

# Kap.6 Eisen

## 6.1 Eisenerz und Eisengewinnung

Nur ganz selten findet sich Eisen als Metall in der Natur. Es stammt dann aus dem Weltraum und ist als Meteorit auf die Erde gefallen. Ein Dolch aus solchem Meteoreisen wurde im Grabe des ägyptischen Pharaos Tutenchamun gefunden und bezeugt den Seltenheitswert des Metalls zur Zeit der alten Kulturen.

Eisenverbindungen dagegen finden sich in der festen Erdkruste überall, die Gesteine der Erde sind durchsetzt mit Eisen. Erkannt wird das an der gelben, roten, oder braunen Farbe eines Gesteins. Der rote Buntsandstein im Nordschwarzwald und im Pfälzer Wald erhält seine Farbe ebenso durch Eisen wie der gelbe Lehm. Die zugrunde liegenden Mineralien sind hauptsächlich Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Lepidokrit,  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Angereichert in abbauwürdigen Lagerstätten finden sich diese Eisenoxide an vielen Stellen der Erde, Lepidokrit in Lothringen als sog. Minette, Hämatit im Siegerland und in großen Lagern in Nordschweden, in Kiruna und Gällivare. Auch Australien verfügt über riesige Eisenerzlager.

Ein heute weltweit verarbeitetes Eisenerz ist der Magnetit (Magnet Eisenstein),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , vor allem aus brasilianischen Itabyriten. Dieser hat die für ein Oxid ungewöhnliche Eigenschaft magnetisch, genauer: ferromagnetisch zu sein, ähnlich wie reines Eisen selbst. Im Altertum legten die Seefahrer solche 'Magnetsteine' in ein Holzschälchen, ließen dieses auf Wasser schwimmen, so dass sich ein Ende immer nach Norden ausrichten konnte: der erste Kompass (später waren die Holzschälchen vorzugsweise aus Buchsbaumholz, ital. *bussoleno*, daher die Bezeichnung 'Bussole' für den Kompass).

Alle diese Eisenerze enthalten das Eisen in der dreiwertigen Form, die für die braune, rote und gelbe Farbe charakteristisch ist. Nun gibt es auch Gesteine, die zweiwertiges Eisen enthalten und diese sind sämtlich von grüner bis schwarzgrüner bis schwarzer Farbe, Olivin, Epidot, Chlorit, der Glimmer vieler Granite, Biotit, Serpentin und Hornblenden. Sind solche Gesteine längere Zeit Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, so überziehen sie sich mit einem braunen Überzug, der schließlich das ganze Gestein durchdringt; das zweiwertige Eisen ist durch den Sauerstoff der Luft zu dreiwertigem oxidiert worden (s. farbige Metallsalze, Kap.11). Auch das mit Schwefel verbundene Eisen, z. B. im Mineral Pyrit (ähnlich auch Markasit), jedem Mineraliensammler als gold-glänzende Würfel, Oktaeder oder auch Pentagondodekaeder bekannt, enthält Eisen der zweiwertigen Form.

### 6.1.1 Der Rennofen

Obwohl solche Eisenlagerstätten überall vorhanden sind, fand das Metall erst relativ spät und dann auch nur zögernd Eingang in die menschliche Waffen- und Werkzeugkultur. Das liegt daran, dass es nicht leicht aus dem Erz zu gewinnen war. Während Kupfer (s. dort) relativ leicht direkt aus der Kupferschwärze ( $\text{CuO}$ ) oder auch aus dem blaugrünen Malachit mit Holzkohle erschmolzen wurde, gestaltete sich der Prozess beim Eisen viel aufwändiger.

Das Erz, das in großen, harten Gesteinsbrocken aus dem Berg gebrochen wurde, musste

zerkleinert werden, wozu sog. *Pochwerke*, von Hand oder durch Wasserkraft betriebene mechanische Hämmer, eingerichtet wurden. Das zerkleinerte Erz wurde in Lagen abwechselnd mit Holzkohle in einem aus Lehm aufgemauerten Ofen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Meter Durchmesser und  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Metern Höhe, dem *Rennofen*, aufgeschichtet. Im unteren Bereich hatte der Ofen Löcher, durch welche mit Blasebälgen Luft eingeblasen wurde. Die Holzkohle brannte von

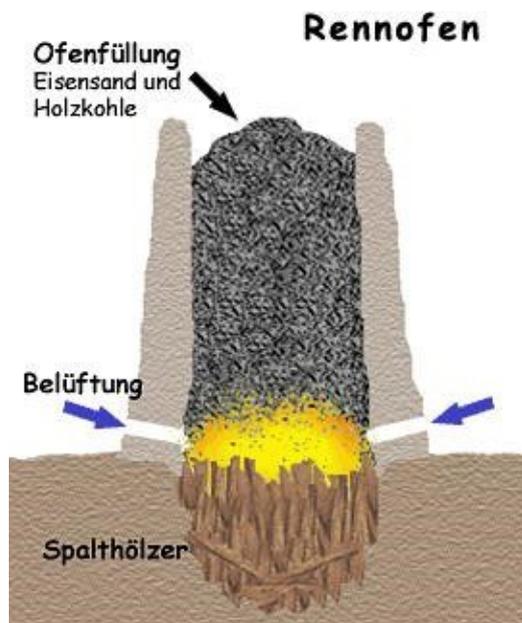


Abb.6.1 Schema des Rennofens

unten her langsam durch und erzeugte in der heißesten

Zone des Ofens eine Temperatur von  $1100 - 1300^\circ$ . Das Begleitgestein des Erzes, die 'Gangart', verschmolz dabei zusammen mit dem Ton aus dem Lehm zu einer flüssigen Schlacke. Da die Temperatur nur ausreichte, um das entstandene Eisen zu sintern, konnte man nach dem Öffnen aus dem unteren Teil des Ofens nur Brocken von *Eisenluppe* entnehmen. Diese Luppe bestand aus Kohleresten und Schlacke, die mit kleinen Körnchen Eisen durchsetzt waren. Sie musste erst durch längeres Hämmern im Schmiedefeuer von anhaftender Kohle und Schlacke befreit werden. Durch das Schmieden vereinigten sich die kleinen Eisenpartikelchen zu kompakten Stücken Metall. Im Rennfeuer hatte das Eisen viel Kohlenstoff

aufgenommen. Bei der Schmiedearbeit gab es diesen Kohlenstoff bis auf einen Restgehalt von  $0,4$  bis  $1,7\%$  wieder ab. Es entstand ein zäher Stahl, der für Gerätschaften und Waffen brauchbar war.

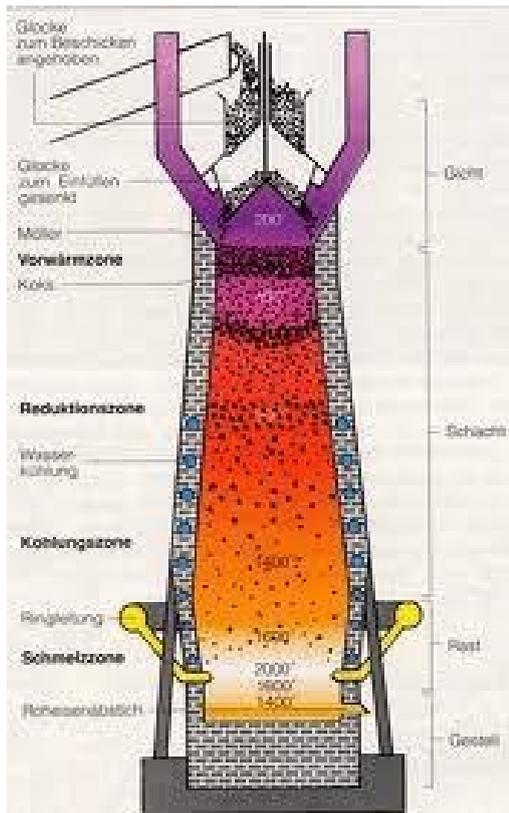
Die Eisengewinnung im Rennofen war bereits den Römern und Kelten (La-Tène-Zeit) bekannt und wurde in Europa bis in die Neuzeit, in Afrika örtlich bis ins letzte Jahrhundert in dieser Weise betrieben.

### 6.1.2 Der Hochofen

Ab dem 13. Jahrhundert kamen an den europäischen Verhüttungsstätten neben den Rennöfen auch aus Ziegeln aufgemauerte *Hochöfen* mit bis zu 10 m Höhe in Gebrauch. In diesen Öfen, die auf dieselbe Art wie die Rennöfen beschickt wurden, konnte die Temperatur, auch dank wasserbetriebener Blasebälge, soweit gesteigert werden ( $> 1500^\circ$ ), dass neben der Luppe auch geschmolzenes Eisen entstand. Dies war aber zunächst eher von Nachteil, weil sich dieses kompakte Eisen, entsprechend dem späteren Gusseisen, überhaupt nicht schmieden ließ, so dass weiterhin nur die Luppe verwendet wurde. Später lernten die Hüttenleute, wie dieses Roheisen durch Verblasen mit Luft, sog. *Frischen* (s. bei Stahl, unten), in schmiedbares Eisen übergeführt werden kann.

Mit der steigenden Eisenproduktion wurde nun die benötigte Holzkohle immer knapper. Im Verlaufe des 17. Jahrhunderts waren die Wälder in England soweit abgeholzt worden, dass nicht mehr genug Holzkohle für die Eisenverhüttung zur Verfügung stand.

Die ersten Versuche, statt der Holzkohle die gerade in England an mehreren Stellen zur Verfügung stehende Steinkohle zu verwenden, verliefen wenig erfolgreich. Das mit Steinkohle erschmolzene Roheisen war unbrauchbar. Abraham Darby führte in England diese Versuche mit



Steinkohle durch. Er beobachtete nun, dass die Steinkohle, wenn sie, ähnlich wie bei der Herstellung der Holzkohle, zunächst unter weitgehendem Luftabschluss erhitzt wurde, beim Verbrennen anschließend nicht mehr die übel riechenden und giftigen Dämpfe erzeugte, weil diese vorher entwichen waren. Was nach dem Erhitzen zurück blieb, war eine feste, etwas poröse Masse, die fast rauchlos verbrennt. Darby hatte den *Koks* erfunden (s. 3.4). Im Jahre 1709 wurde dieser nun zum ersten Male mit Eisenerz in einen Hochofen gefüllt und lieferte ein Eisen, das nach dem Frischen einen bearbeitbaren Stahl ergab.

Abb.6.2 Hochofen

Die Erzeugung von Eisen mittels Koks war offenbar ein gut gehütetes Geheimnis, denn es dauerte noch nahezu 100 Jahre, bevor auch in Deutschland, im schlesischen Gleiwitz, der erste mit Koks bestückte Hochofen in Betrieb ging. Dank der Dampfmaschine von

James Watt konnte nun auch ein ständiger starker Luftstrom in den Hochofen eingeblasen werden. Dadurch stieg die Ofentemperatur soweit an, dass alles Eisen flüssig wurde und sich am Boden des Ofens ansammelte, wo es periodisch abgenommen, 'abgestochen', wird.

Moderne Hochöfen haben wiederum eine Reihe technischer Verbesserungen erfahren. Sie sind bis zu 75 m hoch und werden über Schrägaufzüge kontinuierlich mit sog. *Möller* bestückt. Das ist die Mischung aus gemahlenem und mit Bindemittel wieder versinterter Erz, Koks und Schlackebildenden Zuschlägen (Kalk oder Sand). Das im Ofen gebildete Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, das 'Gichtgas', tritt seitlich der Einfüllöffnung aus. Es gelangt nicht in die Atmosphäre, sondern wird verbrannt. Mit der Verbrennungswärme wird in den 'Winderhitzern' die unten in den Ofen eingeblasene Luft, der 'Wind', auf bis zu 1300° vorgeheizt, wodurch viel Koks gespart werden kann. Das flüssige Eisen wird etwa im Stundentakt zusammen mit der ebenfalls flüssigen Schlacke abgestochen, indem eine große eiserne Lanze den Tonverschluss unten am 'Schacht' durchstößt. Beim Abfließen der Schmelze wird das schwere Eisen von der leichteren, aufschwimmenden Schlacke getrennt. Das Roheisen läuft durch Sandbetten in feuerfest ausgemauerte 'Kokillen' und gelangt in noch flüssigem Zustand ins Stahlwerk.

Im Hochofen selbst vollzieht sich die Umwandlung (*Reduktion*) des Eisenoxids zum Metall in mehreren Stufen, von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}$ . Der Sauerstoff des Eisenoxids wird von Kohlenmonoxid aufgenommen,  $\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2$ , und das Kohlendioxid reagiert mit dem heißen Koks wieder zu Kohlenmonoxid (s. Boudouard-Gleichgewicht, Kap.3).

## 6.2 Vom Roheisen zum Stahl

Das Roheisen aus dem Hochofen ist, wenn es erkaltet ist, so spröde, dass es mit dem Hammer zerschlagen werden kann. Das flüssige Eisen hat im Hochofen viel Kohlenstoff in sich aufgelöst, so dass es etwa 4% Kohlenstoff enthält. Vor hundert Jahren, als die modernere Hüttenindustrie richtig in Gang gekommen war, hat man Gussteile, meist Rohre (auch vor allem Kanonenrohre) daraus hergestellt. Heute wird dem Eisen der größte Teil des Kohlenstoffs durch das

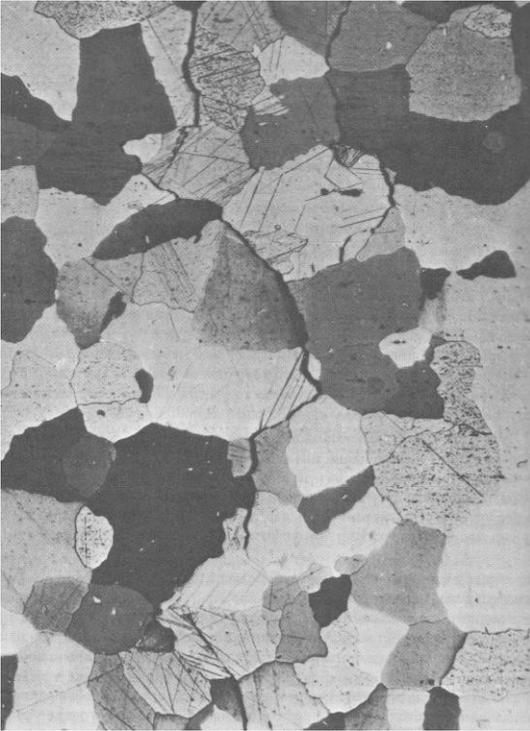
‘Frischen’ wieder entzogen. Das vom Hochofen abgestochene Eisen wird noch flüssig in große kippbare Gefäße, die Bessemer-Birnen, eingefüllt und durch eine keramische ‘Lanze’ Luft, inzwischen meist reiner Sauerstoff aus der Luftverflüssigung (Voest-Verfahren), in das flüssige Eisen eingeblasen. Dabei verbrennt nicht nur ein Teil des Kohlenstoffs, sondern auch andere im Eisen gelöste Nichtmetalle, Silizium, Phosphor und Schwefel. An der Farbe der austretenden Flamme erkennt der Ofenmeister wann der Frischprozess abgebrochen werden muss, damit noch ein Rest an Kohlenstoff (0,4 – 1,7%) im Eisen verbleibt. Dieses teilentkohlte Eisen liefert dann den Stahl. Für besondere Verwendungszwecke werden dem Stahl nach dem Frischen noch sog. Stahlveredler, die Metalle Vanadium, Mangan, Chrom oder Nickel zugesetzt.

Ein großer Teil des Stahls wird zunächst zu mehrere cm dicken Platten, den ‘Brammen’, vergossen. Diese werden unmittelbar, erstarrt aber noch rotglühend, im Walzwerk zu Stahlblech ausgewalzt. Dabei durchläuft die Bramme nacheinander eine Anzahl von Walzen, wobei das Blech dünner aber dafür immer länger wird. Am Ende ist ein 2 mm starker, 2-3 m breiter, 100 m langer Blechstreifen entstanden, der aufgewickelt und mit Stahlbändern gesichert wird. Oft kann man auf offenen Eisenbahnwaggons die meterstarken Rollen von Stahlblech auf dem Weg zum Abnehmer bestaunen. Die Lager der großen Walzen, die das Blech auswalzen, sind größter Beanspruchung ausgesetzt und müssen häufig gewechselt werden. Das geschieht bei laufendem Betrieb, indem die ganze Einheit mit dem Kran herausgehoben und eine neue Einheit eingesetzt wird.

Warum muss das Gebrauchseisen immer etwas Kohlenstoff enthalten? Reines Eisen ist relativ weich und als Werkstoff ungeeignet. Zudem fängt es sehr leicht an zu rosten. Das weiche Metall wird nun mit einem kleinen Prozentsatz sprödem Nichtmetall ‘gedopt’, wodurch jenes an Duktilität verliert und an Festigkeit gewinnt. Der innere Aufbau der meisten Metallkristalle kann als übereinander liegende Schichten von Metallatomen beschrieben werden. Die Schichten werden bei äußerem Druck relativ leicht gegeneinander verschoben, was in der Duktilität, der Verformbarkeit von Metallen durch Hämmern und Pressen, zum Ausdruck kommt. Werden nun in die Lücken zwischen den größeren Metallatomen kleinere Nichtmetallatome wie eben Kohlenstoff eingelagert, so wird das Gleiten der Schichten behindert, die Duktilität wird herabgesetzt, das Material wird spröder.

Nur ein kleiner Teil der Lücken zwischen den Eisenatomen kann mit Kohlenstoff gefüllt werden ohne dass die Struktur sich ändert. Bei mehr als 8 mol% Kohlenstoff ( $\text{FeC}_{0.08}$ ) bildet sich eine andere Verbindung, Zementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Eine Besonderheit des Eisens besteht nun darin, dass je nach Temperatur sich zwei verschiedene Strukturen ausbilden, bei niedrigerer Temperatur das  $\alpha$ -Eisen, bei höherer Temperatur das  $\gamma$ -Eisen, wobei dieses mehr Kohlenstoff lösen kann als jenes. Aus der Schmelze im Hochofen wird beim Abkühlen zunächst das kohlenstoffreichere  $\gamma$ -Eisen, sog. Austenit, gebildet. Beim langsamen Abkühlen zerfällt Austenit in Ferrit (Kohlenstoff in  $\alpha$ -Fe) und Zementit. Beim schnellen Abkühlen, ‘Abschrecken’, bildet sich eine neue Eisen-Kohlenstoffverbindung, der Martensit (Kohlenstoff in tetragonal verzerrtem  $\alpha$ -Fe). Dieser bildet den härtesten Stahl.

Der Aufbau von Metallen ist generell kristallin, das kompakte Metall besteht aus kleinen, dicht ineinander greifenden Kristallkörnern. Durch Polieren und Ätzen kann diese Struktur sehr schön sichtbar gemacht werden. Die Art und Weise, wie sich die Kriställchen der verschiedenen Eisen-Kohlenstoff-Phasen an- und ineinander lagern, der Hütteningenieur spricht von ‘Gefügen’, bestimmt wesentlich die Materialeigenschaften: Härte, Zähigkeit, Elastizität, Zugfestigkeit. Auch die oben erwähnten Zusatzmetalle, die Stahlveredler, bedingen wesentlich die Ausbildung



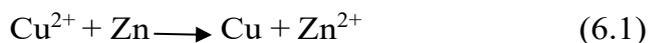
bestimmter Gefüge.

Zudem wird das Redoxpotential beeinflusst. Ein Partner des Redoxpaares (Kap.1.5) ist ja immer das kompakte Metall und hier kommt es auch auf dessen inneren Aufbau an. So entsteht z. B. durch Zusatz von Chrom, welches für sich kaum edler als Eisen ist, ein Gefüge, welches das Redoxpotential positiv verschiebt, man bekommt nichtrostenden Edelstahl.

Durch wechselnden Kohlenstoffgehalt, Zusatz von Stahlveredlern (Chrom, Vanadin, Mangan, Nickel, Molybdän, Wolfram u. a.) und thermische Behandlung, um ein bestimmtes Gefüge zu erreichen, können verschiedenartigste Stähle mit für den jeweiligen Anwendungszweck optimierten Eigenschaften erzeugt werden. So bietet die Stahlindustrie heute etwa 2500 Stahlsorten an.

### 6.3 Korrosion und Korrosionsschutz

In den Metallkapiteln werden edle und unedle Metalle unterschieden. Aus dem chemischen Verhalten wird deutlich, dass ein edles Metall vorwiegend als Metall vorliegt und nur schwer als Salz in Lösung zu halten ist, wohingegen bei den unedlen Metallen genau entgegengesetzte Verhältnisse herrschen. Die Alkalimetalle waren zunächst nur in Form ihrer Salze bekannt bevor Davy sie durch die Schmelzelektrolyse in den Metallzustand zwingen konnte. Unmittelbar anschaulich wird dies, wenn man z. B. Zinkblech in eine Lösung von Kupfersulfat taucht. Sofort scheidet sich metallisches Kupfer auf dem Zink ab. In der Lösung lässt sich anschließend Zink nachweisen.



Ausführlicher sind diese 'Galvanischen Elemente' in Kap.1.3, und in Kap.13 erklärt.

Metalle von Redoxpaaren, die gegenüber der Wasserstoffelektrode ein negativeres Potential haben, d. h. die in einem Galvanischen Element zusammen mit der Wasserstoffelektrode den negativen Pol bilden, reagieren auch unmittelbar mit den  $\text{H}^+$ -Ionen, d. h. sie lösen sich in Säure unter Wasserstoffentwicklung auf.



Bekanntermaßen rostet Eisen und Stahl (außer Edelstahl) unter dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit. Der Rost ist überwiegend das wasserhaltige Oxid  $\text{FeO}(\text{OH})$  und entsteht nach



Dieser oder ein ähnlicher Vorgang findet bei allen unedlen Metallen statt. Sie alle überziehen

sich an der Luft mit einer Oxidschicht. Für die Korrosion ist entscheidend, ob diese Oxidschicht fest auf dem Metall haftet oder nicht. Bei Aluminium (s. dort) haftet die Oxidschicht so fest, dass ein hauchdünner Überzug als Schutz genügt. Da sich Eisenrost aber von der Metalloberfläche ablöst, bildet er sich auf dem Metall immer von neuem bis schließlich das ganze Stück durchgerostet ist. Um Eisen vor dem Rosten zu schützen, wird es mit einem anderen, und zwar einem unedleren Metall, welches eine fest haftende Oxidschicht ausbildet, überzogen. Am gebräuchlichsten hierfür ist Zink. Eisenblech wird in flüssiges Zink eingetaucht, das Zink erstarrt beim Abkühlen und bildet einen dünnen Überzug. Zink ist unedler als Eisen, bildet aber eine relativ gut haftende Oxidschicht. Zudem ist es wegen der Tendenz, positive Ionen zu bilden, gegenüber dem Eisen leicht negativ aufgeladen. Da das Eisen bei der Oxidation negative Ladung abgibt (hier an das Zn), verhindert die negative Aufladung von Zn ihrerseits die Bildung positiver Eisen-Ionen, d. h. das Rosten.

Besonders für Konservendosen war es üblich, Eisenblech zu verzinnen. Hier gilt aber das Umgekehrte, weil Zinn edler ist als Eisen. An einer Stelle, wo der Zinnüberzug verletzt ist, kann die negative Ladung vom Eisen über das Zinn auf den Sauerstoff (in einer sauren Lösung auch auf die  $H^+$ -Ionen) fließen, wodurch die Rostbildung befördert wird. Man nennt eine solche Stelle ein 'Lokalelement'. Solche Lokalelemente bilden sich unfreiwillig wenn ein unedles Metall mit einem edleren Metall verunreinigt ist, z. B. Eisen mit Kupfer. Das kann etwa geschehen, wenn bei der Aufarbeitung von Autoschrott die Kupferkabel nicht sorgfältig entfernt worden sind. Das kupferhaltige Eisen verfügt dann über Lokalelemente, an denen die Rostbildung verstärkt einsetzt.

An Schiffsrümpfen werden Stücke unedler Metalle, meist Aluminium, angebracht. Durch die Lösungstendenz des unedlen Metalls im Salzwasser wird der ganze Schiffsrumpf leicht negativ aufgeladen, was, wie oben, die Rostbildung am Eisenkörper verhindert. Man bezeichnet dies als Opferanode.

Soll im Labor mit Hilfe eines unedlen Metalls und Säure Wasserstoff entwickelt werden, so kann man beobachten, wie an Zinn- oder Zinkgranalien nach Zugabe von wenig Kupfersulfat die Wasserstoffentwicklung viel lebhafter stattfindet als vorher. Wie oben erklärt, scheidet sich etwas Kupfer am Zn ab und es entstehen Lokalelemente. Dort fließt die negative Ladung vom Zink über das Kupfer auf die  $H^+$ -Ionen, die am edleren Metall viel leichter entladen werden als am unedlen Zink. Wird ein Zinkblech mit einem Kupferblech leitend verbunden und beide in Säure getaucht, so sieht man den Wasserstoff sich am Kupfer entwickeln während das Zink in Lösung geht.

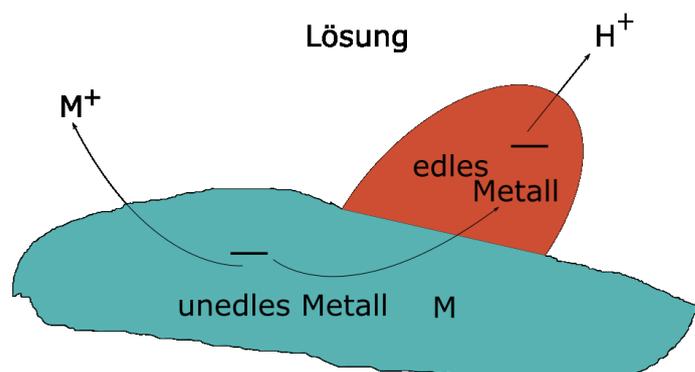


Abb. 6.3 Lokalelement