

b) Silikate. Das vorher graue Granulat des Kalziumsilikats wird durch das Mangan schneeweiß und glasiger; sonst keine Unterschiede.

c) Kalzium-Aluminium-Silikate. Bei den Granulaten tritt außer deutlicher Gelbfärbung eines Teils der Körner kein Unterschied auf. Bei den Stückschlacken zeigt der Melilith einige seltene Manganbäumchen; sonst ist kein Unterschied wahrzunehmen. Das $3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ zerrieselt mit Mangan, während es ohne Mangan zum großen Teil beständig blieb.

In allen Granulaten bleibt also das Mangan aufgenommen ohne Ausscheidung, aber unter Gelbfärbung, wie das auch in der Hochofenschlacke der Fall ist. Bei den Stückschlacken findet in einem Teil der Aluminate und im Melilith eine teilweise Ausscheidung des Mangans statt. (Auch die Hervorhebung der Streifung im $3 \text{ CaO } 2 \text{ SiO}_2$ ist offenbar eine sehr geringe Ausscheidung.) Die Ausscheidung ist aber schwächer als bei Hochofenschlacke. Die erhöhte Ausscheidung in Hochofenschlacken rührt vermutlich daher, daß in deren Mutterlaugen erheblich mehr Oxyde gelöst sind, die das Manganoxyd oder Sulfid aussalzen.

Vergleich der Festigkeiten.

a) Aluminate. Die Granulate werden durch das Mangan nicht geschädigt. Sie zeigen mit und ohne Mangan gleich gute energische Anfangserhärtungen. Festigkeitszahlen wurden nicht ermittelt. Die Stückschlacken dagegen sanden stark ab, nur die Kerne erhärten gut. Das $3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3$ zertreibt mit und ohne Mangan.

b) Silikate. Alle Silikate wurden mit 25 % Portlandzement vermahlen, da sie nur latent hydraulische Eigenschaften haben. Alle Granulate büßen an hydraulischem Erhärtungsvermögen erheblich ein. Auch die Stückschlacken verlieren den letzten Rest ihrer geringen Hydraulizität.

c) Kalzium-Aluminium-Silikate. Der granuliert Melilith verliert jedes Erhärtungsvermögen, die Schmelze $3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ wird sehr stark verschlechterte Stückschlacke. Die geringe Hydraulizität des langsam erkalteten Meliliths verschwindet, auch die Schmelze $3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$, hat nach geringer Anfangserhärtung keine Endfestigkeiten mehr, ein Umstand, der auf Treibneigung schließen läßt.

Das Mangan wirkt also stark herabsetzend auf die Hydraulizität der Kalziumsilikate und Kalzium-Aluminium Silikate; weniger geschädigt werden die Aluminate.

Eine Schädigung der Hydraulizität der Schlacke durch Mangan ist somit stets vorhanden. Die Schädigung beruht auf der Vernichtung der hydraulischen Eigenschaften der schlackenbildenden Verbindungen durch das Mangan. In welcher Weise dieses deren Erhärtungsvermögen vernichtet, ist noch unbekannt.

Der Beweis der Schädlichkeit des Mangans ist geführt nicht nur durch Anreicherung hochhydraulischer Schlacken und Schmelzen mit Mangan, die durch dieses geschädigt wurden, sondern auch durch Entziehung des Mangans aus Schlacken, deren Erhärtungsvermögen durch die Entziehung des Mangans bedeutend erhöht wurde.

Zusammenfassung.

Es wird untersucht, in welchem Maß Manganoxyd nachteilig auf das Erhärtungsvermögen von Schlacken einwirkt, und gezeigt, daß Manganzuführung die Hydraulizität einer Schlacke verschlechtert, während Manganentziehung günstiger wirkt. In Mikrophotographien wird die Erscheinungsform des Mangans in den Hochofenschlacken bildlich dargestellt.

Die Silikate und Aluminate, die für die Bildung von Hochofenschlacke in Betracht kommen, werden in manganfreiem und manganhaltigem Zustand verglichen, und es wird bewiesen, daß sie durch das Mangan in ihrem hydraulischen Erhärtungsvermögen geschädigt werden. Es wird gezeigt, daß in den Silikaten bei Kristallisation das Mangan sich schwach, in den Aluminaten stärker abscheidet. In den Granulaten, sowohl der Schlacken als auch der synthetischen Schmelzen, bleibt das Mangan unter Gelbfärbung gelöst.

Beitrag zur Frage des Damaszenerstahls.

Von K. Harnecker in Solingen.

(Mitteilung aus der Metallographischen Versuchsanstalt von J. A. Henckels, Zwillingwerk.)

(Hierzu Tafel 7 und 8.)

(Versuche zur Erzeugung von Strukturdamast aus Zementstahl und Gußstahl.)

Die eingehenden und zusammenfassenden Arbeiten N. T. Belaiews waren für die Erkenntnis des echten Strukturdamaststahls von großer Bedeutung. Seine Herstellung wurde nur im Orient ausgeübt, im Gegensatz zu dem Schweißdamast, dessen Darstellung in Afrika, Asien und Europa bekannt war. Nach Belaiews Arbeit wurden zahlreiche Versuche unternommen, auf dem angegebenen Wege: starke Ueberhitzung des Stahles und darauffolgende langsame Abkühlung, einen Stahl herzustellen, der außer den vorzüglichen Eigenschaften der welt-

berühmten asiatischen Klingen die charakteristischer Muster aufweisen sollte.

Nach Belaiew ändert sich das Muster mit den Zunahme des Kohlenstoffgehalts: aus Längsstreifen werden Wellen-, Netz- und schließlich Stufenmuster. Anosow hält das letzte, bei der größten Schmelzdauer erhaltene Muster für das vollkommenste: es bildet traubenartige Figuren. 1923 schreibt Belaiew, daß die alten Inder zuerst die Primärstruktur zu erhalten strebten und später versuchten sie, (with infinite pains) zu Scheiben zu schmieden, in einer

Art, daß die Verteilung der Achsen der primären Kristalle gewellte Struktur zeigten. Durch die starke Beanspruchung beim Schmieden — und die häufige Erwärmung — fand das Zerbrechen der langen Zementitnadeln statt, und die kugelige Form bildete sich.

Die im Tiegelstahlwerk von J. A. Henckels vor Jahren ausgeführten Schmelzversuche zeitigten keine Ergebnisse, sei es, daß die Abkühlung noch nicht langsam genug vonstatten ging, oder die nachfolgende Verarbeitung nicht sachgemäß geschah.

Die grobkristalline Ausbildung zementierter schwedischer Rohschienen, bei denen eine Kristallgröße von 4 bis 5 mm keine Seltenheit und jeder gewünschte Kohlenstoffgehalt bis etwa 1,5 % erreichbar ist, legte den Gedanken nahe, diesen von Verunreinigungen fast freien Werkstoff als Ausgangsstoff für Damastversuche zu benutzen.

Schwedische Rohschienen mit einer Durchschnittsanalyse von 0,07 % C, 0,05 % Si, 0,10 % Mn, 0,010 % P, 0,011 % S wurden in reiner Buchenholzkohle verpackt, 12 bis 14 Tage bei Temperaturen von 1000 bis 1100° zementiert und in den Kisten einer allmählichen Abkühlung überlassen. Gleiche Versuche wurden mit Flußeisen gemacht, die einen etwas feiner kristallinen Ausgangsstoff lieferten und den Vorzug größerer Schlackenfreiheit hatten. Der Zementit ist teils in Netzen, teils in langen Nadeln ausgeschieden, die in einer ferritischen oder lamellarperlitischen Grundmasse liegen. Unterwirft man dieses durch hohe Erhitzung und langsamste Abkühlung grobkristallin gewordene Material einer Durchschmiedung, so erzielt man — je nach Gründlichkeit des Schmiedens — eine mehr oder weniger starke Zertrümmerung der Eisenkarbide; ein Arbeitsvorgang, der dem altindischen entspricht und den alten Damastklingen ähnliche Figuren ergibt.

Der Hauptwert wurde darauf gelegt, die Schmiedetemperatur möglichst niedrig zu halten, um eine Auflösung der primären Karbide und damit ein Verschwinden des Musters zu vermeiden. Die geschmiedeten Stangen wurden zu Klingen gebreitet, bei 740° gehärtet und auf rotblau angelassen. Trotz des oft sehr hohen Kohlenstoffgehaltes von 1,20 bis 1,50 % ließen sich die Messer vorzüglich richten und biegen und zeigten eine hervorragende Elastizität und Schärfe.

Das Muster ist auf den geschliffenen und gepolierten Klingen bereits schwach sichtbar und tritt nach Aetzung mit alkoholischer Salpetersäure deutlich hervor. Die Feinheit in Farbwirkung und Zeichnung des Strukturdamastes wird leider durch die Reproduktion stark beeinträchtigt.

An Hand der beigegebenen Bilder sei kurz der Entwicklungsgang der Versuche erläutert:

Das Jagdmesser in Abb. 1 mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 1,2 % zeigt noch ein klares Netzwerk von Zementit (Netzdamast?), desgleichen der etwas stärker durchschmiedete Werkstoff in Abb. 2, in welchem jedoch neben den in der äußeren Form erhaltenen einzelne zertrümmerte Nadeln auftreten. Einen weiteren Fortschritt stellt Abb. 3 dar, die

vorwiegend zerstörte Karbidformen zeigt. Ein Ergebnis, das durch noch stärkere Durchschmiedung erhalten wurde, geben Abb. 4 und 5 wieder. Während bei 4 noch die Anordnung des Primärgefüges erkennbar ist (die hellen Linien setzen sich aus Fe₃C-Partikeln zusammen), hat bei Abb. 5 eine vollkommene Zusammenballung der Karbide stattgefunden, wie sie ähnlich eine altpersische Klinge aufweist, die sich im Besitz des Joest-Rautenstrauch-Museums in Köln befindet.

Bei Anwendung höherer Temperatur, jedoch immer unterhalb der E-S-Linie, werden die vorher scharf ausgeprägten, makroskopisch sichtbaren Linien der Primärstruktur durch leichte Diffusion des Kohlenstoffs in die Grundmasse etwas verschwommen (Abb. 6). Die Diffusion läßt sich beliebig steigern, wie Abb. 7 und 8 darstellen.

Bereits Oberhoffer weist auf die Wichtigkeit der Lage der Schnittfläche hin; ist Zeilenstruktur im Längsschnitt zu beobachten, so tritt das gewellte, häufig verschlungene Damastmuster am besten auf Klingen hervor, die konkav oder konvex geschliffen sind, wie es bei den alten Klingen mit den Blutrinnen auch der Fall ist.

Der mittlere Teil der Schmiedeprobe in Abb. 9, die öfter zum Schmieden wieder erhitzt wurde, läßt deutlich die Fe₃C-Zeilenstruktur erkennen, während die Zeilen in den durch das Schmieden etwas gewellten Randzonen anscheinend schräg durchschnitten sind, dadurch ein Muster bildend, das im Stufendamast sich stetig wiederholt und in den Veröffentlichungen von Belaiew ähnlich dargestellt ist. Abb. 10 gibt das Mikrogefüge der Abb. 9 wieder: im martensitischen Grunde liegen kugelige Zementitpartikel, die aus den durch die Schmiedearbeit zertrümmerten primären Nadeln entstanden sind. Die Aufnahme entstammt der mit Pfeil bezeichneten Stelle.

In den bisher gezeigten Klingen hat die hauptsächlich durch einen Fallhammer geleistete Schmiedearbeit wohl genügt, um die primären Netze und Nadeln zu zerstören, nicht aber, um in allen Fällen Zementit in körnige Form überzuführen. Der Grund liegt darin, daß die zur hohen Kunstfertigkeit ausgebildete Handschmiedetechnik der Orientalen eine kräftigere Durchschmiedung ergab als die heutige maschinelle Arbeitsweise. Erschwerend kommt die außergewöhnlich grobe Ausbildung des Eisenkarbids in dem zementierten Material hinzu.

Um mit diesem Ausgangswerkstoff vollbefriedigende Ergebnisse von Stufendamast zu erreichen, sind noch eingehendere Schmiede- und Glühversuche erforderlich, sowie ein Studium der Ergebnisse in bezug auf die ursprüngliche Korngröße des Versuchsmaterials.

Ein anderer Weg, der von mir versuchsweise eingeschlagen wurde, zeitigte ein dem Stufendamast entsprechendes Ergebnis. Es handelt sich um das von Anossov als Gußdamast bezeichnete Verfahren.

Eine im Versuchstiegel erstarrte Schmelze mit folgender Analyse: 1,47 % C, 0,13 % Mn, 0,12 % Si, 0,023 % P, 0,030 % S, deren Mikrogefüge in Abb. 11 und 12 dargestellt ist, zeigte innerhalb der Zementit-

netze mehr oder weniger lange Nadeln im Perlitgrunde. Durch 24stündiges Glühen — wobei $2 \times 850^\circ$ als Höchsttemperatur erreicht wurde, 12 Stunden zwischen 700 und 730° und später etwa 8 Stunden bei 670° die Temperatur konstant gehalten wurde — ließ sich die Hauptmenge des Karbids in kugelige Form überführen, während die großen primären Kristalle ziemlich erhalten blieben (Abb. 13 und 14). Die vorangegangene Glühung erleichtert erheblich die Schmiedearbeit, es findet ein Zerbrechen der Nadelreste statt, wobei sich Streifen mit dicht gelagerten Karbidkörnchen in dem Material bilden (Abb. 15 und 16, Abb. 17 die fertige Klinge).

Es ist verständlich, daß eine zu große Annäherung oder gar Ueberschreitung der ES-Linie, sei es beim Schmieden, Glühen oder Härten, bereits genügt, um eine Auflösung der primären Karbide und einen Ausgleich des Kohlenstoffgehalts herbeizuführen und hierdurch das Muster vollkommen zum Verschwinden zu bringen.

Welcher dieser beiden Wege zu den konstantesten Ergebnissen führen wird, müssen weitere Versuche ergeben. Jedenfalls basieren beide Herstellungsarten auf den Grundgedanken: Erzeugung des primären übereutektoiden Zementits in grober Kristallisation, Zertrümmerung der Karbide durch Schmieden.

Das Material darf keinerlei Ueberhitzung ausgesetzt werden, als Beweis für die richtige Wärmebehandlung muß die Erhaltung des Musters angesehen werden, wie ja auch bei den alten orientalischen Klingen das Muster nicht als Selbstzweck,

sondern wohl hauptsächlich als eine Garantie für richtige Bearbeitungsweise sowie den gewünschten Kohlenstoffgehalt und damit für die Güte der Klinge galt.

Zusammenfassung.

Ein dem alten Damaszenermuster entsprechendes Gefüge wird durch Schmieden übereutektoiden, grobkristallinen Stahles bei Temperaturen unterhalb der ES-Linie erzielt. Je nach Glühung und dem Grade der Durchschmiedung lassen sich mehr oder weniger weitgehende Zerstörungen der primären Netz- und Nadelstruktur erreichen. Dadurch tritt an die Stelle einer früheren Zementitnadel unter Beibehaltung ihrer ungefähren makroskopischen Umrisse ein Haufwerk von kugeligem Zementit, dessen Erhaltung für die Ausbildung des Damastmusters erforderlich ist. Die Aetzung läßt den Zementit auf der Klinge hellweiß hervortreten, während die dunkel geätzten Stellen des Damastmusters den ursprünglichen Perlitkörnern entsprechen und — bei veränderter Diffusion — deren Zusammensetzung beibehalten. Als Ausgangswerkstoff kann sowohl Gußstahl als auch Zementstahl dienen.

Schrifttum.

Beck: Die Geschichte des Eisens, 1. Abtlg., 2. Aufl. Braunschweig 1891.

Belaiew: Kristallisation, Struktur und Eigenschaften des Stahls bei langsamer Abkühlung. Petersburg 1909. Ueber Damast; Metallurgie 8 (1911), S. 449, 699.

Desch und Roberts: J. Iron Steel Inst. 101 (1923), S. 262.

Oberhoffer: St. u. E. 35 (1915), S. 140.

Umschau.

Beiträge zur Eisenhüttenchemie.
(Januar bis Dezember 1923.)

1. Allgemeines.

Analysenzahlen haben nur dann einen Wert, wenn die untersuchte Probe eine Durchschnittsprobe war. Vielfach kann noch beobachtet werden, daß der Probenahme nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt wird, und es kann daher nicht genug betont werden, die Probenahme so vorzunehmen, wie es deren Wichtigkeit erfordert. Ausführungen, wie die von Otto Kippe¹⁾ über die Probenahme von Rohstoffen des Eisenhüttenwesens, sind darum immer wieder angebracht. Sie behandeln die Wichtigkeit der Probenahme, dann die Probenahme von Eisenerzen, Kohle und Koks, Roheisen und Guß und endlich die Auswertung der Untersuchungsbefunde der Proben für die Möllierung und Gattierung.

Bei dem bei der Carnegie Steel Co. angewandten Verfahren für die Probenahme von Roheisen²⁾ werden die in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Probekokillen benutzt, die einerseits ein schnelles Zerkleinern des Eisens und andererseits die unmittelbare Anstellung einer Bruchprobe ermöglichen. Wenig empfehlenswert jedoch ist das in diesem Aufsatz erwähnte Absieben von Bohrspänen und das prozentuale Einwiegen der verschiedenen Spansorten je nach Umfang der einzelnen Siebungen.

Bei der Erzeugung von legierten Stählen benutzt man gern Abfallstücke, deren Gehalt an Legierungsbestandteilen unbekannt ist. Vor Abstechen der Stahl schmelzung ist es daher notwendig, daß man sich durch eine Vorprobe schnell über die Höhe des Gehaltes an

Sondermetall unterrichtet, um gegebenenfalls noch Zugaben zu machen. Durchweg schmiedet man zu diesem Zwecke einen Probestab aus einem Gußblöckchen; da der Stahl jedoch häufig luft- oder selbsthärtende Eigenschaften besitzt, ist es fast unmöglich, eine Probe durch Bohren zu erhalten. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten schlägt H. Rapatz¹⁾

für die Probenahme von legierten Stählen vor, die Probe zu einem Stab von ungefähr $25 \times 12,5$ mm Querschnitt zu verschmieden und von Rotglutitze in Wasser abzuschrecken. Der Stab wird dann im Kohlenfeuer derart erhitzt, daß das eine Ende hellrot wird, während das andere kalt bleibt; dann wird der ganze Stab wiederum in Wasser abgeschreckt. Untersucht man den Stab

hiernach von Ende zu Ende mit der Feile, so findet man in der Nähe der Mitte eine Stelle, die sich bohren läßt, während die Enden glashart bleiben. Diese Beobachtung hängt mit einem Gefügezerrfall zusammen. Der Stab darf im Kohlenfeuer nicht hin und her bewegt werden.

2. Apparate und Einrichtungen.

Um bei der volumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Marsolf die offenen Schiffchen mehrmals

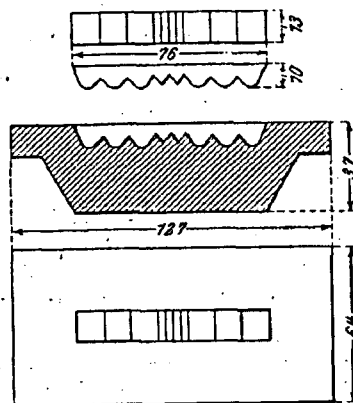


Abbildung 1. Probekokille.

¹⁾ Giß.-Zg. 20 (1923), S. 341/3.

²⁾ Foundry Trade J. 26 (1922), S. 515/6.

¹⁾ Forg. Stamp. Heat Treat. 9 (1923), S. 480.