

Die Schnellbestimmung der Basizität der basischen S.M.-Schlacken mit Hilfe ihrer Mineral-Paragenesen^{*)}

Von F. Trojer, Radenthein

Mit 20 Textabbildungen

(Die Mineralparagenesen, wie sie nach den bekannten Zwei- und Dreistoffsystemen zu erwarten sind. Die mineralogische Zusammensetzung verschieden basischer Schlacken. Die Schnellbestimmung der Basizität und ihre Genauigkeit.)

Der Ablauf der Schmelzvorgänge im basischen S.M.-Ofen ist in außerordentlichem Maße von der chemischen Zusammensetzung der Schlacken abhängig. Dies trifft mittelbar oder unmittelbar für den Grad der Entschwefelung, der Entphosphorung, des Mangan-Ausbringens, des Kohlenstoff-Abbrandes usw. zu. Es besteht daher das große Bedürfnis nach einer jederzeit möglichen raschen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung oder wenigstens der Basizität der Schlacke. Auf Grund analytischer Schnellbestimmungen von CaO und SiO₂ während des Schmelzverlaufes konnten aber die Schlacken bisher noch nicht entsprechend beeinflusst werden, da die diesbezüglichen Methoden nicht schnell genug sind. So dienen zur Beurteilung der Schlackenzusammensetzung bisher, wenn überhaupt, nur indirekte Methoden, welche sich auf verschiedene Schlackenmerkmale, wie Viskosität (5), die Oberfläche, Farbe und Struktur der erstarrten Schlacken (1), (4), (11), oder das spezifische Gewicht (6) stützen. Dabei darf nicht übersehen werden, daß diese Methoden infolge der mannigfaltigen Zusammensetzung der Schlacken erheblich kompliziert werden, so daß man damit nicht bestimmte Werte, sondern nur mehr oder weniger große Bereiche der Basizität angeben kann. Es wurde auch versucht, die Abhängigkeit des FeO:Fe₂O₃-Verhältnisses von der Basizität zur Bestimmung derselben zu benutzen (16). Schließlich besteht dann noch die Möglichkeit, die Basizität der Schlacken im erstarrten Zustande mit Hilfe ihrer Mineralparagenesen zu bestimmen. Dies griffen M. Tennenbaum und T. L. Josef (12) auf und legten dar, daß man hiermit die Basizität in fünf Minuten bestimmen könnte. Allerdings reicht die von ihnen angegebene Genauigkeit für die betrieblichen Bedürfnisse noch nicht aus. Ihre Methode wurde jedoch weiter verfolgt und durch eingehende mikro-

skopische Untersuchungen in der Genauigkeit wesentlich erhöht.

Die Mineralparagenesen der basischen S.M.-Schlacken

Die basischen S.M.-Schlacken bestehen, abgesehen von meist sehr geringen Fluorid-, Sulfid- und Gas-mengen, aus den Oxyden SiO₂, FeO, MnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅ und geringen Mengen von Alkalien. Beim Erstarren bilden sich daraus bestimmte Mineralparagenesen, über deren Art schon weitgehend die bekannten Systeme CaO-FeO-SiO₂, CaO-MnO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, FeO-CaO, FeO-MgO und FeO-MnO Auskunft geben. Zur Bestimmung der Mineralkomponenten selbst liegen auch schon genügend Daten vor, die sich aus Untersuchungen von Zementen (7), (10), Magnesitsteinen (15), (17), Schlacken (3) und aus anderer Literatur (2) entnehmen lassen.

Eine kurze Durchbesprechung der einschlägigen Phasengleichgewichte, welche sich aus den obigen Systemen ableiten lassen, ist zum Verständnis der Mineralparagenesen zweckmäßig.

Das System CaO-FeO-SiO₂

Das System CaO-FeO-SiO₂ wurde von N. L. Bowen, J. F. Schairer und E. Posnjak (13) erarbeitet. Es ist leider im basischen Teil, der für die basischen S.M.-Schlacken interessiert, nicht vollständig, weshalb versucht wurde, diesen Teil in bezug auf die Phasengleichgewichte nach anderen Schrifttumsangaben zu ergänzen. Die Abb. 1 stellt einen Entwurf der Phasengleichgewichte dar. Die einzelnen Verbindungen bzw. Mineralkomponenten sind in das Diagramm mit den in der Zementindustrie üblichen Abkürzungen eingetragen. Das schraffierte Feld stellt den Bereich der basischen S.M.-Schlacken dar, wenn alles MnO und MgO mit FeO unter RO zusammengefaßt und gleich dem FeO gesetzt wird. Folgende Mineralkomponenten können auftreten:

^{*)} Kurze Fassung der in den Berg- und Hüttenmännischen Monatsheften (1947), Heft 1/3, erschienenen ausführlichen Arbeit.

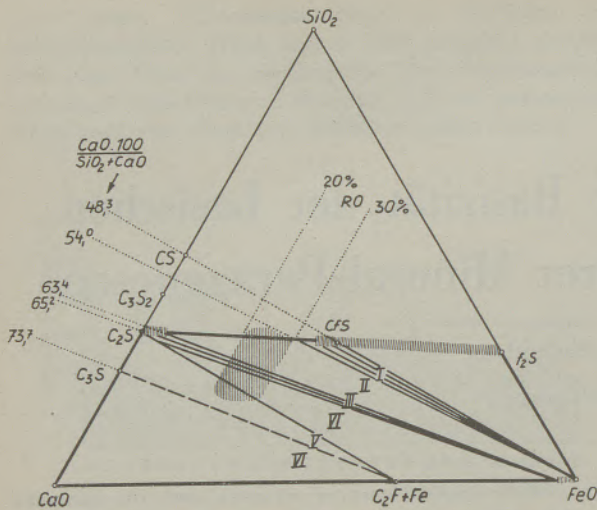


Abb.1 Die Phasengleichgewichte im basischen Teil des Systems CaO-FeO-SiO₂.

Pseudo-Wollastonit = α -CaO.SiO₂ bzw. Mischkristalle zwischen β -CaO.SiO₂ und FeO.SiO₂ vom Wollastonit-Typus = (Cf)S; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}_2$; Ferro-Monticellit = CaO.FeO.SiO₂ = CfS und die Mischkristalle zwischen CfS und β -C₂S (Mischungslücke); Dikalziumsilikat = $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in 3 Modifikationen als α -, β - und γ -C₂S; Trikalziumsilikat = $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ und die freien Oxyde CaO, FeO, und schließlich noch Dikalziumferrit = $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ gemäß der Reaktion $2\text{CaO} + 3\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ (8), (14).

In der Abb. 1 bedeuten die Konoden und die Felder I und III Zweiphasengleichgewichte, die Felder II, IV, V und VI Dreiphasengleichgewichte bzw. 2- und 3gliedrige Mineralparagenesen. Wie man sieht, hängen

die Phasengleichgewichte von der Basizität $\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{SiO}_2 + \text{CaO}}$

sehr ab, deren Zahlenwerte an der linken Seite des Diagramms aufgetragen sind. Man bemerkt am Verlauf der Konoden, daß CaO basischer als FeO ist, daß das CaO mit zunehmender Basizität das FeO aus der silikatischen Bindung verdrängt und freisetzt. Bezogen auf den Bereich der S.M.-Schlacken, würde FeO mit Überschreiten der Konode C₂S - CfS bei 30% RO schon bei einer Basizität von etwa 52 freigesetzt werden, bei 20% RO aber erst mit Erreichen einer Basizität von etwa 60. Die Konode C₃S - C₂F ist strichliert, um anzuzeigen, daß bei Raumtemperatur erhaltengebliebene C₃S metastabil ist.

Das System CaO-MnO-SiO₂

In der Abb. 2 sind die Phasengleichgewichte im basischen Teil, soweit bekannt, zusammengefaßt. Sie sind einfach, im wesentlichen gleich denen des Systems mit FeO. Außer den Mineralien der CaO-SiO₂-Seite gibt es die Verbindungen:

Glaukochroit = CaO.MnO.SiO₂ = CMnS und Manganosit = MnO, jenseits der Konode C₂S - CMnS gäbe es noch die analogen Wollastonit-Mischkristalle (Ca,

Mn)O.SiO₂. Das CaO ist basischer als MnO, es vermag das MnO aus der silikatischen Bindung zu verdrängen und freizusetzen.

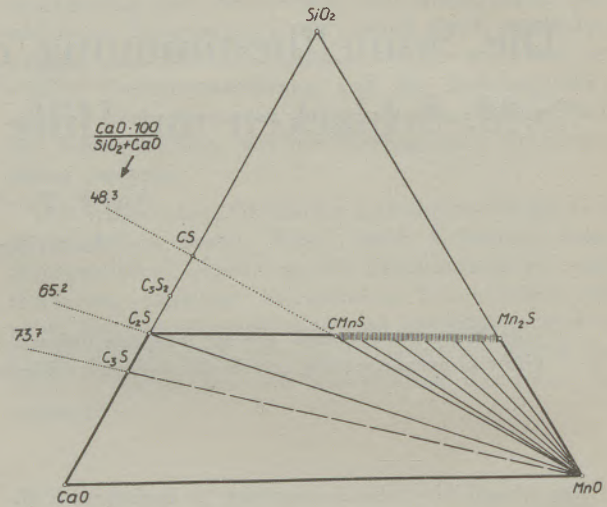


Abb.2 Phasengleichgewichte im basischen Teil des Systems CaO-MnO-SiO₂.

Das System CaO-MgO-SiO₂

Am besten bekannt sind die Phasengleichgewichte dieses Systems. Nach Abb. 3 gibt es außer den Verbindungen der CaO-SiO₂-Seite im basischen Teil noch die Mineralien:

Monticellit = CaO.MgO.SiO₂ = CMS; Merwinit = $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{MS}_2$ mit sehr kleinem, noch nicht abgegrenztem Existenzbereich und teilweiser Mischbarkeit mit β -C₂S; Periklas = MgO. Eine Ausscheidung des C₃S aus dem Schmelzfluß ist in diesem System nicht möglich, da die betreffenden Oxydgemische erst über 1900° C schmelzen. C₃S kann sich daher höchstens im festen Zustand bilden.

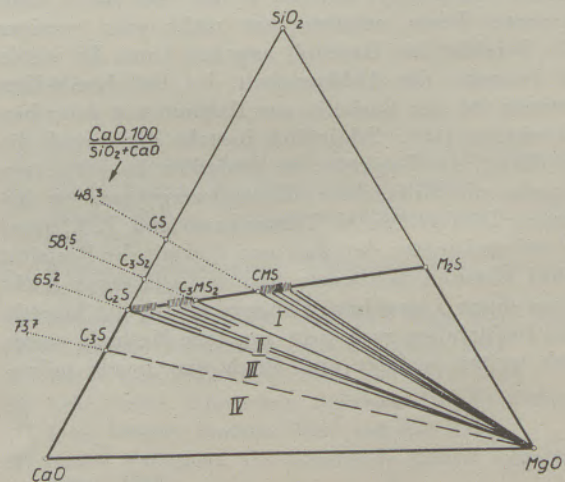


Abb.3 Die Phasengleichgewichte im basischen Teil des Systems CaO-MgO-SiO₂.

Zahlentafel 1
Die Zusammensetzung der beschriebenen Schlacken.

Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Alk.	P ₂ O ₅	MoO ₃	Cr	CaF ₂	S	$\frac{\text{CaO}^* \cdot 100}{\text{SiO}_2 + \text{CaO}^*}$
1	31,4	1,0	1,2	5,15	13,45	5,4	34,15	0,12	0,18	—	3,6	0,00	0,03	51,9
2	27,7	2,3	1,5	7,9	13,6	7,0	36,2	0,20	0,48	—	—	—	0,16	56,3
3	29,3	2,56	1,05	6,1	12,35	7,45	39,2	0,15	0,37	—	—	—	0,18	57,8
4	29,0	2,9	0,45	4,1	9,6	9,1	42,75	0,12	0,14	—	—	—	0,21	59,0
5	27,5	2,5	1,05	3,5	8,8	8,9	45,4	0,23	0,18	—	—	—	0,23	62,2
6	25,7	2,2	0,45	4,5	8,35	8,5	47,15	0,15	0,28	—	—	—	0,27	64,6
7	23,5	2,3	1,05	5,6	8,2	9,05	48,0	0,12	0,37	—	—	—	0,25	66,9
8	21,8	1,15	1,65	6,65	6,65	6,0	52,6	0,05	0,78	—	1,1	0,00	0,22	70,3
9	16,45	1,55	0,00	11,2	5,9	5,3	47,6	0,09	0,6	0,01	6,1	0,85	0,16	74,0

Die Phasengleichgewichte bzw. Mineralparagenesen ändern sich schon mit geringer Erhöhung der Basizität sehr. Wieder ist CaO basischer als MgO. In ihrer Tendenz, sich mit SiO₂ zu Orthosilikaten zu verbinden, reihen sich die basischen Oxyde, mit den aktivsten zuerst, wie folgt: CaO, MgO, MnO, FeO. Das besagt, daß CaO aus einem Monticellit-Mischkristall der Art CaO · (Mg, Mn, Fe) O · SiO₂ zuerst das FeO freisetzt und CaO · MgO · SiO₂ zuletzt abgebaut wird. Damit sind sehr deutliche Strukturänderungen verbunden, die zur Basizitätsbestimmung leicht ausgenützt werden können.

Die Oxyde FeO, MnO und MgO sind untereinander auch ternär lückenlos mischbar.

Das System CaO-RO-SiO₂

In den S. M.-Schlacken sind stets die 3 Oxyde MgO, MnO und FeO vorhanden, daher gelten die besprochenen Phasengleichgewichte nicht für sich allein, sondern nur in Kombination miteinander. Das System CaO-RO-SiO₂ wird sich jedoch nicht wesentlich von den reinen Systemen unterscheiden, da es viele Analogien zwischen den 3 Systemen gibt und die 3 Oxyde FeO, MnO und MgO sich nicht nur in freiem Zustand, sondern auch in silikatischer Bindung (Mischkristallreihen unter den Kalk-Olivinen z. B.) weitgehendst isomorph verhalten.

Welche Verbindungen die Oxyde Fe₂O₃, Cr₂O₃ und Al₂O₃ in den S. M.-Schlacken bilden, kann man ebenfalls aus den bekannten Phasengleichgewichten der Systeme CaO · Al₂O₃ · SiO₂, CaO · Fe₂O₃ · SiO₂, CaO · Fe₂O₃ · MgO und CaO · Al₂O₃ · MgO ableiten. Danach werden die 3 Oxyde, solange der CaO-Gehalt der Schlacken zur völligen Sättigung der Kieselsäure zu C₂S nicht ausreicht, Spinelle bilden. Bei Basizitäten über 65,2 werden die Spinelle der Reihe nach abgebaut und sich die Oxyde Fe₂O₃, Cr₂O₃ und Al₂O₃ mit CaO zu 2CaO · Fe₂O₃, 2CaO · Cr₂O₃, 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ und 3CaO · Al₂O₃ verbinden. C₃S kann sich erst dann bilden, wenn über den CaO-Bedarf des C₂F und bei Gegenwart von Al₂O₃ und einem Mol-Verhältnis

$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{0 \text{ bis } 1}$ des C₄AF, weiteres CaO zugegen ist.

Bei einem Mol-Verhältnis von $\frac{0 \text{ bis } 1}{1}$ muß, ehe C₃S er-

scheint, das CaO zur quantitativen Absättigung des restlichen Al₂O₃ zu C₃A reichen. Reicht der CaO-Gehalt der Schlacken aus, um darüber hinaus alle Kieselsäure zu C₃S zu binden, dann wird sich mit jeder weiteren CaO-Zunahme freies CaO abscheiden.

Nun wurden zahlreichen S. M.-Schmelzen in Abständen von 15—20 Minuten Schlackenproben entnommen und diese schon im Hinblick auf den Zweck einer Schnellbestimmung in einer Kupfer-Kokille rasch zur Erstarrung gebracht. Die Abkühlungszeit betrug bei allen Proben etwa 3 Minuten. Von den Schlacken wurden dann unter Verwendung von Alkohol Dünn- und Anschliffe hergestellt. Bei der Vielzahl der vorkommenden Verbindungen war es zur Erarbeitung der Zusammenhänge zwischen der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung zuerst nötig, von beiden Beobachtungsmöglichkeiten des Durch- und Auflichtes Gebrauch zu machen. Es werden hingegen nur jene Schlacken beschrieben, von denen die Testaufnahmen gemacht wurden, welche anschließend zur mikroskopischen Bestimmung der Basizität dienen sollten. Die chemischen Zusammensetzungen der beschriebenen Schlacken sind in der Zahlentafel 1 zusammengefaßt.

Die Schlacke 1 mit der Basizität 51,9

Die Schlacke besteht aus Spinell, Wollastonit-Mischkristallen und Glas. Es fehlen CRS und freies RO. Die Schlacke liegt in ihrer Zusammensetzung jenseits des binären Schnittes C₂S · CRS. Die Wollastonit-Mischkri-

*) CaO' = CaO abzüglich des im 3CaO · P₂O₅ gebundenen CaO. Da P₂O₅ wesentlich saurer ist als SiO₂, muß dieses an P₂O₅ gebundene CaO vom Gesamt-CaO abgezogen werden, ehe die Basizität errechnet wird.

Die Schlacken 2 bis 7 entstammen einer Schmelze.

stalle sind dünnfelig, lamellar, und ordnen sich, wie die Abb. 5 zeigt, zu Paketen zusammen. Die Spinelle befanden sich schon in der flüssigen Schlacke in fester Form. Das Glas zwischen den Wollastonit-Lamellen wird wahrscheinlich saurer sein als die Wollastonite. In Schlacken solcher und etwas höherer Basizität erhält man bei rascher Abkühlung stets auch Glas als Gefügebestandteil.

Zur Erkennung der Mineralkomponenten im Auflicht werden Ätzmittel verwendet, deren Zusammensetzung und Wirksamkeit in der Zahlentafel 2 aufgezeichnet sind. Gleichzeitig enthält die Zusammenstellung auch Angaben über Reflexionsvermögen und die Schleifhärte der Mineralien, die zur Erkennung ebenfalls sehr dienlich sind.

Die Schlacke 2 mit der Basizität 56,3

Die Schlacke enthält die Komponenten Spinell, Spuren von β -C₂S-CMS-Verwachsungen, CRS, (Fe, Mn)O und Glas. Die Mineralkomponenten werden stets nach ihrer Ausscheidungsfolge gereiht. Im besonderen ist zum Auftreten des (Fe, Mn)O zu bemerken: diese Mineralkomponente ist nicht völlig opak, wie es reines FeO wäre. Sie enthält, wie sich noch später zeigen wird, MnO, und verhält sich gegenüber den Ätzmitteln 1—3 gleich wie FeO und MnO. Die Formel wäre daher mit (Fe, Mn)O zu schreiben und das Mineral kurzerhand mit Wüstit zu bezeichnen. Die Wüstite setzen sich gerne an die Spinellecken und -kanten an und strecken sich von diesen Kristallisationszentren rosettenartig aus.

Im Auflicht sind die Wüstite hellweiß und auch bei geringer Vergrößerung der Abb. 5 noch sichtbar. Das Auftreten des Wüstits zeigt, daß die Schlacke auf der basischen Seite des binären Schnittes C₂S-CRS liegt, und daß bei Erhöhung der Basizität vor allem FeO freigesetzt wird. Nach den Phasengleichgewichten müssen dann aber auch die Metasilikate durch Orthosilikate ersetzt werden. Die jetzt nach Abb. 5 kurztafeligen, bisweilen lanzettförmigen Kristalle sind nach den optischen Eigenschaften Kalkolivin, von der Zusammensetzung CRS, wobei das RO überwiegend aus MgO und MnO besteht. Wieder liegen die CRS-Kristalle durchwegs in Glas eingebettet, welches vom Ätzmittel 1 nicht, wohl aber von HF angegriffen und gefärbt wird, siehe die Abb. 6. Die Spuren von β -C₂S-CMS-Verwachsungen werden bei den basischen Schlacken an Hand der Abb. 11 und 13 näher beschrieben.

Die Spinelle sind idiomorph, und zwar oktaedrisch ausgebildet. Des weiteren sind sie zonar gebaut, wobei sich einzelne Zonen wiederholen können. Durch die Erzzugaben während des Schmelzverlaufes wird das Fe₂O₃:Al₂O₃-Verhältnis häufig geändert, was auf die Kristallisationsfolge der Spinellanwachsungen von Einfluß ist.

Die Schlacke 3 mit der Basizität 57,8

Die Schlacke enthält die Komponenten: Spinell, β -C₂S-CMS-Verwachsungen, CRS, (Mn, Fe)O, (Fe, Mn)O und Glas. Im Dünnschliff bemerkt man, daß die Kristallisation des Wüstites mit einem MnO-reicheren Mischkristall beginnt, dessen Zusammensetzung ungefähr (Mn, Fe)O sein muß, also sich mehr dem Manganosit nähert. Wenn nun auch diese Phase künftig

mit Manganosit bezeichnet wird, so möge doch immer in Erinnerung bleiben, daß es sich hier wie auch bei Wüstit um Mischkristalle mit einer vorherrschenden MnO- bzw. FeO-Komponente handelt. Die Manganositektalle, welche vor dem Wüstit kristallisieren, werden sogleich nach ihrem Auftreten von CRS eingeschlossen und dadurch dem Ausgleich mit der nachfolgenden eisenreicheren Mischkristallphase, die sich meist außerhalb der CRS-Kristalle im Glas befindet, entzogen. Aus der Reihenfolge der Freisetzung des FeO und MnO mit Erhöhung der Basizität ergibt sich, daß MnO basischer als FeO ist. Im Auflicht sind die beiden, Wüstit und Manganosit, nur schwer voneinander zu unterscheiden, man wird sie meist als eine einzige RO-Phase ansehen (Abb. 7). Die CRS-Kristalle änderten sich nicht. Sie werden von Glas eingebettet. Die β -C₂S-CMS-Verwachsungen treten schon reichlicher auf.

Die Schlacke 4 mit der Basizität 59,0

Die Schlacke enthält die Komponenten: Spinell, β -C₂S-CMS, CRS, (Mn, Fe)O, (Fe, Mn)O, Glas. Entsprechend der höheren Basizität treten die Verwachsungen zwischen β -C₂S und CMS stärker auf. Ohne Ätzung würden sich die Verwachsungen von den anderen Silikaten nur schwer mit Hilfe der Schleifhärten unterscheiden. Die CRS-Kristalle liegen schon in bedeutend weniger Glas eingebettet. Eine Ätzung mit HF hebt dies in der Abb. 9 kontrastreicher hervor. Manganosit und Wüstit nehmen eutektische Formen an.

Die Schlacke 5 mit der Basizität 62,2

Die Schlacke enthält die Komponenten: (Mg, Mn)O, β -C₂S-CMS, (Mn, Fe)O, (Fe, Mn)O und Glas. Spinell scheint sich in den RO-Phasen in fester Lösung zu befinden.

Die Schlacke enthält viel β -C₂S mit CMS in Parallelverwachsung. Dies erkennt man in der Abb. 10 bei 100facher Vergrößerung ohne weiteres, noch viel deutlicher aber bei stärkerer Vergrößerung, so in Abb. 11. Die β -C₂S-Lamellen sind durch das Ätzmittel 1 dunkel gefärbt und von CMS sauber getrennt. Das CMS hat im Anschliff die gleichen Eigenschaften wie die übrigen die Parallelverwachsungen umlagernden CRS-Kristalle. Erst nach 50 Sekunden dauernder Ätzung beginnt sich das CMS zwischen den β -C₂S-Lamellen zu verfärben, genau wie reines CMS, während bei dieser längeren Ätzung die umlagernden CRS-Kristalle ungefärbt bleiben. Ein optischer Nachweis der sehr feinen CMS-Zwischenlagerungen wäre wohl aussichtslos. Die β -C₂S-CMS-Komponenten sind entweder zerfallener Merwinit oder ein zerfallener C₃MS₂- β -C₂S-Mischkristall. Jedenfalls steht aber fest, daß das CaO auch den Mischkristall CRS sprengt, ihm die CMS-Komponente entnimmt und sie zum Aufbau von C₃MS₂ bzw. einem C₃MS₂- β -C₂S-Mischkristall verwendet. Von C₃MS₂ selbst ist in den Schlacken nichts mehr zu sehen. Der Zerfall geht offenbar nach der Gleichung: $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ vor sich. Die Anwesenheit einer zweiten CRS-Komponente (Abb. 11), die die Parallelverwachsungen umsäumt, führt zum Schluß, daß sie überwiegend aus Glaukochroit = CaO · MnO · SiO₂ besteht, was mit den optischen Anhaltspunkten übereinstimmt. Vom CaO

FeO · SiO₂ ist kaum mehr etwas vorhanden, es ist ja auch das FeO in den basischen Schlacken schon längst freigesetzt worden, und MnO gerade im Begriff, völlig aus den Silikaten verdrängt zu werden. Hierbei ist aber die Verdrängung dieser Oxyde aus den Silikaten nicht so scharf zu verstehen, daß das MnO etwa erst nach völliger Freisetzung des FeO verdrängt wird. Mehrere Anzeichen deuten auf starke Überschneidungen hin.

Jetzt ist auch der Augenblick gekommen, wo das CaO das MgO aus den Silikaten zu verdrängen beginnt, trotzdem noch geringe CMnS-Mengen vorhanden sind. Die neuen, sehr harten polygonalen Querschnitte sind optisch Periklas mit wahrscheinlich MnO in fester Lösung (Abb. 10). Jetzt sind also drei RO-Phasen zugegen, die im Gleichgewichtsfalle eine Phase bilden sollten. Vom Spinell ist nichts mehr zu bemerken, wahrscheinlich befindet er sich in Periklas in fester Lösung.

Die Schlacke 6 mit der Basizität 64,6

Die Schlacke besteht aus (Mg, Mn)O, β -C₂S · CMS, (Mn, Fe)O und (Fe, Mn)O. Die Basizität der Schlacken reicht noch nicht aus, um gemäß den Phasengleichgewichten der Abb. 1—3 die Silikate völlig in C₂S überzuführen. Immerhin ist jetzt auch sämtliches CMnS und längst natürlich CFS abgebaut. Was an CRS noch vorhanden ist, besteht aus CMS, welches mit β -C₂S lamellar verwachsen ist, Abb. 12 und 13. Die verschiedenen RO-Phasen (Abb. 13) lassen sich durch kurzzeitige HF-Ätzung voneinander deutlich trennen, indem eben die einzelnen Oxyde verschieden rasch auf das Ätzmittel reagieren. Am schnellsten verfärbt sich Wüstit, dann folgt Manganosit, während Periklas erst reagiert, wenn Wüstit und Manganosit schon längst intensiv gefärbt sind. Die Spinelle scheinen sich in den RO-Phasen in Lösung zu befinden. Glas ist nicht mehr vorhanden. Damit endet eine Reihe, welche sich von den sauren S. M.-Schlacken bis zu jenen mit der Basizität von 65 verfolgen läßt. Die sauren Schlacken erstarren bei der hier zugrunde gelegten Abkühlungsgeschwindigkeit fast zur Gänze glasig, die hochbasischen jedoch vollkristallin.

Die Schlacke 7 mit der Basizität 66,9

Die Schlacke ist vollkristallin und besteht aus (Mg, Mn)O, β -C₂S, (Mn, Fe)O und (Fe, Mn)O. Schon im ungeätzten Zustand erkennt man, wie sehr sich die Struktur und Textur der Schlacke gegenüber den weniger basischen geändert hat. Die Schlacke enthält nur mehr wenig rundliche Silikate, die aus β -C₂S bestehen, welche polysynthetisch verzwilligt sind (Abb. 14 und 15). Näheres über den inneren Aufbau der einzelnen C₂S-Modifikationen ist aus den ausgezeichneten Untersuchungen von B. Tavasci an Portlandzementklinkern (7) zu entnehmen. Das β -C₂S wandelt sich nicht in die γ -Modifikation um. Es wurde offenbar durch die geringen P₂O₅-Gehalte der Schlacke stabilisiert. Die binären Ausscheidungen von β -C₂S und Manganosit nehmen einen größeren Raum ein als dem näherungsweise errechneten Eutektikum entspricht. Viel von diesem Eutektikum ist daher nur Scheineutektikum = Feinkörnigkeit durch rasche Abkühlung. Unmittelbar an der Abkühlungsfläche besteht die Schlacke ausschließlich aus Scheineutektikum. Dabei

werden große Felder des Scheineutektikum von einem einzigen C₂S-Kristall eingenommen. Die Kristallisation der Schlacke endet mit den schon von der Schlacke 6 her bekannten feinkörnigen Wüstitausscheidungen. Diese Schlacke hat die Konode C₂S · RO der Abb. 1—3 erreicht. Es dürfte schon aufgefallen sein, daß die silikatische Erstkristallisation stets den aufgezeigten Gleichgewichtsbedingungen entspricht.

Die Schlacke 8 mit der Basizität 70,3

Die Schlacke setzt sich zusammen aus (Mg, Mn)O, β -C₂S, (Mn, Fe)O, C₃S, C₄AF, (Fe, Mn)O. Die Übersichtsaufnahme der Abb. 18 zeigt links oben und rechts unten einige Periklase in der üblichen rundlichen idiomorphen Gestalt, des weiteren rechts oben größere primäre β -C₂S-Kristalle (so auch in den Abb. 16 und 17). Nun reicht die Basizität schon aus, um das Fe₂O₃, Cr₂O₃ und Al₂O₃ von den Spinellen zu C₄AF und 2CaO · Cr₂O₃ umzubilden. Letztere bilden nach den Abb. 16 und 17 einen Mischkristall. Auch die chemischen Eigenschaften sprechen dafür, denn die Mischkristalle reagieren, wie sonst reines C₄AF, mit (NH₄)₂S nicht, und mit konz. HF erst in der fünffachen Zeit. Reines 2CaO · Cr₂O₃ ist gegen beide Ätzmittel völlig indifferent. Für die teilweise Umbildung des C₂S zu C₃S ist auch noch etwas CaO vorhanden. Das C₃S kristallisiert zunächst nicht primär, sondern befindet sich in einem ternären Eutektikum von C₄AF · (Fe, Mn)O · C₃S. Es wird von Ätzmittel 1 wie C₂S intensiv gefärbt. Seine Kristallisationskraft ist außerordentlich groß, selbst im Eutektikum kristallisiert es idiomorph, in tafelförmigen Individuen (Abb. 17). Die eutektische Verteilung des C₃S überblickt man bei schwacher Vergrößerung ausgezeichnet nach einer Ätzung mit (NH₄)₂S. (NH₄)₂S färbt C₃S in 15—30 Sekunden intensiv, eignet sich daher zur Schnellbestimmung sehr gut. Sämtliches C₃S ist frei von Zerfallerscheinungen. Auffallenderweise ist die letzte RO-Phase im Durchlicht heller als die Wüstitausscheidungen der vorhergehenden Schlacken, also FeO-ärmer geworden und dadurch mehr an den Manganosit herangerückt. Es ist daher vielleicht nicht mehr berechtigt, von Wüstit zu sprechen, und richtig, diese Phase allein mit (Fe, Mn) O zu charakterisieren.

Immerhin wird noch nicht alles FeO vor der C₃S-Bildung zu C₂F + Fe umgebaut, offenbar hemmen Isomorphiebeziehungen zwischen MnO und FeO diese Reaktion. Hier scheinen sich die Phasengleichgewichte der Abb. 1 und 2 zu überschneiden. Die bei den Schlacken 6 und 7 aufgetretenen feinstkörnigen Wüstitrestausscheidungen fehlen hier ganz.

Die Schlacke 9 mit der Basizität 74,0

Die Schlacke besteht aus 2CaO · Cr₂O₃, C₃S, β -C₂S und RO. Die Schlacke weist zwar einen hohen Cr₂O₃-Gehalt auf, kann aber, da dies keinen Einfluß auf die Struktur der Silikate ausübt, in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden. Ja gerade hier zeigt sich eine weitere Stärke der Methode: sie ist von Mn, Cr und anderen leicht abbrennbaren Legierungsbestandteilen des Metallbades unabhängig, da man sich bei der Basizitätsbestimmung auch nur auf die Silikate zu stützen braucht, und zum Beispiel vom FeO : Fe₂O₃-Verhältnis vollkommen unabhängig ist.

Die Schlacke enthält große primäre C_3S -Tafeln. Mitunter zeigt das primäre C_3S Zerfallserscheinungen nach der Gleichung $3CaO \cdot SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + CaO$. Die Zerfallsprodukte lassen sich mit $(NH_4)_2S$ oder H_2O ausgezeichnet entwickeln. Immer ist aber das zerfallene C_3S in seiner ehemaligen Kristallform, als Pseudomorphose von $2CaO \cdot SiO_2 + CaO$ nach C_3S , bildlich als „ C_3S -Phase“ erhalten. Das heißt, nie konnten die Zerfallsprodukte mit den eutektischen Schmelzen abreagieren, oder der Zerfall des Trikalziumsilikates tritt erst unter der eutektischen Temperatur der vorliegenden Schlacken ein. Des weiteren enthält die Schlacke erhebliche Anteile eines β - C_2S -RO-Eutektikums, dessen Bestandteile sich einzeln mit HF und alkoholischer HNO_3 nachweisen lassen. Periklas ist nirgends zu finden, scheinbar befindet er sich in der RO-Phase, die hier im Durchlicht noch mehr aufgehellert erscheint. Auch sind kaum Unterschiede in den FeO-Gehalten der einzelnen RO-Kriställchen zu finden, so daß es sich um eine recht einheitliche Phase handelt, die sich mit HF färben läßt.

Die Schnellbestimmung der Basizität

Die gewonnenen Testbilder sind so charakteristisch, daß eine Verwechslung untereinander bei einiger Kenntnis der Schlacken ausgeschlossen ist. Ja es sind sogar Schätzungen in den Mengenverhältnissen der Komponenten, zum Beispiel an Schlacken, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den Schlacken 4 und 5, 6 und 7, 8 und 9 liegen, möglich. An 78 verschiedenen Schlacken wurden nun mit Hilfe dieser Testbilder durch Schätzung der Mengenverhältnisse der Mineralkomponenten im ganzen 148 Bestimmungen der Basizität vorgenommen und die Werte den tatsächlichen, analytisch bestimmten gegenübergestellt. In dem daraus erzielten Zusammenhang der Abb. 20 streuen die geschätzten Werte gleichmäßig um die tatsächlichen Werte. Die Streuung beträgt stellenweise

$\pm 1,5$ Einheiten $\left(\frac{CaO' \cdot 100}{SiO_2 + CaO'} \right)$, was bei einer durchschnittlichen Summe $CaO + SiO_2 = 70$ bis 75% einer Streuung von $\pm 1\%$ CaO gleichkommt. Bedenkt man noch, daß Irrtümer durch übersehene „Kalkkörner“ wohl bei der chemischen, nicht aber bei der mikroskopischen Untersuchung vorkommen können, darf die Genauigkeit als befriedigend angesehen werden. Zur Erprobung dieser Methode bei Basizitäten über 67 war zu wenig Material vorhanden, doch geht man sicher nicht fehl, wenn man auch darüber dieselbe Genauigkeit annimmt, zumal die höchstbasischen Schlacken nicht minder große Unterschiede in den Mineralparagenesen, ihrer Struktur und Textur aufweisen. Zur Mineralbestimmung müssen unbedingt die angegebenen schwachen Ätzmittel verwendet werden, da sonst, bei Verwendung einer 5%igen Salzsäure, die Feinheiten, zum Beispiel der β - C_2S -CMS-Verwachsungen und die Zwillingslamellen des β - C_2S , verloren gehen und man diese Mineralien dann einer Mineralart zurechnen würde. Die geringen C_4AF -Gehalte würden durch die starke Säure unterdrückt werden. Tennenbaum fand zum Beispiel C_3S erst bei Basizitäten von 75, tatsächlich ist es aber mit Ammonsulfid schon bei Basizitäten von 70 in kleinen Kriställchen als Bestandteil des Eutektikums nachweisbar.

Die Bestimmung erfordert einschließlich Probenahme aus dem Ofen höchstens zehn Minuten. Die Schlacken kühlen in dicken Kupferkokillen in drei Minuten soweit ab, daß sie weiter durch Wasser abgeschreckt werden können. Das Schleifen einschließlich Polieren braucht in beschleunigter Weise fünf Minuten und die Ätzung mit der Beobachtung eine Minute.

Für Schlacken zu Beginn der Schmelze braucht man alkoholische HNO_3 , für Schlacken, welche die Basizität 66 überschreiten, HF, und schließlich für solche mit der Basizität über 70, also am Ende des Schmelzprozesses, $(NH_4)_2S$.

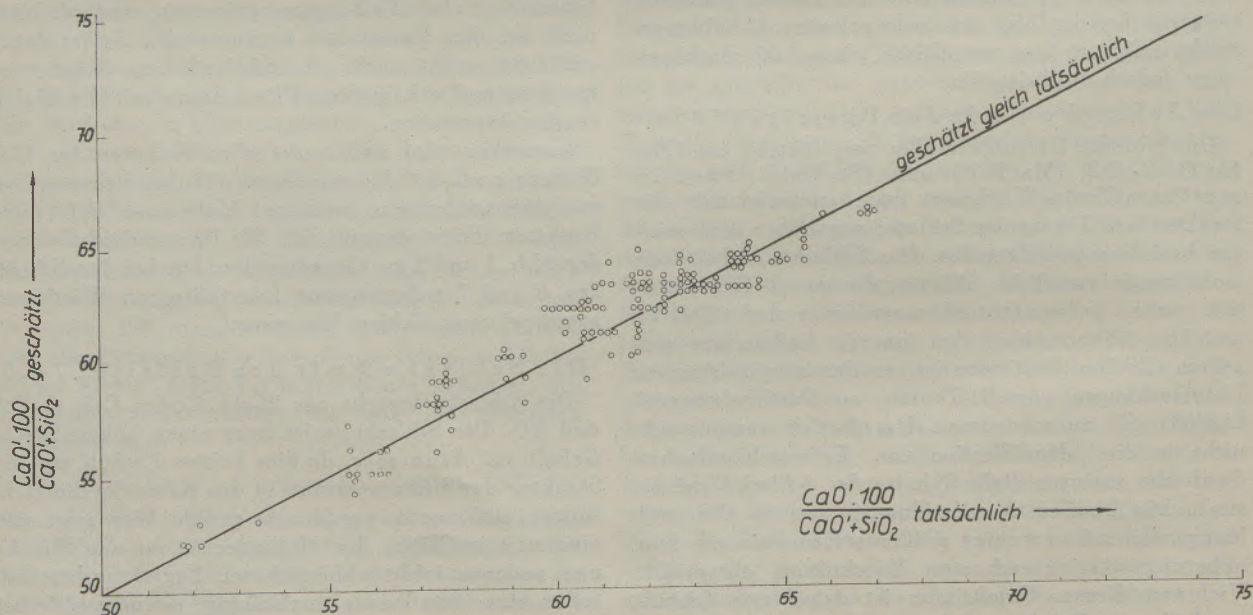


Abb. 20 Gegenüberstellung der geschätzten und der tatsächlichen Basizitäten.

Die Mikroaufnahmen

(100 ×)

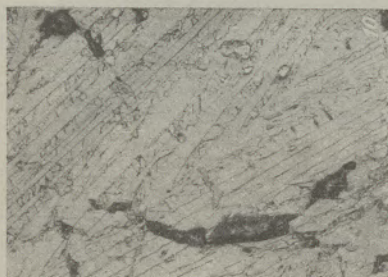


Abb. 4.

Abb. 4. (100×) Basizität 51,9, geätzt mit alk. HNO_3 .

Durch das Ätzmittel sind die lamellaren (CR)S-Kristalle merklich angegriffen, jedoch nicht gefärbt. Vom Ätzmittel unberührt blieben das Glas — zwischen den (CR)S-Lamellen — und die wenigen Spinelle ($< 30\mu$) in der oberen Bildhälfte. Die schwarzen Stellen sind Schleifausbrüche und Poren.

(100 ×)



Abb. 5.

Abb. 5. (100×) Basizität 56,3, geätzt mit alk. HNO_3 .

Die lanzettförmigen CRS-Kristalle sind durch die alk. HNO_3 geätzt, aber nicht gefärbt. Einzelne Spinelle ($< 20\mu$) sind stark erhaben (Reliefschatten). Das RO ($< 10\mu$) in kleinen hellweißen Kristallen befindet sich hauptsächlich im ungeätzten Glas.

(100 ×)



Abb. 6.

Abb. 6. (100×) Basizität 56,3, geätzt mit HF 1 : 10 (3 sec).

Durch HF sind das Glas und die RO-Rosetten ($< 20\mu$) gefärbt. Spinell ($< 20\mu$) und CRS blieben unverändert.

Die Schlacke besteht zu etwa 50 Vol.% aus Glas.

(100 ×)

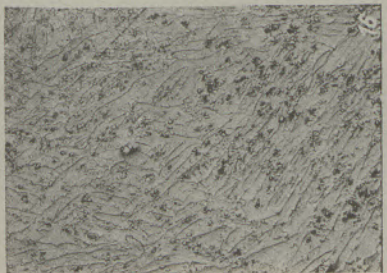


Abb. 7.

Abb. 7. (100×) Basizität 57,8, geätzt mit alk. HNO_3 .

Zahlreiches Auftreten von β - C_2S ($< 20\mu$) in hier, wegen der zu geringen Vergrößerung, nicht sichtbarer Parallelverwachsung mit CMS. Das β - C_2S ist durch das Ätzmittel dunkel gefärbt. Des weiteren lanzettförmiges geätztes, aber nicht gefärbtes CRS, einzelne Spinelle (Bildmitte, $< 10\mu$) und freies RO ($< 10\mu$) mit Glas.

(100 ×)

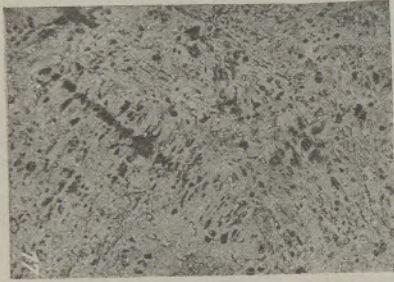


Abb. 8.

Abb. 8. (100×) Basizität 59,0, geätzt mit alk. HNO_3 .

Starkes Auftreten der β - C_2S -CMS-Verwachsungen ($< 30\mu$), die durch das Ätzmittel dunkel gefärbt sind. CRS nur wenig geätzt, Ätzdauer etwas zu kurz ausgefallen.

(100 ×)

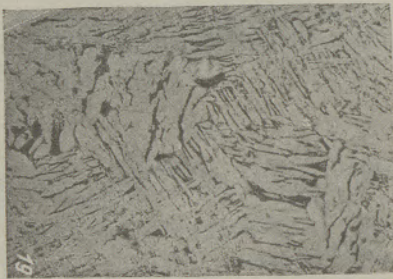


Abb. 9.

Abb. 9. (100×) Basizität 59,0, geätzt mit HF 1:10 (3 sec).

Durch HF ist das Glas intensiv und das RO schwach gefärbt. Spinell und β - C_2S blieben unverändert. Die Schlacke enthält bedeutend weniger Glas als die weniger basischen Schlacken 1 und 2.

(100 ×)

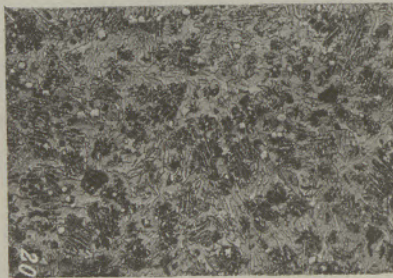


Abb. 10.

Abb. 10. (100×) Basizität 62,2, geätzt mit alk. HNO_3 .

Viele harte (Mg, Mn)O-Kristalle ($< 20\mu$) verteilen sich über die Schlacke, sie sind ungefärbt wie die übrigen RO-Phasen und das CRS. Stark gefärbt ist das β - C_2S , welches mit CMS lamellar verwachsen ist.

(500 ×)

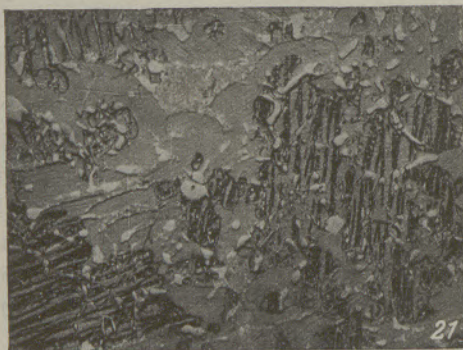


Abb. 11.

Abb. 11. (500×) Basizität 62,2, geätzt mit alk. HNO_3 .

Parallelverwachsungen von β - C_2S und CMS. β - C_2S dunkel gefärbt. An die Parallelverwachsungen lagert sich CSR an. Die Silikat-Komponenten sind von zahlreichen Manganositen durchsetzt. Die Restausscheidungen bestehen aus Wüstit + wenig Glas (feinstkörnige Zwischenmassen, besonders in der oberen Bildmitte).

(100 ×)

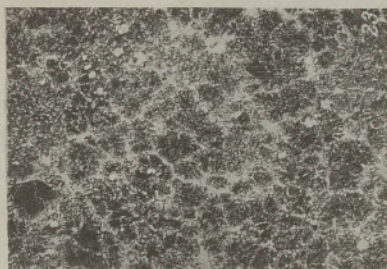


Abb. 12.

Abb. 12. (100×) Basizität 64,6, geätzt mit alk. HNO_3 .

Die Silikate bestehen ausschließlich aus β - C_2S -CMS-Verwachsungen. Sie sind dunkel gefärbt. Ungefärbt sind Periklas ($< 20\mu$), Manganosit ($< 10\mu$) und Wüstit ($< 5\mu$).

(500 ×)

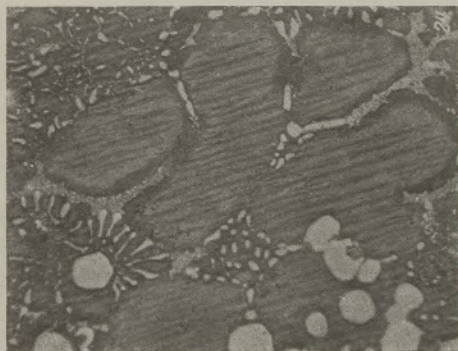


Abb. 13.

Abb. 13. (500×) Basizität 64,6, geätzt mit HF 1 : 10 (2 sec).

Parallelverwachsung zwischen β - C_2S und CMS, wahrscheinlich zerfallener Merwinit oder zerfallener C_3MS_2 - β - C_2S -Mischkristall. β - C_2S nicht, CMS hingegen leicht gefärbt. Das β - C_2S ist in sich noch polysynthetisch verzwilligt. Ungefärbt blieben die großen MgO-Ballen (unten), die fingerförmigen und gedrungenen Manganosite und die Wüstitrestausscheidungen (feinkörnige Zwischenmassen).

(100 ×)

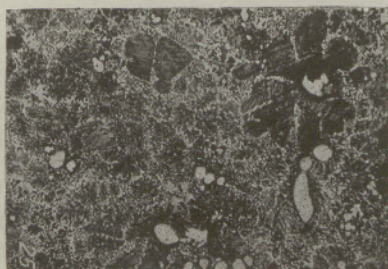


Abb. 14.

Abb. 14. (100×) Basizität 66,9, geätzt mit alk. HNO_3 .

Alle Silikate sind β - C_2S , welches dunkel gefärbt und polysynthetisch verzwilligt ist. Große helle Periklase ($< 50\mu$), desgleichen helles $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ und $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ in feinsten Ausbildungen.

(500 ×)



Abb. 15.

Abb. 15. (500×) Basizität 66,9, geätzt mit alk. HNO_3 .

Polysynthetisch verzwilligtes β - C_2S in primären großen Kristallen und eutektischer Verwachsung mit Manganosit und Wüstit. Feinstkörnige Wüstit-Restausscheidungen links oben.

(500 ×)

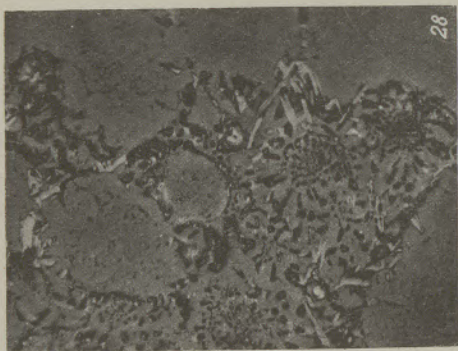


Abb. 16.

Abb. 16. (500×) Basizität 70,3, geätzt mit HF 1 : 10.

Primäres β -C₂S in großen Ballen, binäres β -C₂S-Manganosit-Eutektikum, ternäres C₃S-C₄AF-RO-Eutektikum. Manganosit und RO durch HF dunkel gefärbt. C₄AF in ungefärbten weißen Tafeln (10 μ × 2 μ). β -C₂S enthält Manganosit-Einschlüsse.

(500 ×)

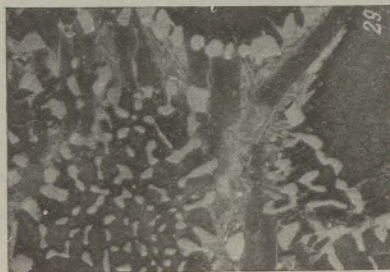


Abb. 17.

Abb. 17. (500×) Basizität 70,3, geätzt mit alk. HNO₃.

Primäres β -C₂S rechts und oben, binäres β -C₂S-Manganosit-Eutektikum, ternäres C₃S-C₄AF-RO-Eutektikum. C₂S und C₃S durch alk. HNO₃ dunkel gefärbt, C₃S-tafelig, β -C₂S-kugelig, C₄AF-lamellar (15 μ × 2 μ).

(100 ×)

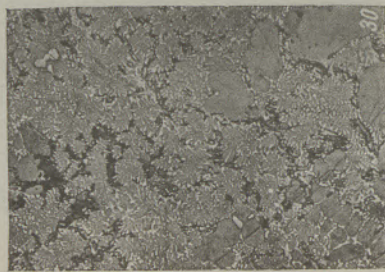


Abb. 18.

Abb. 18. (100×) Basizität 70,3, geätzt mit NH₄ 2S. Primäre β -C₂S-Kristalle, besonders rechts oben, binäres β -C₂S-Manganosit-Eutektikum, ternäres C₃S-C₄AF-RO-Eutektikum. C₃S durch (NH₄)₂S dunkel gefärbt. Die Kristallisation begann mit Periklas. Viel Scheineutektikum.

(100 ×)

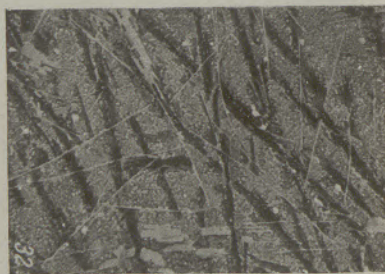


Abb. 19.

Abb. 19. (100×) Basizität 74,0, geätzt mit (NH₄)₂S. Lamellares weißes 2CaO·Cr₂O₃. Primäres C₃S dunkel gefärbt. Die langgestreckte Form ist für rasche Abkühlung typisch. Die Zwischenmasse besteht aus einem β -C₂S-RO-Eutektikum.

Zahlentafel 2
Reflexionsvermögen, Schleifhärten und Ätzverhalten

Verbindung	Reflexions- vermögen	Schleif- härte	Ätzmittel		
			1	2	3
CfS	++	++	x	I	—
CMnS	++	++	x	I	—
CMS	++	++	x	I	—
CRS	++	++	x	I	—
α -, β -, γ -C ₂ S	++	+	+	—	—
C ₃ S	++	+	+	—	+
"FeO"	+++++	+++	—	+	—
MnO	++++	+++	—	I	—
MgO	+++	+++++	—	—	—
CaO	+++	+	+	—	+
Spinell	++++	+++++	—	—	—
C ₂ F	++++	++	/	—	+
C ₄ AF	++++	++	/	—	I
2CaO · Cr ₂ O ₃	++++	+++	—	—	—
Glas	+	++	—	+	—
CRS ₂	++	++	/	—	—

MgO ist im Auflicht (Anschliff) heller, stärker reflektierend als β -C₂S. Dies ist in der Spalte für Reflexionsvermögen durch die Anzahl der Kreuzchen wiedergegeben. Bei β -C₂S sind zwei Kreuzchen und bei MgO drei eingetragen. Ein weiteres Beispiel: C₂F ist im Auflicht heller als CaO. Analog sind auch die Kreuzchen in der Spalte für Schleifhärte zu lesen: Spinell ist härter als MgO und MgO ist härter als CaO. Des weiteren bedeutet in den Spalten für die Ätzmittel:

— nicht verändert,

/ leicht geätzt, aber nicht gefärbt.

x geätzt, aber nicht gefärbt.

I ganz leicht gefärbt.

+ gefärbt.

Die angewandten Ätzmittel sind:

1. 1 ccm HNO₃ in 100ccm Äthyl — oder Isoamylalkohol, 18—20° C, Ätzdauer 5—15 Sekunden.
2. HF 1 : 10, 18—20° C, Ätzdauer 5—10 Sekunden.
3. (NH₄)₂S konz., 18—20° C, Ätzdauer 15 Sekunden.

Literaturnachweis

- 1) Janitzky, E. J.: Year Book Amer. Iron Steel Inst. (1929), S. 417—436; vergl. Stahl u. Eisen 50 (1930), S. 110 bis 111
- 2) Winchell A. N. and Emmons, The Mikroskopische Charaktere of Artificial Inorganic Solid Substances of Artificial Minerals, New York (1931)
- 3) Guttman A., Gille F., Zement (1933), Seiten 22, 383, 402
- 4) Back, R.: Stahl u. Eisen 51 (1933), S. 355—356; 52 (1934), S. 945—954
- 5) Goff, J. N.: Blast Furnace and Steel Plant 22 (1934), J. F. Sanderson: Min. metallurg. Invest., Pittsburgh Nr. 68 (1934), S. 26—27; vergl. Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 165—169
- 6) Goff, J. N.: Blast Furnace and Steel Plant 22 (1934), S. 640—641 u. 639—694
- 7) Tavasci B.: Giornale di Chimica Industria ed Applicata (1934), S. 538—552
- 8) Martin, E. und R. Vogel: Arch. Eisenh. 8 (1934/35), S. 249—254
- 9) Lea-Desch: Chemie des Zements und Betons (1937), Zementverlag, Berlin-Charlottenburg 2
- 10) Radczewski O. E. und H. E. Schwiete: Zement (1938), (3)
- 11) Bischof, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 13 (1940), S. 325 bis 332
- 12) Tenenbaum, M. und T. L. Josef: Blast Furnace and Steel Plant (1941), S. 403—407, 522—523, 545, 551 bis 552
- 13) siehe Eitel, W.: Physikalische Chemie der Silikate (1941), S. 370 ff
- 14) Oelsen, W. und H. Maetz: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforschung Düsseldorf (1941), Abhandlung 421
- 15) Tavasci B.: La Chimica e l'Industria (1941), S. 255 bis 262
- 16) Coulter, John, S.: Blast Furnace 33 (1945), Nr. 10, S. 1242/47
- 17) Konopicky, K. und F. Trojer: Radex-Rundschau (1947), Heft 1/2