

Über die Zementierung Kleiner Eisenstücke

von

Denzo Uno.

(Eingegangen bei der Redaction am 4. August 1923)

Die bisher über die Zementierungsverhältnisse veröffentlichten Versuche beziehen sich hauptsächlich auf grosse Materialien. So finden wir im Text¹⁾ solch eine Angabe für die Zementierungstiefen wie folgt :—

0.5 mm.	bei 850°	nach 2½ Stunden
1.0 „	„ „	„ 6 „
1.5 „	„ „	„ 8 „

Diese Zahlen kann man doch kaum für die Zementierung kleinen Materials mit z. B. $\frac{1}{4}$ —1 mm. Durchmesser benutzen, weil die Arbeitsverhältnisse bei beiden Fällen nicht gleich sein würden. Die Abhängigkeit des Zementierungsgrades von Temperaturen und von Zeiten muss daher für den Fall der kleinen Materialien aufs neue gemessen werden. Diese Lücke erzielt die vorliegende Arbeit zu erfüllen.

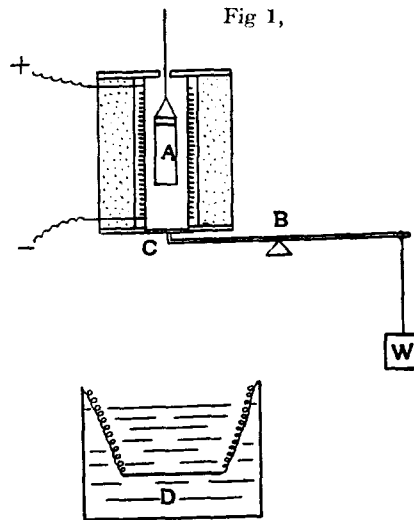
I. ABHÄNGIGKEIT DER ZEMENTIERUNGSGRAD E VON TEMPERATUREN UND ERHITZUNGSDAUER.

Auf die Zementierungsgrade üben die Temperaturen und die Erhitzungsdauer einen grossen Einfluss aus.

Ein Bund Eisendrähte von 0.08% C mit einem bestimmten Querschnitte wurde in einem Glaszylinder samt Caron's Zement, welches aus Bariumcarbonat und Kohlenpulver besteht, eingepackt. Fünf solche Zylinder wurden dann in einem elektrischen Ofen bei resp. 800°, 850°, 900°, 950° und 1000° mit verschiedener Zeitdauer erhitzt. Um eine gleichmässige Erhitzung zu ermöglichen, wurden die Temperaturen erst

¹⁾ Guillet, Le Génie Civil, 1911, II, 228.

sehr langsam, ungefähr in 40 Minuten, von 100° bis 800°, und dann sehr schnell bis auf den erwünschten Grad gesteigert. In bezug auf die Zementdichtigkeit, d. h. die Menge des Zements in gr. pro 1000 c.c. der Probe, kann hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass für höhere Temperaturen zu grosse Dichtigkeit eher schädlich ist, weil sie, insofern die Masse sehr schnell erhitzt wird, gleichmässige Erhitzung des Bundes verhindert und dadurch unregelmässige Zementierung verursacht. Für die niedrigen Temperaturen, wo das Zement eine sehr geringe Spannung des Kohlenoxyds zeigt, ist grosse Dichtigkeit wünschenswert, insofern die ganze Masse sehr langsam erhitzt wird. Zwar schwankte die Dichtigkeit, die wir gewöhnlich benutzten, zwischen 250—350 gr. pro 1000 c.c. der Probe. Die Einrichtung des Versuchs ist so, wie in Fig. 1 gezeigt. Nach dem rechtzeitigen Erhitzen wurde das Zylinder A durch Öffnen der Unterdecke C mittels eines Hebels B in ein Abschreckungsbad auf dem durch Sprungfeder suspendierten Drahtnetz D gestürzt.



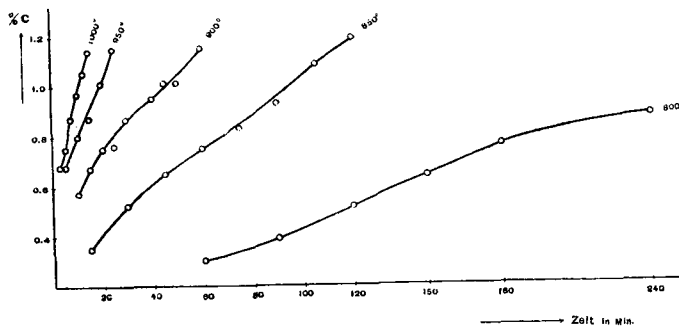
Die zementierten Kohlenstoffmengen, je nach den Temperaturen und Zeiten, sind in der folgenden Tabelle und graphisch in Fig. 2 dargestellt.

TABELLE I.

Versuchs- Nummer	Temperaturen in °C	Zeiten in Min.	Zementierter Kohlenstoff in %
1	800	60	0.30
2		90	0.39
3		120	0.52
4		150	0.64
5		180	0.76
6		240	0.86

7	850	15	0.35
8		30	0.52
9		45	0.65
10		60	0.75
11		75	0.83
12		90	0.93
13		105	1.08
14		120	1.19
15	900	10	0.57
16		15	0.67
17		20	0.75
18		25	0.76
19		30	0.87
20		40	0.95
21		45	1.01
22		50	1.01
23	60	1.15	
24	950	5	0.68
25		10	0.80
26		15	0.87
27		20	1.01
28		25	1.15
29	1000	2,5	0.68
30		5	0.75
31		7,5	0.87
32		10	0.97
33		12,5	1.05
34		15	1.14

Fig. 2.



**II. ABHÄNGIGKEIT DER ZEMENTIERUNGSGRADE VON DEN
GRÖSSEN DER PROBEN BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN
UND VERSCHIEDENEN ERHITZUNGSDAUER.**

Zum Versuche wurden Proben aus derselben Zusammensetzung mit verschiedenem Querschnitte benutzt. Sie sind wie folgt :—

TABELLE II.

Probe- Nummer	Querschnitt in q. mm.	C in %	Mn in %	S in %	P in %	Si in %
1	1.1694	} 0.08	0.60	0.07	0.015	0.035
2	0.6650					
3	0.4538					
4	0.4073					
5	0.3119					
6	0.2377					
7	0.1886					
8	0.0805					

Diese Proben wurden in einige Gruppen geteilt, und jede Gruppe wurde immer mit einigen Stücken der Probe, No. 3, in einem Kasten samt dem Zement eingepackt. Die Zementation geschah für jede Packung bei 800°, 850° und 900° für verschiedene Zeitdauer. Aus den durch Analyse erhaltenen Kohlenstoffmengen für jede Probe wurde ihr ursprünglicher Gehalt an Kohlenstoff abgenommen, und die Reste wurden durch den Wert für die Probe No. 3 die in demselben Kasten eingepackt war, dividiert. Diese Verhältnisse, die wir Zementierungsfähigkeiten, f_q , nennen wollen, sind für jede einzelne Probe von Temperaturen und Zeiten, ebenso wie von der Zusammensetzung²⁾, besonders in bezug auf die ursprünglichen Kohlenstoffgehalte, unabhängig. Sie hängen aber von den Querschnitten in der Weise ab, dass sie mit der Verkleinerung der letzteren zunehmen. Sie werden in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist die Querschnitt-Fähigkeitskurve, Fig. 3, entworfen.

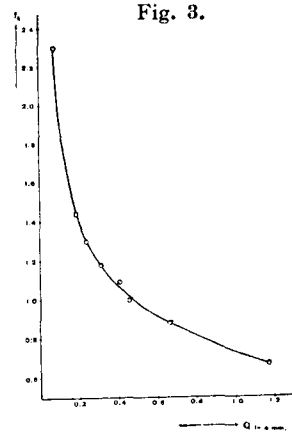
²⁾ Doch bei den mit Kupfer dünn übergezogenen Materialien, obwohl sie vorher mit Schmirgelpapier wohl poliert wurden, waren die Resultate sehr unregelmässig.

TABELLE III.

Probenummer	Zementierungsfähigkeit $= f_q$																		im Mittel
	bei 800°						bei 850°						bei 900°						
	30'	60'	90'	120'	150'	180'	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	10'	20'	30'	40'	60'	
1	0.65	0.65	0.64	0.65	0.64	0.70	0.67	0.65	0.73	0.67
2	0.89	0.92	0.88	0.79	0.82	0.84	0.96	0.92	0.86	0.95	0.88
3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4	1.13	1.06	1.04	1.11	1.11	1.10	1.09	1.09
5	1.21	1.25	1.11	1.10	1.18	1.20	1.18
6	1.28	1.33	1.27	1.34	1.30
7	1.56	1.46	1.46	1.48	1.40	1.34	1.44
8	2.54	2.51	2.52	2.61	2.48	2.60	2.00	2.00	1.93	2.56	1.91	2.13	2.23	2.30

Über die Zementierung kleiner Eisenstücke.

Mit Hilfe dieser Kurve können wir die Zementierungsfähigkeit einer Probe mit einem beliebigen Querschnitte finden ; und wenn wir diese Zahl durch den Kohlengehalt der Probe No. 3, die als Einheit genommen wurde, für irgend eine Temperatur und Zeit multiplizieren, so bekommen wir den Kohlengehalt für die Probe unter den oben genannten Bedingungen.



III. CONSTRUIEREN DES MODELLS HINSICHTLICH DES ZUSAMMENHANGS ZWISCHEN DEN GRÖSSEN, ZEITEN, TEMPERATUREN UND DEM KOHLENSTOFF.

Durch Vereinigung der zwei obigen Resultate kann man ein Modell construieren, das man beim Zementieren benutzt, dass man unter 4 Faktoren, d. h. Querschnitt, Kohlengehalt, Temperatur und Zeiten, wenn beliebige drei bestimmt sind, den anderen errechnen kann.

Bezeichnet man den Kohlenstoffgehalt der Probe No. 3, bei einer Zementierungstemperatur t_1 und Zementierungsdauer z_1 durch $C_{t_1 z_1}^3$ und multipliziert das durch die Zementierungsfähigkeit f_Q einer anderen Probe, so bekommt man, wie schon erwähnt, den Kohlenstoffgehalt der letzteren Probe bei t_1 und z_1 . So wurden die Werte, $C_{t_1 z_1}^3 \cdot f_Q$, berechnet, und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :—

TABELLE IV.

Probennummer und Querschnitte in q. mm.	Temperaturen in °C.	Zeiten in Minuten	Zementierter Kohlenstoff in %
No. 1, Q=1.1694	800	180	0.51
		240	0.58
	850	75	0.56
		90	0.62
		105	0.72
		120	0.80
	900	30	0.58
		40	0.64
		45	0.67
		50	0.68
		60	0.77
	950	15	0.58
		20	0.68
		25	0.77
	1000	7.5	0.58
10		0.65	
12.5		0.69	
15		0.76	
No. 2, Q=0.6650	800	150	0.56
		180	0.67
		240	0.75
	850	45	0.57
		60	0.66
		75	0.73
		90	0.81
		105	0.95
		120	1.05
	900	15	0.59
		20	0.66
		25	0.67
		30	0.77
		40	0.84
		45	0.88
		50	0.89
		60	1.01
	950	5	0.60
		10	0.70
		15	0.77
		20	0.89
25		1.01	
1000	2.5	0.60	
	5	0.66	
	7.5	0.77	
	10	0.85	
	12.5	0.91	
	15	1.00	

No. 3, Q=0.4538	800	120	0.52
		150	0.64
		180	0.76
		240	0.86
	850	30	0.52
		45	0.65
60		0.75	
75		0.83	
90		0.93	
105		1.08	
900	10	0.57	
	15	0.67	
	20	0.75	
	25	0.76	
	30	0.87	
	40	0.95	
	45	1.01	
	50	1.01	
950	5	0.68	
	10	0.86	
	15	0.87	
	20	1.01	
	25	1.15	
1000	2.5	0.68	
	5	0.75	
	7.5	0.87	
	10	0.97	
	12.5	1.06	
	15	1.14	
No. 4, Q=0.4073	800	120	0.57
		150	0.70
		180	0.83
		240	0.93
	850	30	0.57
		45	0.71
60		0.82	
75		0.90	
90		1.01	
105		1.18	
900	10	0.62	
	15	0.73	
	20	0.82	
	25	0.83	
	30	0.95	
	40	1.04	
	45	1.09	
950	5	0.74	
	10	0.87	
	15	0.95	
	20	1.10	
1000	2.5	0.74	
	5	0.81	
	7.5	0.95	
	10	1.06	
	12.5	1.14	

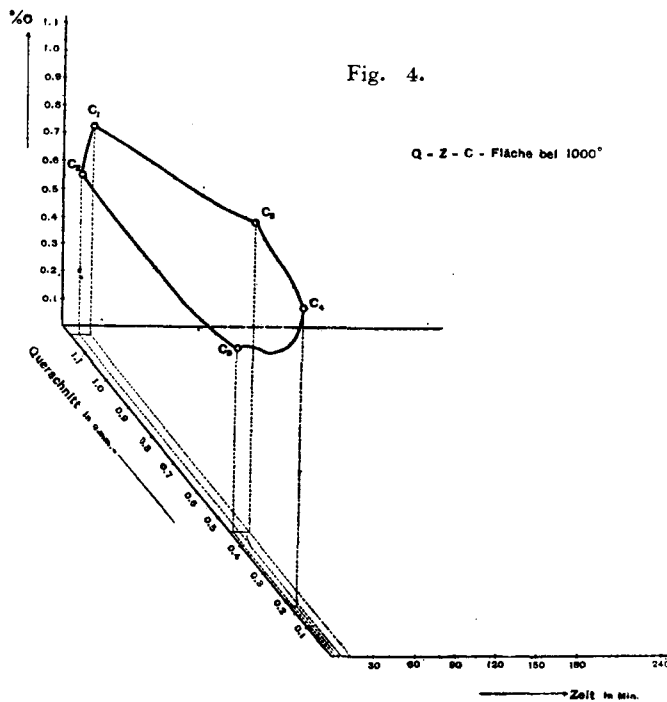
No. 5, Q=0.8119	800	120	0.61
		150	0.76
		180	0.90
		240	1.01
	850	30	0.61
		45	0.77
		60	0.89
		75	0.98
		90	1.09
	900	10	0.67
		15	0.79
		20	0.89
		25	0.90
		30	1.03
		40	1.12
	950	5	0.80
		10	0.94
		15	1.03
		20	1.19
	1000	2.5	0.80
5		0.88	
7.5		1.08	
10		1.14	
No. 6, Q=0.2377	800	90	0.51
		120	0.68
		150	0.83
		180	0.99
		240	1.11
	850	30	0.68
		45	0.85
		60	0.98
		75	1.08
	900	10	0.74
		15	0.87
		20	0.98
		25	0.99
		30	1.13
	950	5	0.88
		10	1.03
		15	1.14
	1000	2.5	0.88
		5	0.97
		7.5	1.13
No. 7, Q=0.1886	800	90	0.56
		120	0.75
		150	0.92
		180	1.09
	850	15	0.51
		30	0.75
		45	0.94
		60	1.08
	900	10	0.82
		15	0.96
		20	1.08
	950	5	0.98
		10	1.15
	1000	2.5	0.98
		5	1.07

No. 8, Q=0.0805	800	60 90 120	0.69 0.90 1.20
	850	15 30	0.81 1.20

Lässt man die Verticalachse Kohlenstoffgehalte C, die Horizontalachse Z, und die Querachse Querschnitte Q representieren, dann entsprechen die Punkte

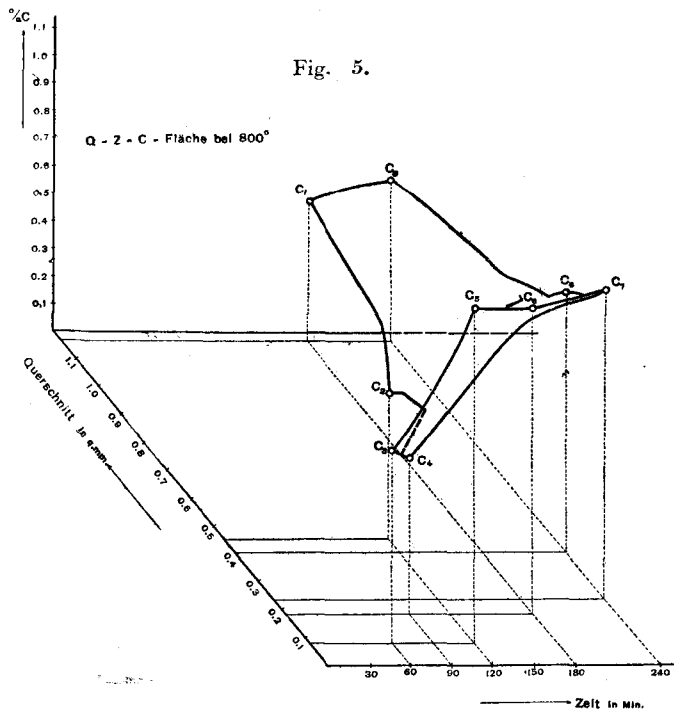
		C	Q	Z	t
C ₁	zu	0.76 %C	1.169 q. mm.	15'	1000°
C ₂	„	0.56	„	7.5	„
C ₃	„	0.63	0.454	2.5	„
C ₄	„	1.04	0.189	5	„
C ₅	„	1.14	0.454	15	„

Das durch diese Punkte begrenzte Gebiet bildet die Q. Z. C—Fläche bei 1000°, wie in Fig. 4 bezeichnet.

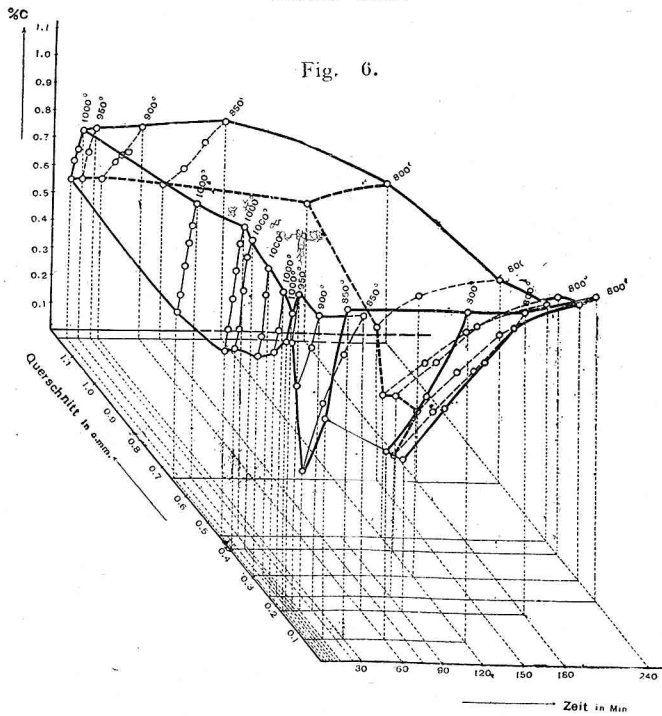


Gleicherweise hat man die Q. Z. C—Fläche für 00°, welche durch die folgenden Punkte definiert und wie Fig. 5 bezeichnet wird:—

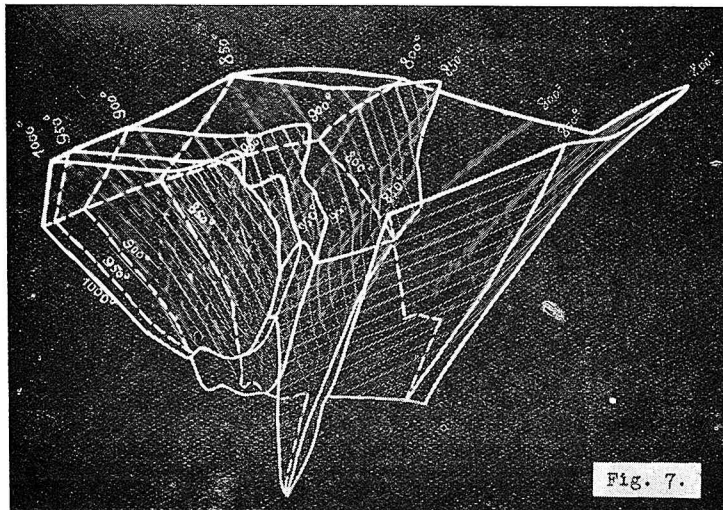
	C	Q	Z	t
C ₁	0.51 %C	1.169 q. mm.	180'	800°
C ₂	0.52	0.454	120	„
C ₃	0.69	0.080	60	„
C ₄	0.56	0.189	90	„
C ₅	1.20	0.080	120	„
C ₆	1.09	0.189	180	„
C ₇	1.11	0.238	240	„
C ₈	0.93	0.407	240	„
C ₉	0.58	1.169	240	„



Wir können noch 3 Flächen für 950°, 900° und 850° gleichweise herstellen. Durch Kombination dieser 5 Flächen bekommt man ein räumliches Bild wie gezeigt in Fig. 6, wo aber der Einfachheit halber nur 2 Flächen für 1000° und 800° im Voll wiedergegeben sind.



Für das Komplettbild hätte man sich auf das Lichtbild des Modells, Fig. 7, zu beziehen.



Mittels dieses Modells kann man für beliebige Punkte in der Raumfigur ihre Angaben für C, Q, Z, und t interpolieren.

IV. ÜBER DIE ZEMENTE.

Caron's Zemente, von dem wir bei dieser Arbeit mit Vorteil Benutzung machten, besteht, wie wohl bekannt, aus einem Gemische von Bariumcarbonat und Kohlenpulver. Es fragte sich jedoch ob es gleichgültig sei, Calciumcarbonat statt des Bariumsalzes zu gebrauchen. Es ist dies aber nicht der Fall, wie die folgenden Berechnungen zeigen. Über die Wärmedissociation des Calciumcarbonats haben wir unter vielen Autoren Riesenfeldsche Angaben³⁾, die lauten, z. B., 50 mm. P_{CO_2} bei 700°, 99 mm. P_{CO_2} bei 750°, u. s. w. Nun wird CO_2 in Gegenwart von Kohlenstoff in CO reduziert, und beiden Gase kommen bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht zu stehen. Für diese Verhältnisse haben wir Boudouardsche Angaben⁴⁾, die lauten, z. B., wie folgt:—

t°	CO ₂ : CO	P _{CO} in mm.
750	0.24 : 0.76	577.6

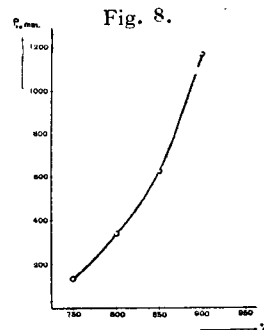
Setzt man nun K_1 =Gleichgewichtskonstant für $CaCO_3$ —Dissociation, und K_2 =dasjenige für CO—Reaktion, so hat man

$$P_{CO} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

Nimmt man z. B., $t=750^\circ$ an, so ist $K_1=99$, $K_2=182.9$, und daher $P_{CO}=135$. Gleicherweise berechnet man die Spannungen für die anderen Temperaturen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund deren ist die Kurve Fig. 8 entworfen:—

TABELLE V.

t°	P _{CO} in mm.
750	135
800	346
850	636
900	1176

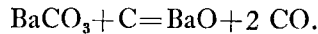


³ J. Chim. Phys. 7, 561 (1909).

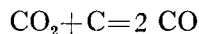
⁴ C. r. 130, 132 (1900).

Wie man sieht, ist die Kurve sehr steil, so wie sie schon bei 865° fast 1 Atmosphäre erreicht. Weil die Zementierung aber gewöhnlich bei höheren Temperaturen auszuführen ist, muss die Entstehung des CO demgemäss so rasch sein, dass sie nicht mehr zweckmässig gebraucht werden kann.

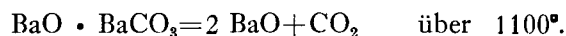
Ganz anders ist das der Fall beim Bariumcarbonat. Wie wohl bekannt, ist es in reinem Zustande unter 1.00° schwer zersetzbar; beim Erhitzen zusammen mit Kohlenstoff wird es aber leicht unter 1000° zu zersetzen anfangen. Diese Reaktion wird gewöhnlich, obwohl nicht ganz richtig, mit der folgenden Gleichung ausgedrückt:—



Weil man aber annimmt, dass BaCO_3 sich erst in BaO und CO_2 spaltet, und das letztere dann durch C in CO reduziert wird, so muss die Gasphase auch mit CO_2 , das im Gleichgewicht mit CO steht, vermischt sein. Also muss die Bildung des CO durch die Gleichung



representiert werden. Was die Dissociation des BaCO_3 betrifft, so geht sie nach Finkelstein⁵⁾ in 2 Stufen vor:—



Trotz der geringen Spannung unter 915° muss sie doch noch etwas gelten, weil die Spannung des BaCO_3 durch Beseitigung von CO_2 mittels Kohlenstoffs dann noch leicht erzielen lässt. Da aber die Finkelsteinsche Angabe dafür fehlt, suchte ich die Zahlen von 915° bis nach 750° durch Extrapolieren mit Hilfe der Van t' Hoff'schen Gleichung

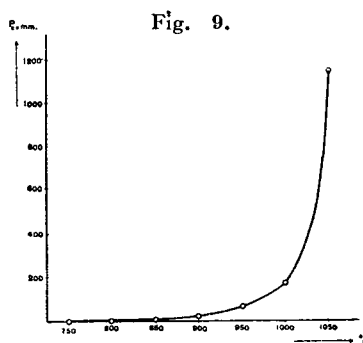
$$\frac{d \log_e K}{d T} = - \frac{Q}{R T^2}$$

zu ergänzen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle und auch graphisch in Fig. 9 dargestellt:—

⁵ Ber. 39, 1585 (1906).

TABELLE VI.

t°	P _{CO} in mm.
750	0,9
800	3,5
850	9,4
900	23,3
950	65,8
1000	168,6
1050	1149,0



Wie aus der Kurve ersichtlich, entwickelt sich die Spannung bei den Temperaturen von 800° bis 1000°, wo der Hauptteil der Zementierung auszuführen ist, ganz regelmässig.

Zusammenfassung :—

1. Abhängigkeit der Zementierungsgrade von Temperaturen und Zeiten für kleine Gegenstände wurde festgestellt.
2. Abhängigkeit der Zementierungsgrade von den Grössen der Probe wurde festgestellt. Daraus wurde die Zementierungsfähigkeit berechnet.
3. Ein Modell, um den Zusammenhang zwischen t° , z , Q und $C\%$ zu zeigen, wurde konstruiert.
4. Zementierungsvermögen von Calcium- und Bariumcarbonat wurde verglichen.

Herrn Prof. Dr. M . Chikashige spreche ich meinen herzlichen Dank für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit aus.