 · 10 ⁻⁶	15 · 10 ⁻⁶
0,04	0,03—0,04	0,03—0,04	0,03—0,04	0,03—0,04	0,03	0,03
1425	~ 1430	1410	1430	1420	1420	1420
1400	~ 1400	1400	1400	1400	1380	1390
austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.	austenitisch unmagnet.
56—63	63—77	63—77	56—77	60—55	60—80	70—75
28	32—35	28—42	25—45	28—35	45—60	42—50
60	35—30	50—35	60—45	30—40	28—25	30—25
70	45—35	60—45	55—40	50—40	50—45	55—45
135—165	160—185	150—185	130—190	150	170—200	185
850—900	1050—1100	1000	1050—1100	1050—1100	1000—1100	1150
Behälter und Apparate für Speisewaren, Milch, Chem. Fabrik, Ver- kleid. für Auto- und Baugewerbe	Blei- und Salzbäder, Pyrom.Rohre Rekuperator. Glasbläser- pfeifen	Verwend., wo gute Korros.- Beständigk. neben guter Hitzebest. erwünscht ist	Ofenteile, Retorten, Einsatz- härtetöpfe, Crackanl. für Erdöl, Trans- portbänder von Öfen	Ofenteile, Ventile und Feuerungen, Einsatz- härtetöpfe, Heizleiter für Elektro- wärme	Heizleiter für Elektro- wärme, Bau- teile für elektr.Öfen, Muffeln	Heizleiter für Elektro- wärme
Allegheny Metal [A] Enduro KA2 [D] Rezistal KA2 [E] Stainless No 4 [C] Sterling- Nirosta [H] Defistain [N]		Cimet [S]	Ascoloy 44 [A] Rezistal No 7 [E] Rezistal No 4 [E]	X-ite [J] (Guß) Misco [K] Fahrrite- No 1 [M] Chromax [G] Alloy- No 502 [G] Calite A [F] Chromel D [Q]	Nichrome I [G] Calite N [F] Q-Alloy [J] Thermalloy- B [R] Thophet C [T] Calido [G] Chromel C [Q]	Nichrome IV [G] Nichrome V [G] Chromel A [Q] Karma [G] Thophet A [T]

D Republic Steel Corp.; E Crucible Steel; F Calorizing Co.; G Driver Harris Co.;
Steel Cast. Co.; L Midvale Co.; M Ohio Steel Casting Foundry Co.; N Rustless
Q Hoskins Manufact. Co.; R Electro Alloys Co.; S Americ. Rolling Milling Co.;
Wire.

Zerreißfestigkeit kg/mm ²	46	55	60	65	70	80—85	80—85
Streckgrenze kg/mm ²	28	30	34	41	~ 50	~ 50	~ 50
Dehnung % (Meßlänge 50 mm)	20	15	15	14	18	14	12—15
Kont k on %	75	55	60	60	60	60	50—60
Brinellhärte	140—150	160—170	200—220	220—250	230—250	~ 240	240
Oxydationsbestndig an Luft bis °C	800	900	900—1000	1200	1250—1300	1150—1300	~ 1330
Verwendungszwecke	Wie vorstehende Gruppen, dazu Pyrometerschutzrohre, Heizleiter für Elektro- wrmegegerte						
Handelsnamen und Hersteller	Sichromal 8 [M]	Sichromal 9 [M]	Megapyr III [C] Sichromal 10 [M] CRA [J]	Megapyr II [C] Sichromal 12 [M] Ultrasi [P] CR 20 [J]	Cekas extra [D] CAF [J] P 388 [E] Permatherm [O]	Kanthal A [L] Kanthal D [L] Neochrom [Z]	Megapyr I [C] CAF-Extra [J] Cekas Spezial [D] P 421 [E]

A Basse & Selve (VDM), Altena; B Hagener Feinstahl, Hagen; C Heraeus Vacuumschmelze AG., Hanau; D Kubbier & Sohn, Dabberbrck; E F. Krupp A.G., Essen; F Mansfeld, Hettstedt/Harz; G Schmiewindt, Elektrometall Pose & Marre, Düsseldorf, Erkrath; H Stahlwerkfabrik C. Poupier jun., Hagen-Kbel; J Rheinmetall, Düsseldorf; K Schmle, Menden; L Söding & Halbach, Hagen; M Deutsche Röhrenwerke, Düsseldorf; N Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld; O Siebert, Hanau; P Ultrasi, Düren; R Poldihtte, Kladrno.

Namenverzeichnis.

- | | | |
|--|---|--|
| <p>Aborn, R. H. 87, 90.
 Albers-Schönberg, E. 179, 180.
 Andersen, A. G. H. 100.
 Andrews, W. 127.
 Arnold, F. 147.
 Asaki, I. 68.
 Austin, C. R. 90.
 Avery, J. W. 27, 51, 61, 85.</p> <p>Bablik, H. 185.
 Bachmann, O. 147.
 Backhaus, K. 184.
 Baerlecken, E. 127.
 Baeyertz, H. 25.
 Bain, E. C. 76, 87, 90, 93.
 Ballet, K. 40.
 Bandel, G. 139, 144.
 Bardell, P. R. 58.
 Bash, F. E. 51, 59, 61, 66, 230
 Bauer, O. 3, 79.
 Baukloh, W. 127.
 Bedworth, R. E. 3.
 Benedicks, C. 8.
 Bergius 125.
 Beuken, C. L. 61.
 Bichowsky, M. 180.
 Bischoff, K. 24.
 Bochow, K. 42.
 Bollenrath, F. 124.
 Borén, B. 100.
 Bornefeld, F. 45.
 Bosch, C. 125.
 Bredemeyer, H. 3.
 Brook, G. B. 237.
 Bucknall, E. H. 90.
 Büttinghaus, A. 93.
 Bungardt, W. 124.
 Burgess, G. 230.</p> <p>Chatelier Le, H. 230.
 Chevenard, P. 230.
 Clauberg, A. 221.
 Claude, Casale 125.
 Corfield, J. D. 217.</p> | <p>Cornelius, H. 124.
 Crawford, A. C. 135, 190.</p> <p>Dahl, A. J. 230.
 — O. 103.
 Daniels, E. J. 185.
 Dean, W. A. 87.
 Debenham, W. R. 228.
 Devine, J. M. 160.
 Diegel, C. 185.
 Dingmann, Th. 8.
 Dittrich, E. 153, 159.
 Dünwald, H. 9.
 Dunn, S. 3, 5, 49, 66, 102, 147.
 Edmunds, G. 16.
 Ergang, R. 88.
 Evans, U. R. 2.</p> <p>Fedotjev, P. P. 6.
 Feitknecht, W. 3, 13.
 Fischbeck, K. 4, 6, 12, 14.
 Fischer, W. 56, 214.
 Fonda, G. R. 15.
 Foote, F. 8.
 Fritz, J. 45.
 Fröhlich, K. W. 103.
 Frommer, L. 1.
 Fry, A. 24, 31, 127, 139, 141, 158.</p> <p>Garre, B. 168.
 Gatward, W. H. 230.
 Goedecke, W. 230, 233.
 Gowens, G. J. 230.
 Griffiths, W. E. 87.
 Grimwood, E. J. 105, 240.
 Grossmann, M. A. 87, 93.
 Gruber, H. 149, 151.
 Grubitsch, H. 185.
 Grünewald, K. 9, 10.
 Grunert, A. 17, 139, 200, 202, 208, 209.
 Guthmann, H. 127.</p> | <p>Hägg, G. 9.
 Halm, G. 162.
 Hamasumi 81.
 Handreck, H. 179.
 Hansen, H. 18, 74, 81, 93.
 Harsch, J. W. 51, 59, 61, 66.
 Hase, R. 230, 237.
 Hatfield, W. H. 122, 124.
 Haussmann, A. 95.
 Haydon, F. G. 228.
 Heiligenstaedt, W. 36.
 Heindlhofer, K. 11.
 Heine, C. 184.
 Heinzl, A. 96.
 Helberger, H. 46.
 Hengler, E. 8.
 Hessenbruch, W. 17, 53, 58, 60, 61, 66, 84, 105, 125, 137, 139, 200, 202, 204, 208, 209, 210.
 Hild, K. 61.
 Hofmann, F. 202.
 Honda, K. 42.
 Horioka, M. 42, 68, 85.
 Horst, E. 125, 137, 139.
 Hoskins, W. 114, 116.
 Houdremont, E. 77, 79, 139, 219, 221.
 Hoyt, S. L. 53, 200.</p> <p>Imhoff, W. G. 185.
 Inglis, N. P. 127.
 Ipavic, H. 110, 149.
 Irmann, R. 186.</p> <p>Jabbusch, G. 155.
 Jellinghaus, W. 74, 87.
 Jenkins, C. H. M. 90.
 Jette, E. R. 8, 81, 100.
 Jolivet, H. 36, 49, 95.
 Jominy, W. E. 12, 121.
 Jordis 6.
 Jost, W. 7, 9.</p> |
|--|---|--|

- Keil, A. 15.
 Kirchrath 182.
 Kiwit, K. 27, 33.
 Klein, G. 46.
 Klingström, A. L. 9.
 Kloumann, H. 161.
 Koch, E. 8.
 — L. 147.
 Koffler, H. 230, 233.
 Köster, W. 1, 3, 13, 147.
 Krainer, H. 162.
 Krivobok, V. N. 88, 93.
 Kröhnke, O. 3, 79.
 Küttner, C. 93.

 Landt, W. 14, 199.
 Langmuir, I. 16.
 Larsen, B. M. 11.
 Legat, H. 93.
 Lent, H. 230, 233.
 Löfquist 8.

 Marsh, A. L. 200.
 Martin, E. 8.
 Masing, G. 3, 79, 103, 147.
 Masukowitz, H. 164.
 Matsubara 119.
 Matsunaga, Y. 81, 82.
 Maxwell, H. L. 127, 132.
 Mehl, R. F. 14, 16.
 Mellor, G. A. 90.
 Merica, P. D. 147, 222.
 Mertens, F. 67.
 Michaeloff-Michejeff, P. B.
 2, 21.
 Morgan, E. 225.
 Müller, F. 125.
 — R. 162.
 Murphy, A. M. C. 58, 119,
 121.
 — D. W. 12.

 Naumann, F. K. 127, 130,
 150, 157.
 Nehl, F. 135.
 Nishigori 81.
 Norbury A. L. 225.
 Nordström, G. 200.

 Oertel, W. 199.

 Petersen, H. 163, 198.
 Petrenko, T. N. 6.
 Pfeil, L. B. 6, 8, 10, 21, 34.
 Pilling, N. B. 3.
 Piwowsky, E. 225, 226.
 Polanyi, M. 1.
 Portevin, E. M. 36, 49, 95.
 Prétet, E. 36, 49, 95.
 Price, L. E. 7, 104.
 Püngel, W. 185.

 Rabald 147.
 Reusch, H. J. 28.
 Rhodes, F. H. 127.
 Rickett, R. L. 35, 77, 150.
 Roesch, K. 221.
 Roeser, W. F. 230, 236.
 Rohn, W. 46, 53, 58, 60,
 61, 66, 84, 147, 163,
 193, 210, 230.
 Rosenhaupt 6.
 Ruf, K. 200.
 Rumler 167, 209.
 Ruthardt, K. 2.

 Saffy, J. F. 136.
 Saito, M. 42.
 Salzer, F. 12, 14.
 Schafmeister, P. 88.
 Scheil, E. 5, 17, 27, 28, 33,
 185, 202.
 — M. A. 53, 200.
 Schenck, H. 8.
 — R. 8.
 Schichtel, K. 17, 125, 138,
 139, 191, 200, 202, 208,
 209.
 Schiffler, H. J. 127, 156.
 Schmidt, H. 61.
 — M. 93.
 Schmitz, F. 124.
 Schoene, E. 58, 64.
 Schottky, H. 77, 79, 191.
 — W. 8.
 Schrader, H. 19.
 Schulz, E. H. 28, 202.
 Schulze, A. 202.
 Schusterius, H. C. 179.
 Seith, W. 15.
 Simcox, H. G. 237.
 Sissener, J. 220.

 Smekal, A. 8.
 Smidt, L. 160.
 Smith, R. D. 166.
 Smithells, C. J. 27, 51, 58,
 61, 85, 105, 124, 240.
 Stenkhoff, R. 185.
 Stoerk, C. 184.
 Stolle, R. 191.
 Sucksdorff J. 9.
 de Sveshnikoff, W. W. 127.

 Tammann, G. 1, 3, 13, 40,
 42, 76.
 Tasaki, M. 87.
 Thews, E. R. 187.
 Thiess, E. 175.
 Thomas, G. J. 17, 104.
 Thompson, J. G. 127.
 Thyssen, M. H. 224.
 Tofaute, W. 93.

 Utida, Y. 42.

 Vanick, J. S. 127, 222.
 Vogel, R. 8.

 Wagner, C. 3, 8, 9, 10, 17.
 Walker, A. 15.
 Waltenberg, R. 147.
 Wartenberg, H. v. 28.
 Wasmuth, R. 220, 221.
 Wensel, H. T. 230.
 Wever, F. 74, 87, 96.
 Wilhelm, C. J. 160.
 Williams, S. V. 27, 51, 61,
 85, 105, 240.
 Wilkins, F. J. 3.
 Wilson, E. 237.
 — R. L. 159.
 Winterhager, N. 120, 146.
 Wood, W. P. 12, 35, 77,
 121, 150.
 Woodson, J. C. 185, 186.
 Worthington, R. 135, 190.
 Wright, E. C. 159.

 Young, A. H. 15.

 Ziegler, F. K. 161.
 — M. A. 94.
 Zwikker, C. 16.

Sachverzeichnis.

- Abrecken des Zunders 48.
Absprühen des Zunders 48.
Alferon 223.
Alkalielemente 107.
Aluminium, Angriff von — 186, 187.
—, Diffusion von — 38, 96.
—, Einfluß von — auf Gußeisen 224.
—, — von — auf Oxydationsbeständigkeit 79, 85, 95, 98.
—, — von — auf Schwefelbeständigkeit 150.
—, Spritzer von — auf Heizleitern 190.
—, Verarmung von — 38, 96.
— -Chrom-Eisen-Legierungen 96, 200.
— -Eisen-Legierungen 93.
Aluminiumnitride 139.
Aluminiumoxyd, Oxydgemische von — 30.
Aluminiumüberzüge 133.
Alsicrom 200.
Amberglimmer 168.
Ammoniaksynthese 125.
Anlauffarben 40.
Anlaufgeschwindigkeit 13, 40, 42.
Anlaufkonstante 9.
Anlaufschichten 3, 9, 10, 40.
Anlaufvorgang 10, 15.
Anwendung zunderfester Legierungen 192
Asbest 170.
Atmosphäre, Wechsel von reduzierender und oxydierender — 122.
Atomgewicht des Metalls 4.
Atomprocente 110.
Atomradius 117.
Atomvolumen 117.
Ausblühungen 38.
Austauschdiffusion 7.
Auswahl von Heizleiter-Legierungen 210.

Barium 107.
Beimengungen, Einfluß kleiner — auf Zunderbeständigkeit 105.
Beryllium, Einfluß von — auf Zunderbeständigkeit 105.
Beständigkeitsgrenzen gegen Wasserstoff 127.

Bestimmung der Anlaufschichten 40.
— der Gewichtsabnahme 45.
— der Gewichtszunahme 42.
— der Hitzebeständigkeit 50, 65.
— der Zunderbeständigkeit 38.
Bildungswärme des Oxyds 17, 18.
Blei, Angriff von — 189.
Bleioxyd, Angriff von — auf Cr-Ni 165.
Bor, Einfluß auf Oxydationsbeständigkeit 33.
Bronze 102.

Cekas 200.
Cer-Mischmetall 109.
Ceriumoxyd, Oxydgemische von — 33.
Chlor, Angriff von — auf Kupfer 2.
—, — von auf — hitzebeständige Legierungen 146, 160.
Chrom, Einfluß von — auf die Festigkeitseigenschaften 203.
—, — von auf die Oxydation 22, 77, 84.
—, — von — auf die Schwefelbeständigkeit 149, 158.
—, — von — auf die Wasserstoffbeständigkeit 129.
—, Zunderbeständigkeit von — 82.
Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen 96, 200.
— -Eisen-Legierungen 74, 198, 218.
— -Nickel 5.
— — -Legierungen 79, 193.
Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen 87, 195, 197, 216.
Cr-Ni-Legierungen, Beständigkeit von — gegen Wasserstoff 133.
Chromnitride 137.
Chrom-Silizium-Eisen-Legierungen 100.

Dampfbrüchigkeit 136.
Deckschichtenbildung 1, 2, 4, 17, 34, 35.
Dichte des Oxyds 4.
Dichte des Metalls 4.
Diffusion 2, 6, 15, 38.
Diffusionsgeschwindigkeit 11, 15.
Diffusion, Korngrenzen- — 16.

- Diffusion der Reaktionsprodukte 124, 127.
 Dissoziationsdruck 1, 10.
 Druck, Einfluß von — und Temperatur auf Schwefelwasserstoffangriff 154.
 Durchschlagspannung 179.
 Eigenschaften, mechanische — gegoßener Legierungen 220.
 — — von Heizleiterlegierungen 194, 196.
 Einbettmassen 182.
 Einbrennen von Glasuren 164.
 Eindringtiefe des Oxyds 20, 24.
 Einlagerungsdiffusion 7.
 Einlagerungsmischkristall 7.
 Einschlüsse, heterogene — 25.
 Eisen-Aluminium-Legierungen 93.
 — — -Chrom-Legierungen 74, 198.
 — — -Aluminium-Legierungen 96, 200.
 — — -Nickel-Legierungen 87, 195, 197.
 — — -Silizium-Legierungen 100.
 Eisenoxydul 8.
 Eisensauerstoff 11.
 Eisen-Silizium-Legierungen 99.
 Elektrochemische Theorie der Metallkorrosion 10.
 Elektrolyt-Chrom 106.
 Elektronenleitung 13.
 Elektronenneutralität 8.
 Elektrowärmegeräte 69.
 Elektrowärmemassen 176.
 Emailen. Angriff von — 163.
 Emailieröfen 163.
 Emailieröfen 215.
 Emissionsvermögen der Oxyde 61.
 Entfestigungskurven von Cr-Al-Fe-Legierungen 204.
 Entkohlung, Einfluß einer Kaltverformung auf — 128.
 — durch Wasserstoff 126.
 Erdalkalielemente 107.
 Erdölraffinerien, Legierungen für — 159.
 Ersatzschaubild 10.
 Eutektikum, Oxyd- 18, 167.
 Exponentialgesetz 3, 41, 102.
 Farben dünner Blättchen 40.
 Fehlordnung 8.
 Feldspat 175.
 Feuchtigkeit, Einfluß von — bei Schwefelangriff 155.
 Feuerfeste Steine, Reaktion mit — 113.
 — —, Eigenschaften von — 174.
 Flüchtigkeit des Oxyds 1, 5.
 Fluoride, Einwirkung von — 162.
 Formänderung von Cr-Al-Fe-Legierungen 208.
 Fremddiffusion 6.
 Gase, schwefelhaltige — 147.
 Gasmenge, Zur Oxydation benötigte — 49, 95.
 Gefügegleichgewicht 88.
 Generatorgas 121.
 Gesamtstrahlung 61.
 Gesetz, exponentielles — 3.
 —, parabolisches — 3.
 Gewichtsabnahme 45.
 Gewichtszunahme 42.
 Gips in Einbettmassen 183.
 Gitteraufbau des Oxyds 8.
 Glas, Angriff von — 163.
 Glasuren, Angriff von — 163.
 Glasurbrennofen 165.
 Gleichgewicht 12.
 — mit CO und CO₂ 119.
 — mit H₂ und H₂O 134.
 Glimmer 168.
 Glühtemperatur von Cr-Al-Fe-Legierungen 204.
 Grenzflächen 10.
 Gußeisen 222.
 Gußlegierungen 215.
 Haften des Zunders 35.
 Halogene, Angriff von — 146.
 Heizleiterlegierungen 192.
 — Auswahl von — 210.
 Heizleiterträger 174.
 — Prüfung von — 180.
 Heizstäbe 183.
 Herstellungsverfahren, Einfluß des — 240.
 Heterogene Einschlüsse 25.
 Hitzebeständiges Gußeisen 222.
 Hitzebeständige Legierungen 192.
 — — in der Glasindustrie 166.
 Hitzebeständigkeit, Bestimmung der — 50.
 Hochdruckdampf, Angriff durch — 136.
 Hochfrequenzöfen 240.
 Hoskinsche Regel 114.
 Interkristalliner Bruch 233.
 Ionenleitung 13.
 Ionenradius 9, 104.

- Ionenwanderung 8.
 Iridiumdioxid 2.
 Isolationsprüfung 184.
- Kaliumjodid** 2.
 Kaltbearbeitung, Einfluß von — auf Diffusion 15, 128.
 Kaltverfestigung von Heizleiterlegierungen 203.
 Kalzium 107.
 Kalziumoxyd, Oxydgemische von — 32.
 Kanthal 200.
 Karbidbildner, Einfluß auf Beständigkeit gegen Wasserstoff 129.
 Karbide 219.
 —, Einfluß von — auf Oxydation 121.
 —, — von — auf Schwefelangriff 154.
 Karbunkel 38.
 Kennziffer 56.
 Keramische Baustoffe, Angriff von — 171.
 Kerbzähigkeit vor und nach Hydrierung 134.
 Kieselgur 170.
 Klemmenspannung 10.
 Kobalt, Einfluß des — auf Oxydation 20.
 Kohlehydrierung 125.
 Kohlensäure, Gleichgewicht mit — 119.
 —, Oxydation durch — 14, 119.
 Kohlenstoff, Einfluß von — auf Oxydation 20, 84, 118, 121.
 Kohlenstoffgehalt, Einfluß von — auf Brinellhärte 221.
 Kohlenstoffgehalt, Einfluß von — auf Stabilität des Austenits 76.
 Konstantanlegierung für Thermoelemente 236.
 Konzentrationsausgleich 6, 7.
 Korngrenzen, Oxyd auf den — 16, 106, 108.
 — Einfluß von — auf Diffusion 16.
 Korngrenzendiffusion 16.
 Korngröße, Einfluß von — auf Diffusion 16.
 — von Zahnstiften 239.
 Kornwachstum 205.
 Kupferabscheidungen 21.
 Kupfer, Angriff von — und Kupferlegierungen 187.
 —, Einfluß auf Oxydation 21.
 Kupferlegierungen, hitzebeständige — 102.
 Kupferoxydul 9.
- Kriechfestigkeit 195.
 Kristalle auf Heizleiterwendeln. 37
- Lebensdauer**kennziffer 56, 64.
 Lebensdauerprüfung 56.
 — von Elektrowärmegegeräten 69.
 Legierungselemente, Einfluß verschiedener — 74.
 Lichtbögen 182.
 Lochfraß durch Asbest 170.
 — durch Glimmer 169.
 Lockerstellen 8, 15, 116.
 Löslichkeit des Oxyds 18.
 Lotbrüchigkeit 191.
- Magnesium** 107.
 Magnesiumoxyd, Oxydgemische von — 31.
 Magnetische Trennung der Oxyde 26.
 Mangan, Einfluß von — auf Oxyd 20, 84, 116.
 Megapyr 200.
 Messing 102.
 Metalle, Angriff geschmolzener — 184.
 Metallionen 6.
 Mischkristall, Einlagerungs- — 7.
 —, Substitutions- — 6.
 Molekulargewicht des Oxyds 4.
 Molekularvolumen 117.
 Molybdän, Einfluß von — auf Oxydation 23, 85.
 —, — von — auf Kriechfestigkeit 160.
 —, — von — auf Wasserstoffbeständigkeit 130.
 — in Stählen für Spaltanlagen 159.
- Nickel**, Angriff von — durch Hochdruckdampf 136.
 —, Einfluß von — auf Oxydation 19, 21.
 — -Mangan als Zündkerzenelektrode 229.
 —, Zunderbeständigkeit von — 81.
 Nerosil 223.
 Nerosilal 223.
 Nimol 223.
 Niresist 222.
 Nitrideinschlüsse 137.
 Normverfahren der Zunderprüfung 56.
- Oberflächenbelastung** 210.
 Oberflächendiffusion 16.
 Oberflächenfehler 5.
 Orientierung der Oxydkristalle 17.

- Osmium Tetroxyd 2.
 Oxydation von Eisen 5, 6, 14.
 Oxydationsgeschwindigkeit 13, 36, 103.
 Oxydation bei Raumtemperatur 2, 3.
 Oxyde, Eigenschaften reiner — 176.
 —, der Schwermetalle 167.
 Oxydeinschlüsse 25.
 Oxydhäute 17, 34.
 — Entfernung von — 45.
 Oxydkristalle 37.
 Oxydnebel 181.
 Oxydphasen 12.
 Oxydschichten, kristallisierte — 34.
- Palladiumoxyd 1.**
 Periodisches System 115.
 Permatherm 200.
 Phasengrenze 5, 13.
 Photozelle 53.
 Probedrahtdurchmesser 58.
 Prüfverordnung 56, 65.
 Prüfkörper 56, 59.
 Prüftemperatur 56, 60.
- Quecksilber, Angriff von — 190.**
- Reaktion mit Gasen 118.
 Reaktionsgefäß 129.
 Reaktion mit festen Stoffen 168.
 — mit feuerfesten Steinen 113.
 Reaktionsprodukte, Diffusion der —
 124, 127.
 Rhodiumoxyd 1.
 Röntgenprüfung des Oxyds 27.
 Rohrheizkörper 184.
 Rotbruch der Metalle 191.
 Rußabscheidung 172.
 Rutheniumtetroxyd 2.
- Salzbäder, Einwirkung von — 146, 160.
 —, Lösungsvermögen für Metalloxyde
 160.
 Salzbadtiegel 161.
 Salze, Angriff geschmolzener — 160.
 Salzsäure, Angriff von — 147.
 Salzwasserprobe 69.
 Sauerstoff 69.
 — in Eisen 18.
 Sauerstoffmangel 10.
 Sauerstoffpartialdruck 9.
 Sauerstoffüberschuß 8.
 Säuredämpfe, Angriff von — 146.
 Schaltzeit 56, 57, 59.
 —, Einfluß der — 55.
- Schamotte, elektrischer Widerstand von
 — 173.
 — Schlacken, Angriff von — 163.
 Schmelzpunkte der Elemente 29.
 — der Legierungen 90.
 — der Oxyde 28, 29, 117.
 — der Oxydgemische 30.
 — niedrig schmelzender Metalle in Le-
 gierungen 185.
 — der Sulfide 148.
 Schnelloxydationsprobe in Sauerstoff 69.
 Schutzschicht 4.
 Schwefel 27.
 —, Angriff von — auf zunderfeste Le-
 gierungen 147.
 Schwefelbeständige Legierungen 153,
 155, 156.
 Schwefelbeständigkeit von Kobalt 151.
 — von Nickel 151.
 — von Stahl 150.
 Schwefelhaltige Gase, Angriff von —
 147.
 Schwefelpocken 148.
 Schwefelsäure, Angriff von — 155.
 Schwefelwasserstoff, Angriff von — 150.
 Schwefliche Säure, Oxydation durch —
 14.
 Schweißen von Cr-Al-Fe-Legierungen 207.
 Selbstdiffusion 6.
 Sieromal 200.
 Silberoxyd 1.
 Silikate, Angriff von — 163.
 Silizium, Einfluß von — auf Schwefel-
 beständigkeit 152.
 —, — von — auf Zunder und Gefüge
 223.
 —, — von — auf Zunderbeständigkeit
 79, 85, 98, 105.
 — -Chrom-Eisen-Legierungen 100.
 — Eisen-Legierungen 99.
 Spaltanlagen, Legierungen für — 159.
 Spröde Verbindungen im System F-Cr
 74, 88, 98.
 Sprödigkeit der Ausscheidung 205.
 Stickoxyd, Oxydation durch — 15.
 Stickstoff, Angriff von — 136.
 — -Austenit 139, 144.
 — -Perlit, 137, 144.
 Strömungsgeschwindigkeit 12.
 Strontium 107.
 Störstellen 13.
 Substitutions-Mischkristalle 6, 8.
 Sulfide, Schmelzpunkt der — 148.
 Sulfidzunder 34.

- Tantal, Einfluß von — auf Zunderbeständigkeit 110.
 Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes 193, 199, 200, 202.
 Temperaturmessung 61, 69, 230, 237.
 Temperatur und Oberflächenbelastung 212.
 Temperaturregelung mittels Photozelle 53.
 Thermichrom 106.
 Thermoelemente 105, 230.
 —, hitzebeständige Legierungen für — 230.
 Thermokräfte 231.
 Thermowaage 9, 43.
 Thorium 110.
 Titan, Einfluß des — auf Oxydation 23.
 —, — des — auf Wasserstoffbeständigkeit 130.
 Tombak 102.
 Trennung, s. magnetische Trennung.

 Überführungszahlen 9, 10.
 Übertemperaturen 213.
 Umwandlungen, allotrope — 13, 14.
 Umwandlungspunkt, Einfluß des Umwandlungspunktes auf Oxydation 15.

 Vakuumschmelzen 241.
 Vanadin, Einfluß von — auf Oxydation 23.
 —, — von — auf Wasserstoffbeständigkeit 130.
 Verarmung an Aluminium 38, 96, 144.
 — an Chrom 76, 137, 144.
 Verbindung, Spröde — im System Fe-Cr 98.
 Verbrennungserscheinung 19.
 Verbrennungsgase 118, 124.
 Verletzung der Oxydhaut 38.
 Verschlackung durch Salz 147.
 Verschmiermassen 182.
 Versprödung von Heizleiterlegierungen 198.
 Verwerfen von Cr-Al-Fe-Legierungen 209.

 Verzunderung 14.
 Verzunderungsproben 45, 51, 56.
 — Art des Einbaues 55.

 Wachsen von Cr-Al-Fe-Legierungen 209.
 Wanderung der Ionen 8, 10.
 Wandplatten-Brennofen 164.
 Wärmeausdehnungsbeiwert des Oxyds 35.
 Wärmedurchschlag 179.
 Wärmestau 178.
 Warmfestigkeit 217.
 Warmzerreißprobe 69.
 Wasserdampf, Angriff durch — 120, 123, 134.
 —, Überhitzer — 135.
 Wassergas 121.
 Wasserglas 170.
 Wasserstoff, Angriff des — 124.
 —, feuchter — 135.
 —, als Schutzgas 125.
 Wickeldorndurchmesser 167, 208.
 Widerstandsänderung 36, 51, 65, 86.
 Widerstand, elektrischer — von Heizleiterlegierungen 193, 195, 199, 200.
 Windungsabstand 59.
 Wolfram 5.
 —, Einfluß von — auf Oxydation 23, 24, 85, 123.
 —, — von — auf Wasserstoffbeständigkeit 130.
 Wüstite 8.

 Zahnstifte aus Unedelmetallen 237.
 Zersetzungsdruck 1, 13, 22.
 Zerstörungszeit drahtförmiger Proben 51.
 Zink, Angriff von — 185, 187.
 Zinn, Angriff von — 190.
 Zunderfeste Legierungen, Anwendung von — 192.
 Zunderisothermen 5.
 Zündkerzenelektroden 226.
 Zusatzelemente 25, 115.
 —, Verteilung der — 26.
 Zustandsbilder 10.

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Professor Dr. **W. Köster**, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung und des Instituts für angewandte Metallkunde an der Technischen Hochschule Stuttgart.

1. Band: **Technologie der Zinklegierungen**. Von Dr.-Ing. **Arthur Burkhardt**. Mit 413 Abbildungen. IX, 256 Seiten. 1937.

RM 30.—, gebunden RM 31.50

3. Band: **Diffusion in Metallen**. (Platzwechselreaktionen.) Von Professor Dr. **Wolfgang Seith**. Mit 127 Abbildungen. IV, 151 Seiten. 1939.

RM 18.—, gebunden RM 19.50

2. Band, Zweiter Teil: **Warmfeste Legierungen**. Von E. Both und W. Hessenbruch. In Vorbereitung

4. Band: **Kupfer im technischen Eisen**. Von Dr.-Ing. habil. Heinrich Cornelius. Mit etwa 165 Abbildungen. Etwa 240 Seiten.

Erscheint im Frühjahr 1940

Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Von Dr. phil. habil. **M. Hansen**, Düren/Rhld. Mit 456 Textabbildungen. XV, 1100 Seiten. 1936. Gebunden RM 87.—

Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen. Von Direktor Professor Dr.-Ing. e. h. **O. Bauer** und Dr. phil. **M. Hansen**. (Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten, Sonderheft IV.) Mit 172 Abbildungen. IV, 150 Seiten. 1927. RM 16 20, gebunden RM 18.—

Die ferromagnetischen Legierungen und ihre gewerbliche Verwendung. Von Dipl.-Ing. **W. S. Messkin**. Umgearbeitet und erweitert von Regierungsrat Dr. phil. **A. Kussmann**. Mit 292 Textabbildungen. VIII, 418 Seiten. 1932. Gebunden RM 44.50

Metallographie der technischen Kupferlegierungen. Von Dipl.-Ing. **Alfred Schimmel**. Mit 199 Abbildungen im Text, einer mehrfarbigen Tafel und 5 Diagramm-Tafeln. VI, 134 Seiten und 4 Seiten Anhang. 1930. RM 17.10, gebunden RM 18.45

Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Von Dr.-Ing. **V. Fuß**. Mit 203 Textabbildungen und 4 Tafeln. VIII, 219 Seiten. 1934. RM 21.—, gebunden RM 22.50

Magnesium und seine Legierungen. Bearbeitet von H. Altwicker, A. Bauer, A. Beck, H. Bohner, W. Buchmann, R. Fiedler, G. Gossrau, O. Keinert, P. Menzen, W. Moschel, E. Nachtigall, E. J. de Ridder, W. Schultze, H. Seliger, G. Siebel, P. Spitaler, R. Suchy, H. Vosskühler, W. H. O. Ziegler. Herausgegeben von Direktor Dr.-Ing. E. h. **Adolf Beck**, Bitterfeld. Mit 524 Abbildungen. XVI, 520 Seiten. 1939. RM 54.—, gebunden RM 56 70

Handbuch der Werkstoffprüfung. In vier Bänden. Herausgegeben unter besonderer Mitwirkung der Staatlichen Materialprüfungsanstalten Deutschlands, der zuständigen Forschungsanstalten der Hochschulen, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und der Industrie sowie der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt Zürich, von **Erich Siebel**, Stuttgart.

Erster Band: **Allgemeine Grundlagen. Prüf- und Meßeinrichtungen.** Herausgegeben von Professor Dr.-Ing. **E. Siebel**-Stuttgart.

Erscheint im Februar 1940

Zweiter Band: **Die Prüfung der metallischen Werkstoffe.** Herausgegeben von Professor Dr.-Ing. **E. Siebel**-Stuttgart. Mit 880 Textabbildungen. XVI, 744 Seiten. 1939. RM 66.—, gebunden RM 69.—

Dritter Band: **Die Prüfung nichtmetallischer Baustoffe.** Herausgegeben von Professor **O. Graf**-Stuttgart. Erscheint im Frühjahr 1940

Vierter Band: **Organische Werkstoffe.** In Vorbereitung

Reine Metalle. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung. Bearbeitet von zahlreichen Fachgenossen. Herausgegeben von Direktor Professor Dr. **A. E. van Arkel**, Leiden. Mit 67 Abbildungen. VII, 574 Seiten. 1939. RM 48.—, gebunden RM 49.80

C. J. Smithells, Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen. Ihr Einfluß auf Gefüge und Eigenschaften. Erweiterte deutsche Bearbeitung von Dr.-Ing. **W. Hessenbruch**, Heraeus Vakuumschmelze A.-G., Hanau/M. Mit 248 Textabbildungen. VII, 246 Seiten. 1931. Gebunden RM 29.—

Texturen metallischer Werkstoffe. Von Dr. phil. habil. **G. Wassermann**. Mit 184 Abbildungen im Text. VI, 194 Seiten. 1939. RM 18.—, gebunden RM 19.80

Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Von **U. R. Evans**, Cambridge. Ins Deutsche übertragen und mit einigen Ergänzungen versehen von Dr. E. Pietsch, Berlin. Mit 94 Abbildungen im Text. XXXIII, 742 Seiten. 1939. RM 54.—, gebunden RM 56.70

Korrosion an Eisen und Nichteisenmetallen. Betriebserfahrungen in elektrischen Kraftwerken und auf Schiffen. Von **August Siegel** VDI, Oberingenieur i. R. der AEG-Turbinenfabrik Berlin. Mit 112 Abbildungen auf 22 Tafeln. V, 86 Seiten. 1938. RM 19.50, gebunden RM 21.60

Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe geordnet nach angreifenden Stoffen. Von Dr.-Ing. **Franz Ritter** VDI. V, 193 Seiten. 1937. (Verlag von Julius Springer-Wien.) Gebunden RM 19.80
