

# RADDEX

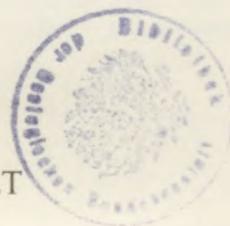
## RUNDSCHAU

424.40

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1952



### INHALT

|   | Seite |
|---|-------|
| Über das Haften von Magnesitpulvern auf fester Unterlage (II)<br><i>Von E. Cremer und F. Conrad</i> . . . . . | 3     |
| Autogen smältning av sulfidiska kopparsliger<br><i>P. Bryk, Autokumpu Oy, Finland</i> . . . . .               | 7     |
| Autogenes Schmelzen sulfidischer Kupfererze<br><i>Von P. Bryk, Autokumpu Oy, Finnland</i> . . . . .           | 7     |
| Ferrolegerungen<br><i>Von Leopold Schmidt und Friedrich Harms in Eschweiler</i> . . . . .                     | 20    |
| Die spektrochemische Analyse von Magnesit<br><i>F. Kahler, H. Haas und Chr. Fischer, Radenthein</i> . . . . . | 33    |
| Aus der Literatur: Gleichgewichts- und kinetische Messungen<br>am System $MgCO_3 = MgO + CO_2$ . . . . .      | 46    |
| „Molybdän: Stähle, Gußeisen, Legierungen“ . . . . .   | 46    |

# Über das Haften von Magnesitpulvern auf fester Unterlage (II)

Von E. Cremer und F. Conrad

(Problemstellung: Messungsergebnisse über die Haftfähigkeit bei Gemischen von a) nichthaftenden und haftenden Pulvern, b) zwei haftenden Pulvern; Haftfähigkeit und Reibungskoeffizient bei teilweise abgebautem Magnesit; Einfluß der Abbautemperatur, Abhängigkeit von der Korngröße.)

(Statement of problem; measuring results of the adhesion in mixtures of a) non — adhesive and adhesive powders, b) of two adhesive powders; adhesion and coefficient of friction of magnesite at different states of decarbonisation; influence of calcining temperatures, influence of grain sizes.)

(Les problème posé; résultats de mesure de l'adhésion dans les mélanges composés de a) poudres adhérentes et non adhérentes, b) de deux poudres adhérentes; l'adhésion et le coefficient de friction de la magnésie décarbonatisée partiellement; l'influence des températures de décarbonisation; l'influence de la grandeur des grains.)

In einer vorangehenden Arbeit (1) wurde gezeigt, daß beim Abrutschen eines Pulvers von einer geneigten festen Unterlage zwei Kräfte der in der Oberfläche liegenden Komponenten der Schwerkraft entgegenwirken, 1. die Reibung und 2. die Haftkraft. Ist m die Masse des Pulvers, d sein mittlerer Korndurchmesser, g die Erdbeschleunigung, φ der Neigungswinkel, bei dem das Abrutschen eintritt, μ der Reibungskoeffizient und F die Berührungsfläche, so gilt die Gleichung:

$$m \cdot g \cdot \sin \varphi = \mu \cdot m \cdot g \cdot \cos \varphi + H_1 \quad (1)$$

wobei für H die Beziehung gilt:

$$H = h \cdot \frac{F}{d} \quad (2)$$

(die Haftspannung h ist eine charakteristische Materialkonstante mit der Dimension einer Oberflächenspannung). Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde an Hand zahlreicher Messungen an ausgesiebten Fraktionen von Dolomit- und Magnesitpulvern bewiesen. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei groben Pulvern (Korngrößen > 300 · 10<sup>-4</sup> cm) das Pulver unabhängig von der aufgetragenen Menge bei einem bestimmten Neigungswinkel abrutscht, daß also entsprechend (1) H gleich Null ist. Diese Pulver sind als „nichthaftend“ bezeichnet. Feine Pulver (Korngrößen < 300 · 10<sup>-4</sup> cm) „haften“ hingegen, das heißt, sie zeigen einen gut meßbaren Wert von H. Das daraus berechnete h ergab sich unabhängig von der Korngröße bei Dolomit und Magnesit zu h = 0,98 dyn/cm.

In dieser Arbeit wurde nun die Frage untersucht, inwieweit die Haftfähigkeit beeinflußt wird, wenn einem Pulver bestimmter Korngröße Teilchen einer anderen Größe zugesetzt werden. Es wurden einerseits Gemische aus einem haftenden und einem nichthaftenden Pulver, andererseits Gemische aus zwei haftenden Pulvern geprüft.

## I. Haftfähigkeit bei Gemischen aus einem gröberen nichthaftenden und einem feineren haftenden Pulver.

Es wurden Gemische aus Dolomitpulvern der Korngröße 300—385 und 75—88 · 10<sup>-4</sup> cm mit 20, 35, 50, 65 und 80 % Anteil des feineren Bestand-

teiles untersucht. Die Gemische wurden durch Abwägen und inniges Mischen der Komponenten dargestellt. Den Verlauf der Geraden im cos φ/sin φ-Diagramm zeigt Abb. 1, die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

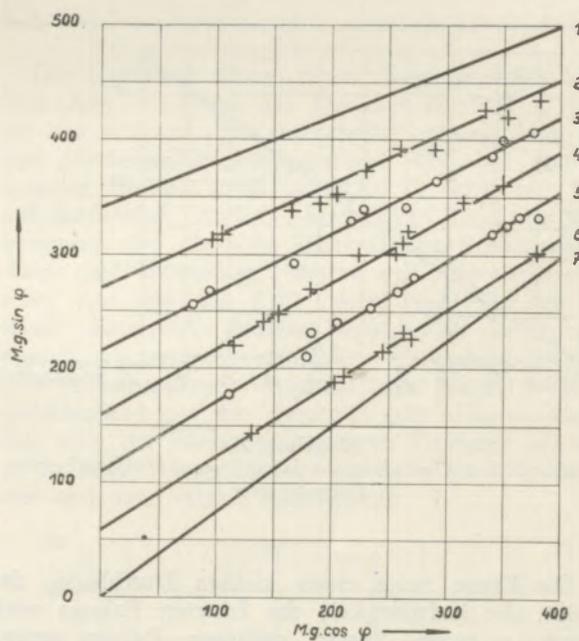


Abbildung 1  
Gemische aus haftenden und nichthaftenden Dolomitpulvern

| Nr. der Geraden | Prozentsatz der Siebfraktionen |           |
|-----------------|--------------------------------|-----------|
|                 | 75 — 88                        | 300 — 385 |
|                 | · 10 <sup>-4</sup> cm          |           |
| 1               | 100                            | 0         |
| 2               | 80                             | 20        |
| 3               | 65                             | 35        |
| 4               | 50                             | 50        |
| 5               | 35                             | 65        |
| 6               | 20                             | 80        |
| 7               | 0                              | 100       |

(Die Geraden 1 und 7 sind aus Teil I entnommen)

Tabelle 1:

Haftkraft, Reibungskoeffizient und mittlerer Korndurchmesser bei Gemischen aus haftendem und nichthaftendem Dolomitpulver

| % Gehalt an Pulver der Korngröße |           | Haftkraft | Reibungskoeffiz. | mittlerer Korndurchmesser    |                                   |
|----------------------------------|-----------|-----------|------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 75 — 88                          | 300 — 385 |           |                  | aus der Zusammensetzung ber. | theoretisch aus d. Haftkraft ber. |
| 0                                | 100       | 0         | 0,71             | 343                          | —                                 |
| 20                               | 80        | 58        | 0,64             | 290                          | 490                               |
| 35                               | 65        | 110       | 0,61             | 251                          | 258                               |
| 50                               | 50        | 160       | 0,57             | 212                          | 178                               |
| 65                               | 35        | 214       | 0,51             | 173                          | 133                               |
| 80                               | 20        | 270       | 0,45             | 134                          | 105                               |
| 100                              | 0         | 340       | 0,39             | 82                           | 82                                |

In Abb. 2 ist der Verlauf der Haftkraft in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung aus den beiden Siebfraktionen aufgetragen.

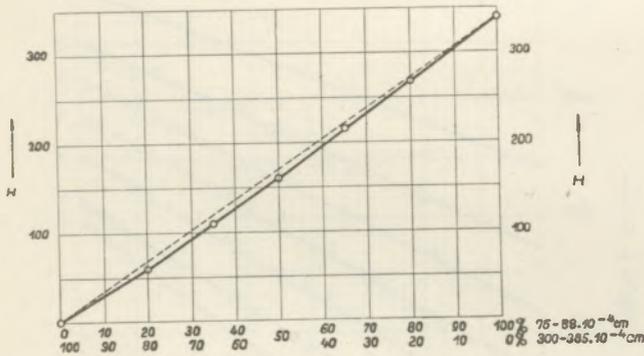


Abbildung 2  
Haftkraft bei Gemischen aus haftendem und nichthaftendem Dolomitpulver

Die Kurve zeigt einen kleinen Durchhang, das heißt, die Haftfähigkeit des feineren Pulvers wird durch geringen Zusatz größeren Pulvers etwas stärker erniedrigt, als dem Anteil des größeren Pulvers entsprechen würde, und die Haftkraft des nichthaftenden Pulvers steigt durch geringe Zusätze haftenden Materials etwas weniger an, als es sich aus der Mischungsregel ergeben würde. Doch sind die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf gering und bei bekanntem Mischungsverhältnis läßt sich die Haftkraft in guter Näherung aus dem Anteil des haftenden Bestandteiles errechnen.

Beispiele hierfür: Bei 20 % haftenden Bestandteilen ( $H = 340$ ) und 80 % nichthaftenden Bestandteilen ( $H = 0$ ) ergibt sich rechnerisch ein  $H$  von 0,20.  $340 = 68$  (gemessener Wert = 58), bei 80 % haftender Bestandteile errechnet sich  $H$  zu 0,80.  $340 = 272$  (gemessener Wert = 270).

Auch der Reibungskoeffizient läßt sich geradlinig interpolieren (Abb. 3).

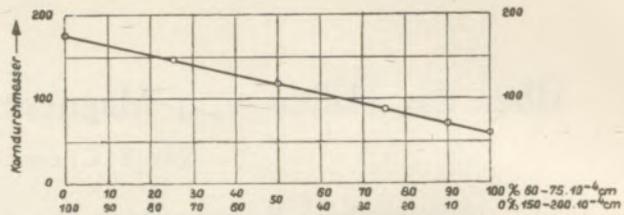


Abbildung 3  
Reibungskoeffizient  $\mu$  bei Gemischen aus haftendem und nichthaftendem Dolomit

## II. Haftfähigkeit bei Gemischen aus zwei haftenden Pulvern.

Untersucht wurden Gemische aus Rohmagnesitpulvern der Korngrößen 150—200 und 60—75  $\cdot 10^{-4}$  Zentimeter mit 25, 50, 75 und 90 % Anteil des feineren Bestandteiles. Die Gemische wurden durch Abwägen und sorgfältiges Mischen der Komponenten dargestellt. Das Gemisch aus gleichen Teilen feinen und gröberen Materials zeigte die stärkste Streuung der Meßpunkte, die eine größere Zahl von Messungen erforderlich machte. Die für die einzelnen Mischungsverhältnisse ermittelten  $H$ -Werte sind in Abb. 4 dargestellt.

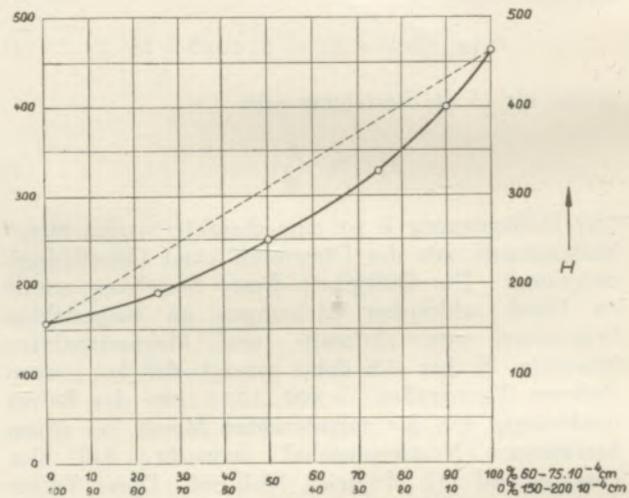


Abbildung 4  
Haftkraft bei Gemischen aus zwei haftenden Magnesitpulvern

| Nr. | H   | Prozentsatz der Siebfraktionen |           |
|-----|-----|--------------------------------|-----------|
|     |     | 60 — 75                        | 150 — 200 |
|     |     | $\cdot 10^{-4}$ cm             |           |
| 1   | 165 | 0                              | 100       |
| 2   | 190 | 25                             | 75        |
| 3   | 250 | 50                             | 50        |
| 4   | 320 | 75                             | 25        |
| 5   | 400 | 90                             | 10        |
| 6   | 470 | 100                            | 0         |

(Die Werte 1 und 6 sind aus Teil I entnommen)

Die Haftkraft von Gemischen zweier haftender Pulver verläuft nicht linear zwischen den beiden Grenzwerten. Die ausgezogene Linie in Abb. 4 entspricht der nach Gl (2) berechneten Haftkraft unter

Einsetzung des linear gemittelten Durchmessers für d. Die gemessenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf der berechneten Kurve.

Man kann nun umgekehrt auch mit Hilfe der gemessenen Haftkraft nach Gl. (2) unter Benützung der bekannten Haftspannung  $h = 0,98 \text{ dyn/cm}$  (vgl. Teil I) und der Größe der Fläche  $F = 2,9 \text{ cm}^2$  den Korndurchmesser berechnen (Abb. 5)

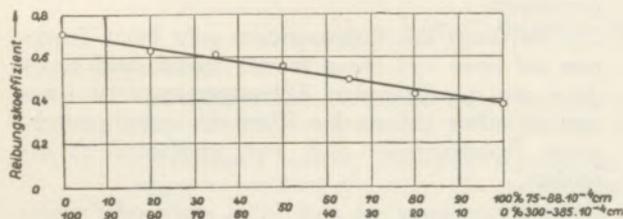


Abbildung 5  
Aus der Haftkraft berechneter mittlerer Korndurchmesser bei Gemischen aus zwei haftenden Magnesitpulvern

Der Verlauf des Reibungskoeffizienten ist in Abbildung 6 dargestellt.

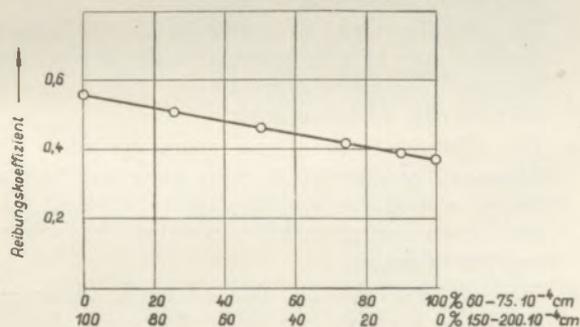


Abbildung 6  
Reibungskoeffizient bei Gemischen aus zwei haftenden Magnesitpulvern

Wir erhalten folgendes praktisch wichtige Ergebnis: Bei der Mischung zweier haftender Pulver kann die Haftkraft linear aus den Werten der Reinkomponenten interpoliert werden. Somit läßt sich der mittlere Korndurchmesser aus der Haftkraft bestimmen.

### III. Haftfähigkeit und Reibungskoeffizient bei teilweise abgebautem Magnesit.

#### a) Einfluß der Abbautemperatur.

Um festzustellen, wie sich die mit einem teilweisen thermischen Abbau des Magnesits verbundenen Veränderungen der Oberfläche und Zusammensetzung auf Haftkraft, Haftspannung und Reibungskoeffizient auswirken, wurde Radentheiner Magnesit von der Korngröße  $60-75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  bei  $110^\circ \text{ C}$  drei Stunden im Trockenschrank getrocknet sowie je zwei Stunden im Muffelofen auf  $200, 500, 600, 700, 800$  und  $920^\circ \text{ C}$  erhitzt. An dem so erhaltenen Material wurde wieder  $H, h$  und  $\mu$  ermittelt.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, verhält sich auch der mehr oder weniger weit abgebaute Magnesit ganz nach den durch Formel (1) und (2) ausgedrückten Gesetzmäßigkeiten. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Korndurchmesser durch den vorgenommenen Abbau nicht verändert wurde, daß also nicht etwa durch das entweichende  $\text{CO}_2$  die Körner zerbröckelten. Daß diese Voraussetzung erfüllt ist, bewies ein Vergleich des unbehandelten und des bei  $800^\circ$  vorbehandelten Magnesits unter dem Mikroskop, wobei keinerlei Unterschiede der Korngröße erkennbar waren.

Tabelle 2:  
Haftfähigkeit und Reibungskoeffizient bei teilweise abgebautem Magnesit

|            | Rohmagnesit | Trocknungs- bzw. Abbautemperatur |             |             |             |             |             |             |
|------------|-------------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|            |             | $110^\circ$                      | $200^\circ$ | $500^\circ$ | $600^\circ$ | $700^\circ$ | $800^\circ$ | $920^\circ$ |
| H (dyn)    | 470         | 100                              | 110         | 105         | 115         | 125         | 140         | 285         |
| h (dyn/cm) | 1,12        | 0,23                             | 0,25        | 0,25        | 0,27        | 0,29        | 0,33        | 0,66        |
| $\mu$      | 0,36        | 0,54                             | 0,60        | 0,58        | 0,53        | 0,47        | 0,40        | 0,31        |

Die Haftkraft nimmt einen überraschenden Verlauf (Abb. 7): Durch das Trocknen bei  $110^\circ \text{ C}$  geht sie von 470 auf etwa 100 zurück, nimmt dann bei den Vorbehandlungstemperaturen 500 bis  $800^\circ \text{ C}$  langsam zu und steigt bei  $920^\circ \text{ C}$  stark an. Der außerordentlich starke Abfall beim Trocknen läßt vermuten, daß die hohe Haftkraft des Rohmagnesits durch eine Wasserhaut bewirkt wird. Der steile Anstieg von  $800$  auf  $920^\circ$  dürfte wohl auf den bei dieser Temperatur bereits einsetzenden Sinterungsprozeß mit seinen wesentlichen Veränderungen der Oberflächenstruktur zurückzuführen sein.\*) Völlig gleichlaufend mit der Haftkraft geht selbstverständlich auch die Haftspannung beim Trocknen bis auf 20 % ihres Wertes zurück, um dann bis  $800^\circ$  langsam und dann stärker zuzunehmen.

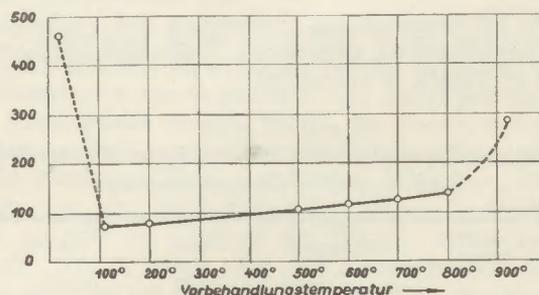


Abbildung 7  
Haftkraft von teilweise abgebautem Magnesit\*\*)

Der Reibungskoeffizient steigt beim Trocknen steil an, geht über ein Maximum bei zirka  $200^\circ$ , und bis  $920^\circ$  auf einen Wert, der knapp unter dem Wert des Rohmagnesits liegt, abfällt (Abb. 8).

\*) Erscheinungen, die auf ein Sintern bei dieser Temperatur hinweisen, konnten auch beim katalytischen Zerfall von Ameisensäuren an teilweise abgebautem Magnesit beobachtet werden (2).

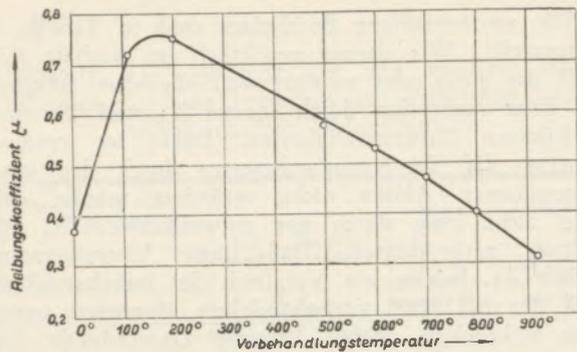


Abbildung 8  
Reibungskoeffizient bei teilweise abgebautem Magnesit\*\*)

**b) Prüfung der Abhängigkeit der Haftfähigkeit vorbehandelten Magnesits von der Korngröße.**

Wir verwendeten Magnesit der Korngröße 150—200 · 10<sup>-4</sup> cm, behandelten ihn im Muffelofen je zwei Stunden bei 500 und 800° C, bestimmten H, h und μ und verglichen die Ergebnisse mit dem gleichartig vorbehandelten Magnesit der Korngröße 60—75 · 10<sup>-4</sup> cm (vgl. unter a). Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die Werte für h sowohl bei dem bei 500° als auch bei dem bei 800° vorbehandelten Magnesit vollständig überein.

Tabelle 3:  
Haftspannung und Haftkraft bei verschiedener Korngröße und Vorbehandlungstemperatur

| Korngröße<br>[ · 10 <sup>-4</sup> cm ] | Haftspannung bei |                   |                 |      | Haftkraft bei |      |
|--|------------------|-------------------|-----------------|------|---------------|------|
|  | Roh-<br>magnesit | getr.<br>Magnesit | Abbautemperatur |      | 500°          | 800° |
|  |                  |                   | 500°            | 800° |               |      |
| 60—75                                  | 1,12             | 0,23              | 0,25            | 0,33 | 105           | 140  |
| 150—200                                | 1,02             |                   | 0,25            | 0,33 | 40            | 53   |

Die Haftspannung hat hier einen wesentlich kleineren Wert als beim Rohmagnesit. Die Konstanz der h-Werte bei variiertem Korndurchmesser beweist auch hier die Gültigkeit der Formel (2).

Die bei verschiedenen Korngrößen und Vorbehandlungstemperaturen gemessenen Reibungskoeffizienten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4:  
Reibungskoeffizient bei verschiedener Korngröße und Vorbehandlungstemperatur

| Korngröße<br>[ · 10 <sup>-4</sup> cm ] | Rohmagnesit | 500° C | 800° C |
|--|-------------|--------|--------|
| 60—75                                  | 0,36        | 0,58   | 0,40   |
| 150—200                                | 0,56        | 0,74   | 0,58   |

Sowohl beim gröberen, wie beim feineren Material liegt der Wert bei der Vorbehandlungstemperatur von 500° wesentlich höher, der Wert bei 800° nur mehr wenig über dem Wert für Rohmagnesit.

\*\* Die Werte für 110 und 200° C sind in Abb. 7 irrtümlich um etwa 20 % zu niedrig, in Abb. 8 entsprechend zu hoch angegeben (richtige Werte siehe Tabelle 2). Der charakteristische Verlauf der Kurven bleibt aber auch bei Berücksichtigung dieser Korrektur erhalten.

**Zusammenfassung.**

1. Bei einem Gemisch aus einem haftenden und einem nichthaftenden Pulver ist die Haftkraft annähernd so groß, wie dem prozentualen Anteil der haftenden Komponente entspricht.
2. Bei einem Gemisch aus zwei haftenden Pulvern läßt sich die Haftkraft aus dem mittleren Korndurchmesser, bzw. dieser sich aus der Haftkraft berechnen.
3. Die Haftkraft des Rohmagnesits geht beim Trocknen auf etwa 1/5 ihres Wertes zurück und steigt dann mit zunehmenden Abbautemperaturen langsam an, ohne jedoch den Wert des nicht getrockneten Rohmagnesits auch nur annähernd zu erreichen.
4. Die Haftspannung ist auch beim mehr oder weniger abgebauten Magnesit vom Korndurchmesser unabhängig.

**Summary.**

1. The adhesive force of a mixture consisting of an adhesive and a non adhesive powder is approximately equal to the percentage of the adhesive component contained in it.
2. The adhesive force of a mixture of two adhesive powders may be calculated from the average grain diameter, the latter respectively from a measurement of the adhesive force.
3. The adhesive force of raw magnesite when dried is lowered to about 1/5 of its value and increases slowly with the rising temperature, without, however, even approximately attaining the value of undried magnesite.
4. The adhesive tension also of partly dissociated magnesite depends not upon the grain diameter.

**Résumé.**

1. La force d'adhésion d'un mélange composé par une poudre adhésive et une poudre non adhésive est à peu près égale au pourcentage du composant adhésif y contenu.
2. La force d'adhésion d'un mélange de deux poudres adhésives peut être calculée du diamètre moyen du grain, respectivement le dernier de la force d'adhésion.
3. Lorsque la magnésie crue est séchée, sa force d'adhésion est réduite à 1/5 de la valeur initiale; elle augmente lentement en même temps avec la température croissante, toutefois sans pouvoir atteindre la force d'adhésion de la magnésie pas encore séchée.
4. La tension d'adhésion aussi de la magnésie plus ou moins dissociée est indépendante du diamètre de grain.

**Literaturverzeichnis.**

- (1) Conrad, Cremer u. Kraus, Radex-Rundschau, Heft 6/1951, S 227, im weiteren als Teil I zitiert.
- (2) Cremer und Kullich, Radex-Rundschau, Heft 5/1950.

(Teil I und II eingegangen im August 1950)

## Autogen smältning av sulfidiska kopparsliger\*

P. Bryk, Outokumpu Oy, Finland

## Autogenes Schmelzen sulfidischer Kupfererze\*

Von P. Bryk, Outokumpu Oy, Finnland

*(Öbliche Schmelzverfahren; Stoff- und Wärmebilanzen der Schmelzreaktionen; Theoretische Grundlagen des autogenen Schmelzverfahrens; die Schmelzanlage; praktische Ergebnisse.)*

*(Customary smelting procedure; material and heat balances of the smelting reaction; theoretical foundation of autogenous smelting procedure; the smelting-plant; practical results.)*

*(Procédé usuel de fusion; les bilans thermiques des réactions de fusion; bases théoriques du procédé de fusion à l'autogène; résultats pratiques.)*

Den nutida gruvdriften och anrikningstekniken har gjort det möjligt att i hög grad koncentrera sulfidmalternas kopparhalt. De i praktiken förekommande kopparsligererna innehålla förutom kopparmineral varierande mängder svavelkis och magnetkis. I sligerna ingår dessutom vanligtvis bergart (silikater) samt smärre föroreningar. Den pyrometallurgiska framställningen av råkoppar baserar sig på ett fåtal „standardprocesser“, vilka möjliggör separationen av järn, svavel och bergart, som beledsaga kopparn i utgångsmaterialet.

Den pyrometallurgiska „standardtekniken“ omfattar vanligtvis tre steg nämligen rostning, smältning och konvertering, vilka processer normalt utföres i olika metallurgiska enheter: rostugn, smältugn, konverter. Smälttekniken strävar till att framställa en kopparskärsten, som skiljes från sligens bergart och sedermera ytterligare koncentreras till råkoppar i konvertrar.

Rostningens innebörd ligger i att avlägsna en bestämmd andel av sligens svavelinnehåll så att önskad kopparhalt i skärstenen ernås i smältugnen. Reaktionserna vid rostningen förlöper normalt utan tillskottsbränsle, de är exoterma. Om rostning, smältning och konvertering betraktas som en värmeknisk helhet, går en stor del av det värme, som alstras vid rostningen, förlorad för totalprocessen, ehuru en del av värmets d.v.s. det fysikaliska värmets i det heta rostgodset ofta kommer smältprocessen till godo i form av minskad bränsleförbrukning i smältugnen.

Själva smältningen av chargen, som är processens andra skede, kan i detta sammanhang betraktas som ett värmekonsumerande fysikaliskt förlopp. Genom att bringa chargen i smält tillstånd underlättas vissa reaktionsförlopp, vilka är av största vikt för skärstenssmältningen. Järnoxiden, som bildats under rostningen, har nu en möjlighet att förslaggas, och kopparskärstenen, som är specifikt tyngre än slaggen och tekniskt sett olöslig i denna, sjunker till ugnsbotten. På detta sätt erhålles en preliminär separation samt

Nach dem heutigen Stand des Grubenbetriebes und der Anreicherungstechnik ist es möglich geworden, den Kupfergehalt der Sulfiderze im hohen Grade zu konzentrieren. Die in der Praxis vorkommenden Kupfererze enthalten außer Kupfermineral schwankende Mengen von Schwefelkies und Magnetkies. Gewöhnlich enthalten die Erze außerdem Gangart (Silikate) und geringere Verunreinigungen. Die pyrometallurgische Herstellung von Rohkupfer beruht auf einer geringen Anzahl von „Standardverfahren“, welche die Trennung von Eisen, Schwefel und Gangart, die Kupfer im Ausgangsmaterial begleiten, ermöglichen.

Das hauptsächlich verwendete pyrometallurgische Standardverfahren umfaßt gewöhnlich drei hintereinandergeschaltete Prozesse, und zwar Rösten, Schmelzen und Verblasen. Diese Prozesse werden in drei verschiedenen metallurgischen Einheiten durchgeführt: Röstofen, Schmelzofen und Konverter. Die Schmelztechnik trachtet danach, einen Kupferstein herzustellen, welcher von der Gangart des Erzes getrennt und später im Konverter weiter zu Rohkupfer konzentriert wird.

Die Bedeutung des Röstens liegt in der Entfernung eines bestimmten Schwefelgehaltes des Erzes, so daß im Schmelzofen ein Kupferstein von einem gewünschten Kupfergehalt erreicht wird. Die Reaktion beim Rösten verläuft normal ohne zusätzlichen Brennstoff, sie ist exotherm. Wenn das Rösten, Schmelzen, Verblasen als ein wärmetechnisches Ganzes betrachtet wird, so geht ein Großteil der Wärme, welche beim Rösten erzeugt wird, für den Gesamtprozeß verloren, obwohl ein Teil der Wärme, d. h. der physikalischen Wärme, im heißen Röstgut in vielen Fällen dem Schmelzprozeß in Form eines reduzierten Brennstoffverbrauches im Schmelzofen zugutekommt.

Das Schmelzen der Charge selbst, welches den zweiten Abschnitt des Verfahrens bildet, kann in diesem Zusammenhang als ein wärmeverbrauchender physikalischer Ablauf betrachtet werden. Durch das Einbringen der Charge in erschmolzenem Zustand

\*) Föredrag vid NIM 4 i Helsingfors, juni 1951. Sektion: Bergshantering och metallförädling.

\*) Vortrag, gehalten im Juni 1951 bei NIM 4, Helsingfors. Sektion Hüttenwesen und Bergbau.

koncentration av kopparsulfid. Skärstenens kopparhalt är i detta fall närmast beroende på huru långt reaktionen drivits i rostugnen. Skärstenen transporteras i smält tillstånd till processens sista skede, blåsning i konverter.

I konverterprocessen förbrännes skärstenens svavel och järn, varvid slutprodukterna är konverterslagg, gas och råkoppar. Konverterslaggen är så pass kopparrik, att den i regel återföres till smältugnen.

I de flesta fall försiggår konverterprocessen med en ansenling värmeutveckling — den är exoterm. Detta förhållande utnyttjas genom att kyla konvertern med returgoods etc. Även vid konverterprocessen förloras en betydande mängd värme, ifall hela smältprocessen betraktas som en enhet.

I denna korta översikt har det å ena sidan framgått, att de metallurgiska reaktionerna är starkt exoterma, å andra sidan, att produkterna, som bildas vid smältningen, binder en stor del värme, som bortföres från processen. Frågan om autogen smältning, d.v.s. en metod att smälta sligen utan tillskottsbränsle, är alltså beroende på, huruvida de exotermiska reaktionerna täcker det totala värmebehovet.

För att belysa detta problem uppställs i det följande en värmebilans för en slig som tänkes bestå av 66 %  $\text{CuFeS}_2$ , 24 %  $\text{FeS}_2$  samt 10 % bergart. Vidare antages, att en 70 % skärsten framställs och att ugnsslaggen håller 40 % Fe. Skärsten, slagg och avgaser lämna processen vid  $1.300^\circ \text{C}$ . Bilansen göres för 1.000 kg slig. (Beräkningarna är utförda med räknesticka.)

|                  |          |                           |
|------------------|----------|---------------------------|
| $\text{CuFeS}_2$ |          |                           |
| Cu               | 34,6 %   | 228,4 kg Cu               |
| Fe               | 30,4 %   | 200,6 „ Fe                |
| S                | 35,0 %   | 231,0 „ S                 |
|                  | 100,0 %  | 660,0 kg $\text{CuFeS}_2$ |
| $\text{FeS}_2$   |          |                           |
| Fe               | 46,7 %   | 112,0 kg Fe               |
| S                | 53,3 %   | 128,0 „ S                 |
|                  | 100,0 %  | 240,0 kg $\text{FeS}_2$   |
| Slig             |          |                           |
| Cu               | 22,84 %  | 228,4 kg Cu               |
| Fe               | 31,26 %  | 312,6 „ Fe                |
| S                | 35,90 %  | 359,0 „ S                 |
| Bergart          | 10,00 %  | 100,0 „ bergart           |
|                  | 100,00 % | 1.000,0 kg slig           |

Kopparhalten i den producerade skärstenen är 70 %, varigenom mängden skärsten blir

$$\frac{228,4}{0,7} = 326 \text{ kg}$$

Skärstenens teoretiska sammansättning är:

|    |       |                 |
|----|-------|-----------------|
| Cu | 70 %  | 228 kg Cu       |
| Fe | 8 %   | 26 „ Fe         |
| S  | 22 %  | 72 „ S          |
|    | 100 % | 326 kg skärsten |

werden gewisse Reaktionsvorgänge erleichtert, was für das Schmelzen des Kupfersteines von größter Wichtigkeit ist. Das Eisenoxyd, welches während des Röstens gebildet wurde, kann nun verschlackt werden und der Kupferstein, welcher spezifisch schwerer als die Schlacke und, technisch gesehen, in dieser unlöslich ist, sinkt zum Ofenboden. Auf diese Weise wird eine vorläufige Trennung sowie eine Konzentration von Kupfersulfid erreicht. Der Kupfergehalt des Steines hängt in diesem Fall meistens davon ab, wie weit die Reaktion im Röstofen durchgeführt werden konnte. Der Kupferstein wird in geschmolzenem Zustand zum letzten Abschnitt des Prozesses geführt, und zwar zum Blasen im Konverter.

Im Konverterprozeß wird der Schwefel und das Eisen des Kupfersteines verbrannt, wobei sich die Endprodukte Rohkupfer, Konverterschlacke und Gas bilden. Die Konverterschlacke ist so weit kupferreich, daß sie in der Regel in den Schmelzöfen zurückgeführt wird.

In den meisten Fällen geht der Konverterprozeß mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung vor sich — er ist exotherm. Dieser Umstand wird zur Kühlung des Converters mit Rücklaufgut usw. ausgenützt. Auch beim Konverterprozeß geht eine bedeutende Wärmemenge, falls der ganze Schmelzprozeß als ein Ganzes aufgefaßt wird, verloren.

Aus dieser kurzen Übersicht ist einerseits hervorgegangen, daß die metallurgischen Reaktionen stark exotherm sind und andererseits, daß die beim Schmelzen gebildeten Produkte einen großen Teil der Wärme binden, welche somit dem Prozeß entzogen wird. Die Frage über autogenes Schmelzen, das heißt eine Methode Erz ohne zusätzlichen Brennstoff zu schmelzen, hängt also davon ab, wie weit die exothermen Reaktionen den gesamten Wärmebedarf decken.

Um dieses Problem zu beleuchten, wurde nachstehend eine Wärmebilanz für ein Erz aufgestellt, dessen Zusammensetzung mit 66 %  $\text{CuFeS}_2$ , 24 %  $\text{FeS}_2$  sowie 10 % Gangart angenommen wird. Es wird weiter angenommen, daß ein 70 % iger Kupferstein erzeugt wird und daß die Ofenschlacke 40 % Fe enthält. Kupferstein, Schlacke und Abgase verlassen den Prozeß mit  $1300^\circ \text{C}$ . Die Bilanz wird auf 1000 kg Erz bezogen. (Die Berechnungen sind mit dem Rechenschieber ausgeführt worden.)

|                  |          |                           |
|------------------|----------|---------------------------|
| $\text{CuFeS}_2$ |          |                           |
| Cu               | 34,6 %   | 228,4 kg Cu               |
| Fe               | 30,4 %   | 200,6 „ Fe                |
| S                | 35,0 %   | 231,0 „ S                 |
|                  | 100,0 %  | 660,0 kg $\text{CuFeS}_2$ |
| $\text{FeS}_2$   |          |                           |
| Fe               | 46,7 %   | 112,0 kg Fe               |
| S                | 53,3 %   | 128,0 „ S                 |
|                  | 100,0 %  | 240,0 kg $\text{FeS}_2$   |
| Erz              |          |                           |
| Cu               | 22,84 %  | 228,4 kg Cu               |
| Fe               | 31,26 %  | 312,6 „ Fe                |
| S                | 35,90 %  | 359,0 „ S                 |
| Gangart          | 10,00 %  | 100,0 „ Gangart           |
|                  | 100,00 % | 1000,0 kg Erz             |

Järn och svavel, som ej ingår i skärstenen, oxideras:

$$\begin{array}{r} \text{Fe} \quad 312-26 = 286 \text{ kg Fe} \\ \text{S} \quad 359-72 = 287 \text{ ,, S} \end{array}$$

Slaggen innehåller 40 % Fe, varigenom slaggmängden beräknas till:

$$\frac{286}{0,4} = 715 \text{ kg}$$

286 kg Fe motsvarar 368 kg FeO, slaggens sammansättning blir då:

$$\begin{array}{r} 368 \text{ kg FeO} \\ 100 \text{ ,, bergart (SiO}_2\text{)} \\ 247 \text{ ,, flux, som måste tillsättas} \\ \hline 715 \text{ kg slagg} \end{array}$$

Den teoretiska syremängden för oxidationsprocesserna är:

$$\text{för S} \quad \frac{287}{32,06} \times 22,414 = 200 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

$$\text{för Fe} \quad \frac{286}{55,84} \times \frac{22,414}{2} = 58 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

$$\text{för S och Fe} \quad = 258 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

Luftmängden som behöves för reaktionerna är alltså:

$$\frac{100}{20,9} \times 258 = 1.230 \text{ Nm}^3$$

Avgaserna kommer att innehålla:

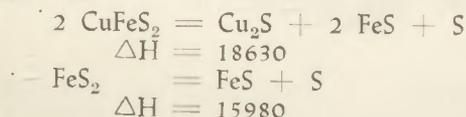
$$\begin{array}{r} \text{SO}_2 \quad 200 \text{ Nm}^3 \text{ (17 vol\%)} \\ \text{N}_2 \quad 972 \text{ ,,} \\ \hline \text{Avgas } 1.172 \text{ Nm}^3 \end{array}$$

Reaktionerna antages börja med att det „pyritiska svavlet“ frigöres från kopparkisen och pyriten, då sligen kommer in i processen.

$$\begin{array}{r} 660 \text{ kg CuFeS}_2 \text{ avger } 58 \text{ kg fritt svavel} \\ 240 \text{ ,, FeS}_2 \text{ ,, } 64 \text{ ,, ,, ,,} \\ \hline \text{Sligen avger} \quad 122 \text{ kg fritt svavel} \end{array}$$

Den termiska spaltningen, vid vilken fritt svavel avges, är en endoterm reaktion.

Spaltningen kan tänkas ske enligt följande formler:



$$660 \text{ kg CuFeS}_2 \frac{2 \times 183,54}{660} \times 18630 = 33500 \text{ kcal}$$

$$240 \text{ kg FeS}_2 \frac{119,96}{240} \times 15980 = \frac{32000 \text{ kcal}}{65500 \text{ kcal}}$$

Der Kupfergehalt in dem erzeugten Kupferstein beträgt 70 %, wodurch die Menge an Kupferstein

$$\frac{228,4}{0,7} = 326 \text{ kg}$$

wird.

Die theoretische Zusammensetzung des Kupfersteines beträgt:

$$\begin{array}{r} \text{Cu} \quad \dots \quad 70 \% \quad 228 \text{ kg Cu} \\ \text{Fe} \quad \dots \quad 8 \% \quad 26 \text{ ,, Fe} \\ \text{S} \quad \dots \quad 22 \% \quad 72 \text{ ,, S} \\ \hline 100 \% \quad 326 \text{ kg Kupferstein} \end{array}$$

Eisen und Schwefel, welche im Kupferstein nicht enthalten sind, werden oxydiert.

$$\begin{array}{r} \text{Fe} \quad 312-26 = 286 \text{ kg Fe} \\ \text{S} \quad 359-72 = 287 \text{ ,, S} \end{array}$$

Die Schlacke enthält 40 % Fe, wodurch die Schlackenmenge wie folgt berechnet wird:

$$\frac{286}{0,4} = 715 \text{ kg}$$

286 kg Fe entsprechen 368 FeO, die Zusammensetzung der Schlacke ist demnach:

$$\begin{array}{r} 368 \text{ kg FeO} \\ 100 \text{ kg Gangart (SiO}_2\text{)} \\ 247 \text{ kg Flußmittel, welches zugesetzt werden muß} \\ \hline 715 \text{ kg Schlacke} \end{array}$$

Die theoretische Sauerstoffmenge für die Oxydationsprozesse beträgt

$$\text{für S} \quad \frac{287}{32,06} \times 22,414 = 200 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

$$\text{für Fe} \quad \frac{286}{55,84} \times \frac{22,414}{2} = 58 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

$$\text{für S und Fe} \quad = 258 \text{ Nm}^3 \text{O}_2$$

Die für die Reaktionen benötigte Luftmenge beträgt demnach:

$$\frac{100}{20,9} \times 258 = 1.230 \text{ Nm}^3$$

Die Abgase enthalten:

$$\begin{array}{r} \text{SO}_2 \quad 200 \text{ Nm}^3 \text{ (17 Vol\%)} \\ \text{N}_2 \quad 972 \text{ Nm}^3 \\ \hline \text{Abgas } 1.172 \text{ Nm}^3 \end{array}$$

Es wird angenommen, daß die Reaktion mit der Freimachung des freien Schwefels aus dem Kupferkies und Pyrit beginnt, wenn das Erz in den Prozeß eintritt.

$$\begin{array}{r} 660 \text{ kg CuFeS}_2 \text{ gibt } 58 \text{ kg freien Schwefel ab} \\ 240 \text{ kg FeS}_2 \text{ geben } 64 \text{ ,, ,, ,,} \end{array}$$

$$\text{Das Erz gibt} \quad 122 \text{ kg freien Schwefel ab}$$

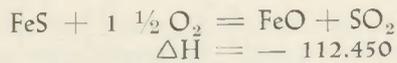
Det „pyritiska“ svavlet förbrännes till  $\text{SO}_2$

$$122 \times 2210 = 270.000 \text{ kcal}$$

Nettovärmet för oxidationen av det fria svavlet är alltså

$$270.000 - 65.500 = 204.500 \text{ kcal}$$

FeS oxideras enligt följande reaktionsformel



Denna reaktion är också starkt endoterm och alstrar värme

$$\frac{451}{87,9} \times 112.450 = 577.000 \text{ kcal}$$

286 kg Fe motsvarande 368 kg FeO reagerar med kvarts och bildar slagg. Reaktionen är exoterm och härvid antages, att en värmemängd om 100 kcal/kg Fe frigöres

$$286 \times 100 = 28.600 \text{ kcal}$$

Tillfört värme:

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| oxidation av S . . . . .  | 204.500 kcal |
| „ „ FeS . . . . .         | 577.000 „    |
| slaggreaktionen . . . . . | 28.600 „     |
| nettovärme . . . . .      | 810.100 kcal |

Från systemet bortföres värme med skärstenen, slaggen och avgaserna, vilka alla antagas ha en temperatur av  $1.300^\circ \text{C}$ , varvid skärstenens värmeinhåll är

$$222 \text{ kcal/kg och slaggens } 340 \text{ kcal/kg}$$

|                          |   |
|--------------------------|---|
| skärsten . . . . .       | $326 \times 222 = 72.300 \text{ kcal}$  |
| slag . . . . .           | $715 \times 340 = 243.100 \text{ „}$    |
| avgaserna bortföra värme |   |
| $\text{SO}_2$ . . . . .  | $200 \times 714 = 142.800 \text{ kcal}$ |
| $\text{N}_2$ . . . . .   | $972 \times 445 = 432.500 \text{ „}$    |
|                          | <u>575.300 kcal</u>                     |

Värmeförlusterna genom strålning, konvektion etc. beränas vara maximalt 100.000 kcal per ton slig.

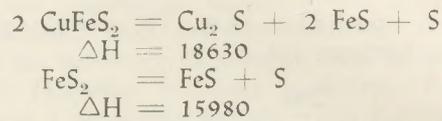
Från systemet bortfört värme.

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Skärsten . . . . .  | 72.300 kcal         |
| Slagg . . . . .     | 243.100 „           |
| Avgaser . . . . .   | 575.300 „           |
|                     | <u>890.700 kcal</u> |
| Förluster . . . . . | 100.000 kcal        |
| Summa . . . . .     | 990.700 kcal        |

Värmebilansen visar, att det till systemet tillförda värmets underskrider det bortförda värmets med 180.600 kcal. Det framgår även, att omkring 58 % av det från systemet bortförda värmets återfinnes i avgaserna. Värmebristen kan alltså tekniskt väl av-

Die thermische Spaltung, bei welcher freier Schwefel abgegeben wird, ist eine endotherme Reaktion.

Es kann angenommen werden, daß die Spaltung nach folgenden Formeln erfolgt:



$$660 \text{ kg CuFeS}_2 \frac{2 \times 183,54}{660} \times 18.630 = 33.500 \text{ Kcal}$$

$$240 \text{ kg FeS}_2 \frac{119,96}{240} \times 15980 = \frac{32.000 \text{ Kcal}}{65.000 \text{ Kcal}}$$

Der „pyritische“ Schwefel wird zu  $\text{SO}_2$  verbrannt

$$122 \times 2210 = 270.000 \text{ Kcal.}$$

Die Nettowärme für die Oxydation des freien Schwefels ist demnach

$$270.000 - 65.500 = 204.500 \text{ Kcal.}$$

FeS wird nach folgender Reaktionsformel oxydiert:



Diese Reaktion ist ebenfalls stark exotherm.

$$\frac{451}{87,9} \times 112.450 = 577.000 \text{ Kcal.}$$

286 kg Fe, welche 368 kg FeO entsprechen, reagieren mit Quarz und bilden Schlacke. Die Reaktion ist exotherm und es wird dabei angenommen, daß eine Wärmemenge von 100 Kcal/kg Fe frei wird.

$$286 \times 100 = 28.600 \text{ Kcal.}$$

Zugeführte Wärme:

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| Oxydation von S . . . . .   | 204.500 Kcal |
| Oxydation von FeS . . . . . | 577.000 Kcal |
| Schlackenreaktion . . . . . | 28.600 Kcal  |
| Nettowärme . . . . .        | 810.100 Kcal |

In diesem System wird Wärme vom Kupferstein, der Schlacke und den Abgasen, für welche eine Temperatur von  $1300^\circ \text{C}$  angenommen wird, weggeführt, wobei der Wärmeinhalt des Kupfersteines

222 Kcal/kg und derjenige der Schlacke 340/kg beträgt.

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Kupferstein . . . . . | $326 \times 222 = 72.300 \text{ Kcal}$  |
| Schlacke . . . . .    | $715 \times 340 = 243.100 \text{ Kcal}$ |

Die Abgase führen Wärme weg

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\text{SO}_2$ . . . . . | $200 \times 714 = 142.800 \text{ Kcal}$ |
| $\text{N}_2$ . . . . .  | $972 \times 445 = 432.500 \text{ Kcal}$ |
|                         | <u>575.300 Kcal</u>                     |

hjälpas och tackas, om förbränningsluften förvärmes med avgaserna utanför systemet. Gasernas värmeinnehåll är i detta fall mer än tillräcklig för att åstadkomma erforderlig förvärmning av förbränningsluften.

$$\text{Värmebristen är } 180.600 \text{ kcal}$$

$$\frac{180.600 \text{ kcal}}{1230 \text{ Nm}^3} = 146,8 \text{ kcal/Nm}^3$$

Denna entalpi motsvarar en lufttemperatur på 458° C. Värmebilansen „går nu i lås“.

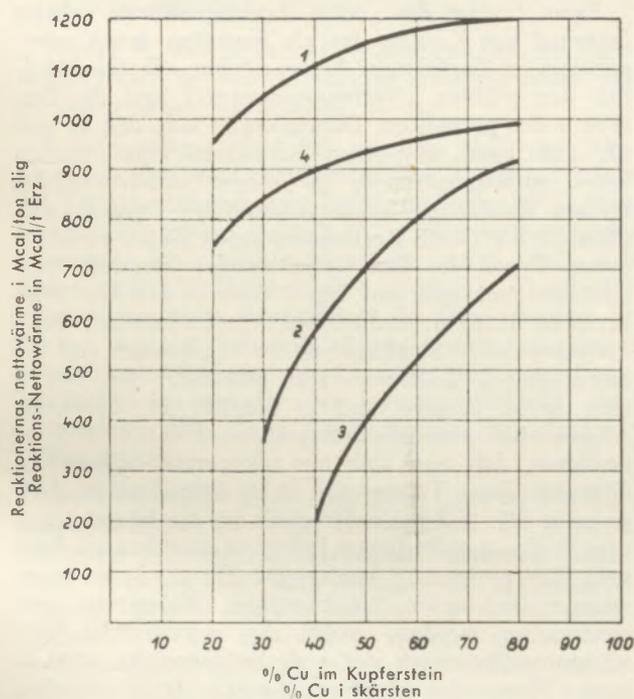
Till systemet tillfört värme:

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| Reaktionernas nettovärme . . . . .  | 810.100 kcal |
| Värme i luften vid 458° C . . . . . | 180.600 „    |
| <hr/>                               |              |
| Tillfört värme . . . . .            | 990.700 kcal |

Från systemet bortfört värme.

|                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| Skärsten, slagg, avgaser . . . . . | 890.700 kcal |
| Förluster . . . . .                | 100.000 „    |
| <hr/>                              |              |
| Bortfört värme . . . . .           | 990.700 kcal |

Det framgår av värmebilansen, att det ej finnes teoretiska förhinder för genomförande av autogen smältning i detta fall.



Figur 1.

För att ytterligare belysa processens möjligheter har följande diagram (Fig. 1 och Fig. 2) uppgjorts för fyra olika sligtyper, vilka var och en innehåller kopparkis, pyrit och bergart samt motsvarar sliger från vissa kända fyndigheter.

Die Wärmeverluste durch Strahlung, Konvektion usw. werden mit maximal 100.000 Kcal per Tonne Erz berechnet.

Vom System weggeführte Wärme:

|                       |              |
|-----------------------|--------------|
| Kupferstein . . . . . | 72.300 Kcal  |
| Schlacke . . . . .    | 243.100 „    |
| Abgase . . . . .      | 575.300 „    |
| <hr/>                 |              |
|                       | 890.700 Kcal |
| Verluste . . . . .    | 100.000 „    |
| <hr/>                 |              |
| Summe . . . . .       | 990.700 Kcal |

Die Wärmebilanz zeigt, daß die dem System zugeführte Wärme um 180.600 Kcal unter der weggeführten Wärme liegt. Es geht auch hervor, daß ungefähr 58 % der vom System mitgeführten Wärme in den Abgasen wieder angetroffen werden. Dem Wärmemangel kann also ohne weiteres technisch abgeholfen und dieser gedeckt werden, wenn die Verbrennungsluft von den Abgasen außerhalb des Systems vorgewärmt wird. In diesem Fall ist der Wärmeinhalt der Gase mehr als genügend, um die erforderliche Vorwärmung der Verbrennungsluft zu erreichen.

Wärmemangel beträgt . . . . . 180.600 Kcal

$$\frac{180.600 \text{ Kcal}}{1230 \text{ Nm}^3} = 146,8 \text{ Kcal/Nm}^3.$$

Diese Enthalpie entspricht einer Lufttemperatur von 458° C. Die Wärmebilanz ist damit in Ordnung.

Dem System zugeführte Wärme:

|                                  |              |
|----------------------------------|--------------|
| Nettowärme der Reaktionen . . .  | 810.100 Kcal |
| Wärme in der Luft bei 458° C . . | 180.600 „    |
| <hr/>                            |              |
| Zugeführte Wärme . . . . .       | 990.700 Kcal |

Vom System weggeführte Wärme:

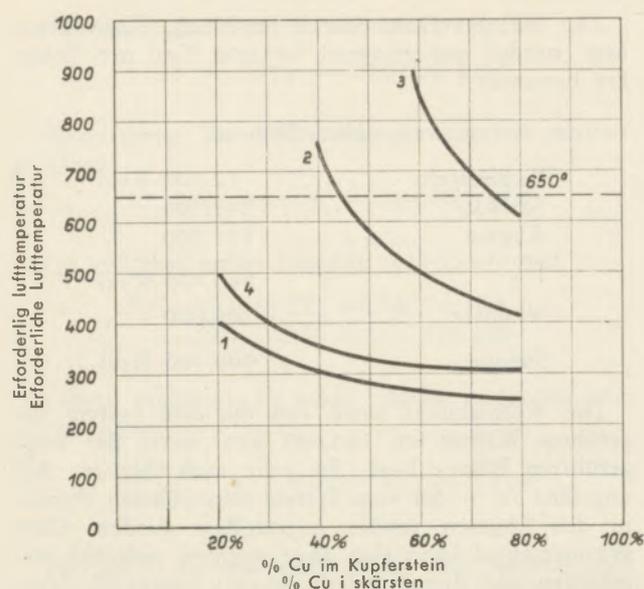
|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| Kupferstein, Schlacke, Abgase . . | 890.700 Kcal |
| Verluste . . . . .                | 100.000 „    |
| <hr/>                             |              |
| Weggeführte Wärme . . . . .       | 990.700 Kcal |

Aus der Wärmebilanz geht hervor, daß in diesem Fall für die Durchführung autogener Schmelzung keine theoretischen Hindernisse bestehen. Um die Möglichkeiten des Prozesses weiterhin zu beleuchten, sind folgende Diagramme (Figur 1 und 2) für vier verschiedene Erztypen aufgestellt worden, von denen jede Kupferkies, Pyrit und Gangart enthält. Außerdem wurden Erze gewählt, welche von bekannten Vorkommen stammen.

Type 1

Kupferarmes pyritisches Erz:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| Cu . . . . .      | 5 %     |
| Fe . . . . .      | 39,6 %  |
| S . . . . .       | 45,4 %  |
| Gangart . . . . . | 10,0 %  |
| <hr/>             |         |
|                   | 100,0 % |



Figur 2.

## Typ 1

Kopparfattig pyritrik slig

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 5,0 %  |
| Fe      | 39,6 % |
| S       | 45,4 % |
| Bergart | 10,0 % |
| 100,0 % |        |

## Typ 2

„Normal“ kopparslig, som ungefär motsvarar den slig, som tagits som exempel för värmebilansen

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 20,0 % |
| Fe      | 32,6 % |
| S       | 37,4 % |
| Bergart | 10,0 % |
| 100,0 % |        |

## Typ 3

„Kopparrik“ slig bestående av 90 % kopparkis och 10 % bergart

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 31,2 % |
| Fe      | 27,4 % |
| S       | 31,4 % |
| Bergart | 10,0 % |
| 100,0 % |        |

## Typ 4

„Kopparfattig“ slig, som innehåller 25 % bergart

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 5,0 %  |
| Fe      | 32,6 % |
| S       | 37,4 % |
| Bergart | 25,0 % |
| 100,0 % |        |

## Type 2

„Normales“ Kupfererz, welches ungefähr dem Erz entspricht, welches als Beispiel für die Wärmebilanz genommen wurde:

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 20,0 % |
| Fe      | 32,6 % |
| S       | 37,4 % |
| Gangart | 10,0 % |
| 100,0 % |        |

## Type 3

„Kupferreiches“ Erz, bestehend aus 90 % Kupferkies und 10 % Gangart:

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 31,2 % |
| Fe      | 27,4 % |
| S       | 31,4 % |
| Gangart | 10,0 % |
| 100,0 % |        |

## Type 4

„Kupferarmes“ Erz, welches 25 % Gangart enthält:

|         |        |
|---------|--------|
| Cu      | 5,0 %  |
| Fe      | 32,6 % |
| S       | 37,4 % |
| Gangart | 25,0 % |
| 100,0 % |        |

Figur 1 zeigt die „netto Reaktionswärme“ dieser Erztypen per Kcal/to Erz als Funktion des Kupfergehaltes im Kupferstein. Erztype 1 hat selbstverständlich den größten „Verbrennungswert“ und die Erztype 3 den geringsten. Daraus ergibt sich, daß an und für sich beim autogenen Schmelzen eines reichen Erzes notwendigerweise zu einem verhältnismäßig reichen Kupferstein niedergeschmolzen werden muß. Obwohl die Netto-Reaktionswärmen dieser verschiedenen Typen der Erze untereinander ziemlich verschieden sind, geht aus Fig. 2 hervor, daß alle diese Erztypen autogen geschmolzen werden können, wenn der notwendige Kupfergehalt im Kupferstein und die entsprechende Lufttemperatur erreichbar ist. Wenn man davon ausgeht, daß es möglich ist, durch die Abgase eine maximale Lufttemperatur von 650° C zu erreichen, daß man aber aus rekuperator-technischen Gründen diese Temperatur nicht überschreiten darf, so zeigt Fig. 2 den Kupfergehalt im Kupferstein, den man in den verschiedenen Fällen zu erreichen trachten soll. Das pyritreiche kupferarme Erz (1) kann leicht autogen auf einen 20prozentigen Kupferstein vorgeschmolzen werden, wobei die erforderliche Vorwärmungstemperatur der Luft bei ungefähr 400° C liegt. Wenn der Kupfersteingehalt 80 % beträgt, genügt eine Lufttemperatur von 265° C.

Erztype 2 kann mit derselben Argumentierung autogen geschmolzen werden, falls der Kupfergehalt im Kupferstein 45 % überschreitet. Ein 60prozentiger Kupferstein erfordert für dieses Erz eine Erwärmung der Luft auf ungefähr 500° C.

Erztype 3, welche die kupferreichste der 4 Typen ist, weist eine verhältnismäßig niedrige Netto-Reak-

Fig. 1. visar dessa sligtypers „netto reaktionsvärme“ i kcal/ton slig, som funktion av skärstensgraden. Sligtyp 1 har naturligtvis det största „förbränningsvärdet“ och sligtyp 3 det minsta. Detta medför, att i och för autogen smältning en rik slig med nödvändighet måste smältas till en relativt rik skärsten. Ehuru nettoreaktionsvärdet för dessa olika sligtyper skiljer sig betydligt från varandra, framgår det av Fig. 2, att alla dessa sligtyper kunna smältas autogent, om erforderlig skärstenshalt och motsvarande lufttemperatur åstadkommes.

Om man utgår från att det är möjligt att medelst avgaserna ernå en maximal lufttemperatur på 650° C, men att man av rekuperatortekniska skäl ej bör överskrida denna temperatur, visar Fig. 2 de skärstenshalter, man bör sträva till i de olika fallen. Den pyritrika kopparfattiga sligen (1) kan med lätthet smältas autogent till en 20 % skärsten, varvid den erforderliga förvärmningsgraden för luft är omkring 400° C. Om skärstenshalten blir 80 %, räcker det med en lufttemperatur av 265° C.

Sligtyp 2 kan med samma argumentering smältas autogent, om skärstenshalten överskrider 45 %. En 60 % skärsten fordrar för denna slig en värmning av luften till omkring 500° C.

Sligtyp 3, som är den kopparrikaste av de fyra typerna, uppvisar ett relativt lågt nettoreaktionsvärme (Fig. 1). Detta innebär att man måste sträva till åtminstone en 75 % skärsten, då luftens temperatur är 650° C.

Sligtyp 4, som håller 25 % bergart, kan, om lufttemperaturen är 490° C, smältas autogent redan vid en skärstenshalt av omkring 20 %.

I detta sammanhang har av vissa skäl, som närmast hör ihop med rekuperatorteknik, den maximala förvärmningstemperaturen begränsats till 650° C. Om förbränningsluftens syrehalt ökas, eller om ren syrgas användes, kan luftförvärmningen t.o.m. helt och hållet undvikas. Detta medför en mycket fördelaktig värmebilans, men inom ramen av detta föredrag är det ej skäl att behandla denna metod utförligare, emedan man då kommer in på frågor, som berör framställningskostnader för syrgas jämförda med kostnaderna för vanlig flamugnssmältning, elektrisk smältning etc.

Autogen smältning är i sig själv inget nytt i kopparmetallurgin. Den har förverkligats i „pyritisk smältning“, varvid rik styckemalm smältes i schaktugn. Metoden hör dock numera till metallurgins historia, närmast emedan lämpliga „pyritiska smältmalmer“ äro en raritet och emedan den normala råvaran numera är kopparslig. En rikhaltig patentlitteratur på detta område sedan århundradets början visar, att intresset för autogen smältning varit stort, å andra sidan framgår det av praktiken, att de föreslagna metoderna ej lett till resultat, emedan de varit tekniskt genomförbara.

Det är rationellt att utgå från den tanken, att sligen, som i sig själv är ett finkornigt material, måste smältas i luftsuspension. Sligens stora „yta“ är härvid av stor betydelse för ett snabbt genom-

tionsvärme (Fig. 1) auf. Das hat zur Folge, daß man trachten muß, einen Kupferstein von wenigstens 75 % Cu zu erreichen, wobei die Temperatur der Luft 650° C betragen muß.

Type 4, welche 25 % Gangart enthält, kann, wenn die Lufttemperatur 490° C betrügt, bereits bei einem Kupfersteingehalt von ungefähr 20 % Cu autogen geschmolzen werden.

In diesem Zusammenhang ist aus gewissen Gründen, die am nächsten mit der Rekuperatorteknik zusammenhängen, die maximale Vorwärmungstemperatur auf 650° C begrenzt worden. Wenn der Sauerstoff der Verbrennungsluft erhöht wird, oder wenn reiner Sauerstoff verwendet wird, kann die Vorwärmung der Luft sogar vollkommen unterbleiben. Daraus ergibt sich eine sehr vorteilhafte Wärmebilanz, doch wird diese Methode im Rahmen dieses Vortrages nicht ausführlicher behandelt werden, da sich daraus Fragen ergeben, welche die Herstellungskosten für Sauerstoff im Vergleich mit den Kosten des gewöhnlichen Schmelzens im Flammofen, Elektroofen usw. betreffen.

In der Kupferindustrie ist autogenes Schmelzen nichts Neues. Dies wurde bereits beim pyritischen Schmelzen erreicht, wobei reiches Stückerz im Schacht-ofen verschmolzen wird. Diese Methode gehört jedoch zur Geschichte der Metallurgie, vor allem weil entsprechende pyritische Stückerze selten sind und weil gegenwärtig üblicherweise Kupferkonzentrate als Rohstoffe Verwendung finden. Eine reichhaltige Patentlitteratur auf diesem Gebiet seit Anfang dieses Jahrhunderts zeigt, daß das Interesse für Autogensmelzen groß gewesen ist, andererseits geht jedoch aus der Praxis hervor, daß die vorgeschlagenen Methoden keine Ergebnisse gezeitigt haben, da sie sich als technisch undurchführbar erwiesen haben.

Es ist zweckmäßig, von dem Gedanken auszugehen, daß das Erz, welches an und für sich ein feinkörniges Material ist, in Luftsuspension geschmolzen werden muß. Die große Oberfläche des Erzes ist hierbei von erheblicher Bedeutung für eine rasche Durchführung der notwendigen Verbrennungsreaktionen (dies kann am besten mit der Kohlenstaubheizung verglichen werden, welche jetzt in vielen Prozessen, u. a. beim Flammofenbetrieb die Regel geworden ist). Eine gleiche natürliche Voraussetzung ist, daß das Erz absolut trocken sein muß. Obwohl die Feuchtigkeit auf die Wärmebilanz dadurch schädlich einwirkt, daß das Wasser verdampft und der Dampf auf etwa 1300° C überhitzt werden muß, ist doch der Hauptgrund, warum das Material getrocknet werden muß, ein anderer.

Berechnungen zeigen, daß sogar eine ganz unbedeutende Feuchtigkeit im Erz eine Sphäre von Wasserdampf verursacht, welche die Kiespartikeln wie ein Schutzgas umgibt, wodurch die Möglichkeit eines raschen Beginns der Oxydationsreaktionen verhindert wird.

Die technische Behandlung des Problems zeigt, daß es zweckmäßig ist, die Reaktionen in einem vertikalen Schacht durchzuführen, wo die Verbrennungsluft die erforderlichen Reaktionen hervorrufen kann, solange sich die Partikeln in Suspension befinden.

förande av de nödvändiga förbränningsreaktionerna (detta kan närmast jämföras med t.ex. kolpulvereldning, som numera är standard i ett flertal processer bl.a. flamugnssmältning). En lika naturlig premis är att sligen måste vara absolut torr. Ehuru fuktigheten inverkar menligt på värmebilansen därigenom att vattnet måste förångas och ångan överhettas till ca.  $1.300^{\circ}\text{C}$ , är dock huvudorsaken till, att materialet måste torkas, en annan. Beräkningar visar, att t.o.m. en ganska obetydlig fuktighet i sligen åstadkommer en sfär av vattenånga, som omger kispartiklarna som en skyddsgas, varigenom möjligheterna för oxidationsreaktionernas snabba början förhindras.

Den teoretiska behandlingen av problemet visar, att det är ändamålsenligt att låta reaktionerna ske i ett vertikalt schakt, där förbränningsluften har tillfälle att åstadkomma de nödvändiga reaktionerna, medan partiklarna är i suspension. Härvid är att beakta, att den för själva smältningen erforderliga höga temperaturen måste uppnås i schaktet, då chargen ännu befinner sig i suspension.

Det väsentliga i processen är alltså att selektivt oxidera sligen, så att reaktionsprodukterna uppnår önskad smälttemperatur. Möjligheten för selektiv oxidation är ett faktum, som allmänt tillämpas inom koppars pyrometallurgi. Det har tidigare ansetts, att svavlet har en starkare affinitet till koppar än till järn, men det är mera troligt, att oxidationsselektiviteten närmast beror på att syret vid ifrågavarande temperatur har en mycket starkare benägenhet att förbränna järnsulfid än kopparsulfid. Grunderna för att kunna kontrollera oxidationsförloppet är alltså klara. En annan mycket viktig fråga är, huruvida processen har en sådan reaktionshastighet, att den hinner ske inom rimlig tid. Tekniskt sett är detta av största betydelse, då det har ett direkt inflytande på schaktets dimensionering. Härvid uppstår tanken att förlänga reaktionstiden genom att låta kispartiklarna falla i uppåtstigande luftström, varvid denna retarderar deras fallhastighet. En sådan metod tillämpas t.ex. vid rostning av svavelkis.

Ett annat alternativ är att, så vitt möjligt, skapa betingelser för att reaktionshastigheten ökas så långt, att processen hinner fullbordas på en ytterst kort tid. Den enda möjligheten att stegra reaktionshastigheten är i detta fall att sörja för att temperaturen under processen stadigt ökas tills det önskade smältresultatet ernåtts. Man bör i detta sammanhang komma ihåg att en temperaturökning på  $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$  i ett sådant system redan fördubblar reaktionshastigheten.

Dessa spekulationer leder till tanken att låta kispartiklarna fritt falla i medström med den förvärmade luften. Då kispartiklarna kommer in i det heta schaktet börjar genast det „pyritiska svavlet“ att frigöras. Det är härvid troligt, att detta försiggår med sådan hastighet, att partiklarna, som redan från början är små, ytterligare explosionsartat sönderdelas, varigenom deras „yta“ förstoras, vilket medför ökade möjligheter för ett snabbt reaktionsförlopp. Det frigjorda svavlet förbrinner momentant, varvid temperaturen starkt stegras. Denna temperaturstegring medför ökad reaktionshastighet och härigenom acce-

Hiebei muß beachtet werden, daß die für das Schmelzen selbst erforderliche hohe Temperatur im Schacht erreicht wird, solange sich der Einsatz noch in Suspension befindet.

Das Wesentliche im Prozeß liegt also in einer selektiven Oxydation des Erzes, so daß die Reaktionsprodukte die gewünschte Schmelztemperatur erreichen. Die Möglichkeit zur selektiven Oxydation ist eine Tatsache, welche in der Pyrometallurgie des Kupfers allgemein angewendet wird. Es wurde früher angenommen, daß die Affinität des Schwefels zum Kupfer stärker ist als die zum Eisen, es ist aber wahrscheinlicher, daß die Oxydationsselektivität am ehesten darauf beruht, daß der Sauerstoff bei der fraglichen Temperatur eine größere Neigung zur Verbrennung von Eisensulfid als von Kupfersulfid hat. Die Gründe zur Kontrolle des Oxydationsverlaufes sind demnach klar. Eine zweite sehr wichtige Frage ist die, ob der Prozeß eine derartige Reaktionsgeschwindigkeit hat, daß die Oxydation innerhalb angemessener Zeit erfolgen kann. In technischer Hinsicht ist dies von größter Wichtigkeit, da die Dimensionierung des Schachtes davon direkt abhängig ist. Es ist der Gedanke naheliegend, die der Reaktion zur Verfügung stehende Zeit zu verlängern, indem man die Kiespartikeln in den aufsteigenden Luftstrom fallen läßt, damit dieser die Fallgeschwindigkeit derselben verzögert. Eine derartige Methode wird auch beim Rösten von Schwefelkies angewendet.

Eine andere Alternative wäre, so weit als möglich Bedingungen zu schaffen, um die Reaktionsgeschwindigkeit derart zu erhöhen, daß der Prozeß in einer äußerst kurzen Zeit beendet werden kann. In diesem Falle liegt die einzige Möglichkeit zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit darin, daß die Temperatur während des Prozesses ständig erhöht wird, bis das gewünschte Schmelzergebnis erreicht wird. In diesem Zusammenhang muß man sich daran erinnern, daß eine Temperaturerhöhung von  $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$  bei einem derartigen System die Reaktionsgeschwindigkeit beider verdoppelt.

Diese Überlegungen führen zum Gedanken, die Kiespartikeln frei in den Strom der vorgewärmten Luft fallen zu lassen. Sobald die Kiespartikeln in den heißen Schacht kommen, beginnt sofort die Freierdung des „pyritischen Schwefels“. Es ist dabei wahrscheinlich, daß diese Reaktion mit einer derartigen Geschwindigkeit vor sich geht, daß die an und für sich kleinen Partikeln weiter explosionsartig zerteilt werden. Die damit verbundene Vergrößerung der Oberfläche bietet größere Möglichkeiten für einen raschen Reaktionsverlauf. Der freigewordene Schwefel verbrennt sofort, wobei die Temperatur stark erhöht wird. Diese Temperatursteigerung verursacht erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und dadurch wird die selektive Verbrennung beschleunigt. Da die Reaktionen stark exotherm sind, werden gleichzeitig die Bedingungen erreicht, die Autogensmelzen ermöglichen.

Bezeichnend für diese Methode von autogenem Schmelzen ist demnach, daß der Kies in den Mitstrom mit warmer Luft eingesetzt wird, wobei der Kies bei einer Stelle eintritt, wo der Partialdruck des

lereras den selektiva förbränningen. På grund av att reaktionerna är starkt exoterma uppnås samtidigt de betingelser, vilka gör autogen smältning möjlig.

Kännetecknande för denna metod av autogen smältning är alltså, att kisen inmatas i medström med varm luft, varvid kisen inträder på det ställe, där syrets partialtryck är vid maximum, att temperaturen stegras kontinuerligt och är högst på det ställe, där syrets partialtryck är vid minimum, då även de önskade reaktionerna slutförts. Vid ett sådant tillvägagångssätt är det naturligtvis av enorm vikt att luftmängden är noga tillmätt i förhållande till kisen, då detta medför, att oxidationseffekten kan hållas under kontroll och härigenom önskad skärstenhalt erhålles. Riktigheten i dessa argument har sedermera bekräftats i kommersiell drift vid Outokumpu Oy:s smältverk i Harjavalta.

Outokumpu Oy hade år 1935 fattat beslut att uppföra en stor elektrisk ugn för smältning av kopparslig. Ugnen arbetade metallurgiskt och ekonomiskt sett så förtjänstfullt, att elektriska ugnar för samma ändamål sedermera byggts på olika smältverk. Efter krigsslutet råkade Finland i svår kraftbrist, och priset på elektrisk energi blev prohibitivt, varigenom elektrisk smältning ej mera var lika ekonomisk som tidigare. Bolaget umgicks år 1944 med planer att bygga en ordinarie flamugn, vilket hade medfört, att kopparframställningen blivit beroende av utländskt bränsle. Å andra sidan var det ej lockande att taga ett steg tillbaka i utvecklingen. Frågan om autogen smältning av Outokumpu kopparsliger togs därför upp. Värmebilanserna visade, att sligen innehöll tillräckligt med kalorier. Då en teknisk analys av problemet ej kunde göras i laboratorieskala uppfördes en „pilot plant“, som var så stor, att teknologiska rön och erfarenheter kunde erhållas. Försöksanläggningens kapacitet var 75 ton slig per 24 timmar. Ugnen kom i gång i februari 1947 och det framgick ända från början, att Outokumpu-sliger kan smältas autogent. De viktigaste erfarenheterna var, att de metallurgiska utbytena i processen var analoga med ordinarie metoder, men att det var nödvändigt att producera en skärsten, vars halt låg vid omkring 65 %. Processens tekniska och metallurgiska kontroll medförde inga nämnvärda svårigheter. Avgaserna hade en mycket hög SO<sub>2</sub>-halt. Kopparkhalten i slaggen var naturligtvis högre än vid vanlig smältning till en 35—45 % skärsten. Detta medförde, att en metod måste utarbetas för att minska slaggens kopparhalt. Detta var av stor betydelse desutom av det skäl, att Outokumpu Oy har för avsikt att framställa stål ur slaggen. Försök utfördes därför med slaggrensning för att nedbringa slaggens kopparhalt under 0,2 % Cu.

Erfarenheterna från försöksperioden var så lovande, att ett nytt smältverk uppfördes, vars kapacitet är 24.000 ton koppar per år.

I det följande beskrives de element, av vilka ett „autogent smältverk“ består, och såsom exempel tages smältverket i Harjavalta, som tillsvärdare är det enda i världen, som tillämpar denna intressanta metod.

Sauerstoffes maximal ist, daß die Temperatur kontinuierlich gesteigert wird und am höchsten an der Stelle ist, wo der Partialdruck des Sauerstoffes minimal ist, und wo auch die gewünschten Reaktionen beendet werden. Bei einem derartigen Verfahren ist es natürlich von größter Wichtigkeit, daß die Luftmenge im Verhältnis zum Kies entsprechend bemessen wird, da dadurch die Oxydationswirkung kontrolliert und auch der gewünschte Cu-Gehalt im Kupferstein erhalten werden kann. Die Richtigkeit dieser Argumente ist später beim praktischen Betrieb vom Outokumpu Oy:s Schmelzwerk in Harjavalta unter Beweis gestellt worden.

Die Outokumpu Oy hatte sich im Jahre 1935 zur Errichtung eines großen Elektroofens zum Schmelzen von Kupfererz entschlossen. Vom metallurgischen und wirtschaftlichen Standpunkt arbeitete der Ofen derart gut, daß Elektroöfen für denselben Verwendungszweck später bei verschiedenen Schmelzwerken errichtet wurden. Nach Kriegsende stellte sich in Finnland ein großer Mangel an Kraftstrom ein und der Preis für elektrische Energie wurde prohibitiv, wodurch das Schmelzen im Elektroofen nicht mehr so wirtschaftlich war wie früher. Die Gesellschaft beabsichtigte 1944, einen gewöhnlichen Flammofen zu errichten, was zur Folge gehabt hätte, daß die Kupfererzeugung von ausländischen Brennstoffen abhängig gewesen wäre. Andererseits war es nicht angenehm, die mit dieser Entwicklung verbundenen Vorteile wieder zu verlieren. Die Frage des autogenen Schmelzens der Kupfererze von Outokumpu wurde daher aufgegriffen. Die Wärmebilanzen zeigten, daß die Erze in hinreichender Menge Kalorien enthielten. Da eine technische Analyse des Problems im Laboratorium nicht gemacht werden konnte, wurde eine „pilot plant“ (Versuchsanlage) errichtet, welche so groß war, daß technologische Ergebnisse und Erfahrungen erzielt werden konnten. Die Kapazität der Versuchsanlage betrug 75 Tonnen Erz in 24 Stunden. Der Ofen wurde im Februar 1947 in Betrieb genommen und es zeigte sich bereits vom Anfang an, daß Outokumpu-Erze autogen verschmolzen werden können. Die wichtigsten Erfahrungen waren, daß die metallurgische Ausbeute im Prozeß gleichwertig jener der gewöhnlichen Methoden war, daß es aber notwendig war, einen Kupferstein herzustellen, dessen Gehalt bei ungefähr 65 % lag. Die technische und metallurgische Kontrolle des Prozesses ergab keine nennenswerten Schwierigkeiten. Die Abgase hatten einen sehr hohen SO<sub>2</sub>-Gehalt. Der Kupfergehalt in der Schlacke war natürlich höher als beim gewöhnlichen Schmelzen auf einen 35- bis 45prozentigen Kupferstein. Daraus ergab sich, daß eine Methode gefunden werden mußte, um den Kupfergehalt der Schlacke herabzusetzen. Dies war von großer Bedeutung auch aus dem Grunde, da Outokumpu Oy die Absicht hat, Stahl aus der Schlacke herzustellen. Es wurden daher Versuche mit Schlackenreinigung unternommen, um den Kupfergehalt der Schlacke unter 0,2 % Cu zu bringen.

Die Erfahrungen aus der Versuchsperiode waren so vielversprechend, daß ein neues Schmelzwerk errichtet wurde, dessen Kapazität 24.000 Tonnen pro Jahr beträgt.

Torkugnen för slig är en roterande ugn, 20 m lång, 1,8 m i diameter, varvtal  $3\frac{1}{2}$  gånger i minuten. Denna ugn har erforderlig kapacitet, avgaserna lämna ugnen vid omkring  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  och kisen torkas till „absolut torrhet“ och har en temperatur av ca.  $150^\circ\text{C}$ , då den lämnar torkugnen. Sligen transporteras till smältverkets högsta nivå, där det varma godset kommer in i en kissilo. Bredvid denna befinner sig en silo för kvartssand. Båda komponenterna, slig och sand matas separat och kontinuerligt medelst en självreglerande och vägande transportanordning till ugnsschaktets brännare. Brännaren befinner sig centralt på schaktets valv. Sligen får fritt falla genom brännarens centrumrör och träffar förbränningsluften, som införes koncentriskt till centrumröret, i schaktets övre del. Brännaren är så konstruerad, att en jämn suspension av luft och slig genast erhålles. Schaktet har en inre diameter av 3,5 m och är fodrat med magnesittegél. Reaktionerna förlöpa enligt beräkning inom förloppet av några sekunder. Huruvida förslagningen av järn inträffar redan i schaktet är osäkert och dessutom av mindre betydelse, emedan de glödande komponenterna järnoxid och kvarts har ett gott tillfälle att reagera med varandra på härden av den horisontella ugn, som befinner sig under det vertikala schaktet. Den horisontella ugnen har en längd av 17 m och dess funktion är i det närmaste att möjliggöra separation av slagg och skärsten och bildar dessutom en behövlig reservoar för dessa produkter med tanke på de efterföljande processerna. Skärstenen, som i detta fall håller omkring 70 % Cu, uttappas enligt gängse metoder och blåses till råkoppar. Slaggen uttages till en elektrisk ugn, där slaggraffinering utföres. Konverterslaggen returneras ävenledes till denna ugn. Slaggen granuleras tillsvidare, men kommer i senare skede att reduceras till stål i en elektrisk reduktionsugn. Skärstenen som fås från den elektriska ugnen innehåller förutom koppar även kobolt och nickel och kommer framdeles att undergå separat behandling. Tillsvidare behandlas denna skärsten på vanligt sätt i konverter.

Den tredje ugnprodukt förutom skärsten och slagg är avgas, som innehåller tre värdefulla beståndsdelar värme, flygstoft och svaveldioxid, vilka alla bör tillvaratagas. Ur värmebilansen framgår tydligt, att en mycket betydande del av processens värme återfinnes i avgasen och att autogen smältning kan förverkligas, om den behövliga andelen av gasens värmeinnehåll returneras till systemet i form av förvärmad luft. Vid normal flamugnsdrift sker värmeåtervinningen från de heta avgaserna medelst avgaspannor. Vid autogen smältning måste däremot i främsta rummet förbränningsluftens förvärmning beaktas, om ock kalorierna dessutom räcker till för tillvaratagande av överskottsvärmet i form av ånga. Det gäller således att bygga en driftsäker värmeväxlare för förvärmning av luft medelst en avgas på ca.  $1300^\circ\text{C}$ , som innehåller normala mängder flygstoft, av vilket en del är i smältflytande tillstånd på grund av den höga temperaturen.

Den första luftförvärmaren, som installerades vid smältverket i Harjavalta, var en metallrekuperator,

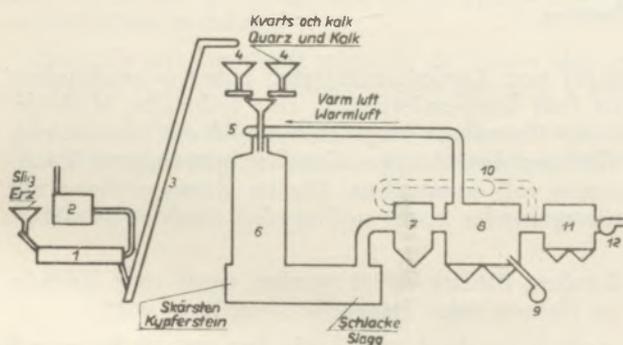
Nachstehend werden die Elemente beschrieben, aus welchen ein „Autogenschmelzwerk“ besteht und als Beispiel wird das Schmelzwerk in Harjavalta genommen, welches bis auf weiteres das einzige in der Welt ist, das nach dieser interessanten Methode arbeitet.

Der Trockenofen für Erz ist ein Rotierofen, 20 m lang, 1,8 m Durchmesser, mit  $3\frac{1}{2}$  Umdrehungen in der Minute. Dieser Ofen hat die erforderliche Kapazität, die Abgase verlassen den Ofen bei ungefähr  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ , der Kies wird zur „absoluten Trockenheit“ getrocknet und hat beim Austritt aus dem Ofen eine Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$ .

Das Erz wird auf das höchste Niveau des Schmelzwerkes transportiert und kommt in warmem Zustand in ein Kiessilo. Neben diesem befindet sich ein Silo für Quarzsand. Beide Komponenten, Erz und Sand, werden separat und kontinuierlich mit einer selbstregulierenden und abwiegenden Transportanordnung zum Brenner des Ofenschachtes gebracht. Der Brenner liegt zentral auf dem Gewölbe des Schachtes. Das Erz kann durch das zentral gelegene Rohr des Brenners frei fallen und trifft auf die Verbrennungsluft, welche konzentrisch hierzu im oberen Teil des Schachtes eingeführt wird. Der Brenner ist so konstruiert, daß sofort eine gleichmäßige Suspension von Erz und Luft eintritt. Der Schacht hat einen lichten Durchmesser (inneren) von 3,5 m und ist mit Magnesitsteinen ausgekleidet. Im Verlaufe einiger Sekunden erfolgen die Reaktionen nach Berechnung. Wie weit die Verschlackung von Eisen bereits im Schacht eintritt, ist ungewiß und außerdem von geringerer Bedeutung, da die glühenden Komponenten Eisenoxyd und Quarz eine gute Gelegenheit haben, miteinander auf dem Herd des horizontalen Ofens, welcher sich unter dem vertikalen Schacht befindet, zu reagieren. Der horizontale Ofen hat eine Länge von 17 Metern und seine Funktion besteht hauptsächlich darin, eine Trennung von Schlacke und Kupferstein zu ermöglichen und darüber hinaus ein Reservoir darzustellen, dem die Produkte dann für die darauffolgenden Prozesse entnommen werden. Der Kupferstein, welcher in diesem Fall ungefähr 70 % Cu enthält, wird nach gewöhnlichen Methoden abgestochen und zu Rohkupfer verblasen. Die Schlacke wird in einen elektrischen Ofen gebracht und raffiniert. Die Konverterschlacke wird ebenfalls in diesen Ofen gebracht. Die Schlacke wird zur Zeit granuliert, in Zukunft aber in einem elektrischen Reduktionsofen zu Stahl reduziert. Der aus dem Elektroofen gewonnene Kupferstein enthält außer Kupfer auch Kobalt und Nickel und wird in Zukunft separaten Behandlungen unterworfen. Zurzeit wird dieser Kupferstein auf gewöhnliche Weise im Konverter verarbeitet. Das 3. Ofenprodukt außer Kupferstein und Schlacke sind Abgase, welche drei wertvolle Bestandteile, und zwar Wärme, Flugstaub und Schwefeldioxid enthalten, welche alle ausgenützt werden müssen. Aus der Wärmebilanz geht deutlich hervor, daß ein sehr beträchtlicher Wärmeanteil des Prozesses sich in den Abgasen befindet und das autogene Schmelzen nur durchgeführt werden kann, wenn der erforderliche Anteil von Wärmeinhalt der Abgase in Form von vorgewärmter Luft zurück-

som konstruerats med tanke på värmeöverföring genom strålning. Apparaten i fråga var i princip en vertikal, murad cylinder med vertikala rör av eldhärdigt material längs cylinderns periferi. Så länge rören var rena fungerade apparaten försvarligt, men det visade sig snart, att flygstoftet, som avsatte sig på värmeytorna, ej kunde avlägsnas med sotblåsning. Apparaten, som levererats av specialfirma, var även konstruktivt mindre lyckad, vilket medförde, att rekuperatorrören förvrängdes och brusto, vilket även delvis berodde på att det eldhärdiga materialet mot all förmodan ej visade sig vara rätt valt. Emedan denna luftförvärmare icke motsvarade sitt ändamål, har luftförvärmningen, för uppnående av tillbörlig driftsäkerhet, provisoriskt anordnats medelst en från systemet fristående olje-eldad rekuperator. Den vid smältverket ursprungligen installerade strålningsrekuperatorn har sedermera nedrivits och en ny lösning av problemet utarbetats.

Härvid har man för driftsäkerhetens skull utgått från att gasen ej får innehålla smältflytande partiklar då den kommer in i rekuperatorn. Detta kan enklast ernås, om gaserna avkylas — innan de nå rekuperatorn — till en så låg temperatur (ca. 900° C), att flygstoftet stelnar medan det ännu befinner sig i suspension. Temperatursänkningen åstadkommes genom att låta den heta avgasen passera en för detta ändamål konstruerad strålningskammare (water wall) eller alternativt genom att blanda den med kall cirkulationsgas i en blandningskammare, som installeras framför rekuperatorn, vilken givetvis bör vara en konvektiv apparat. Jämförd med den ursprungliga rekuperatorn har den nya värmväxlaren betydligt bättre förutsättningar att fullgöra sin funktion, emedan flygstoftet ej mera är i smält tillstånd och emedan rekuperatorelementen får arbeta under mindre temperaturpåfrestning.



Figur 3.

1. Torkugn för slig. 2. EGR. 3. Transport. 4. Silo för slig och kvarts jämte självreglerande bandvägar. 5. Kisbrännare. 6. Smältugn. 7. Strålningskammare alt. blandningskammare för cirkulationsgas. 8. Rekuperator. 9. Primärfläkt. 10. Cirkulationsfläkt (alt.). 11. Gasrening. 12. Avgasens sugfläktar.

1. Trockenofen für Erz. 2. Elektrische Gasreinigung. 3. Transporteinrichtung. 4. Silo für Erz und Quarz, sowie selbstregulierende Förderbänder. 5. Kiesbrenner. 6. Schmelzofen. 7. Strahlungskammer alternativ Mischkammer für Zirkulationsgas. 8. Rekuperator. 9. Primärventilator. 10. Zirkulationsventilator (alternativ). 11. Gasreinigung. 12. Saugventilatoren der Abgase.

gewonnen wird. Beim normalen Flammofenbetrieb erfolgt die Rückgewinnung von den heißen Abgasen durch Abhitzekeessel. Beim autogenen Schmelzen muß dagegen in erster Linie die Vorwärmung der Verbrennungsluft berücksichtigt werden, wenn auch darüber hinaus genügend Kalorien zur Verfügung stehen, die eine Ausnützung in Form von Dampf lohnen. Es handelt sich also darum, einen betriebssicheren Rekuperator mit einem Abgas von etwa 1300° C für die Vorwärmung zu errichten, welches normale Mengen an Flugstaub enthält, von dem sich ein Teil auf Grund der hohen Temperatur in schmelzflüssigem Zustand befindet.

Der erste Luftvorwärmer, welcher im Schmelzwerk in Harjavalta errichtet wurde, war ein Metallrekuperator, der nach dem Prinzip der Wärmeübertragung durch Strahlung konstruiert wurde. Im Prinzip war der fragliche Apparat ein vertikaler, gemauerter Zylinder mit vertikalen Röhren aus feuerfestem Material, die sich längs der Peripherie des Zylinders befanden. Solange die Röhre rein waren, funktionierte der Apparat leidlich, es zeigte sich aber bald, daß der Flugstaub, welcher sich auf den Wärmeflächen absetzte, durch Abblasen nicht entfernt werden konnte. Der von einer Spezialfirma gelieferte Apparat war auch nicht besonders glücklich konstruiert, so daß die Rekuperatorrohre verdreht wurden und brachen, was teilweise auch darauf zurückzuführen war, daß sich das feuerfeste Material wider jede Erwartung als nicht richtig gewählt erwies. Da dieser Rekuperator dem Verwendungszweck nicht entsprach, wurde die Luftvorwärmung zur Erreichung einer entsprechenden Betriebssicherheit, provisorisch durch einen von der Anlage freistehenden ölgefeuerten Rekuperator durchgeführt. Der ursprünglich beim Schmelzwerk errichtete Strahlungsrekuperator wurde später abgerissen und eine neue Lösung des Problems ausgearbeitet.

Aus Gründen der Betriebssicherheit ist man davon ausgegangen, daß die Gase keine geschmolzenen Partikeln enthalten dürfen, wenn sie in den Rekuperator kommen. Dies kann auf die einfachste Weise dadurch erzielt werden, daß die Gase, bevor sie den Rekuperator erreichen, auf eine derart niedrige Temperatur (etwa 900° C) abgekühlt werden, daß der Flugstaub, solange er sich noch in Suspension befindet, erstarrt. Die Temperatursenkung wird dadurch erreicht, daß man die heißen Abgase eine zu diesem Zweck konstruierte Strahlungskammer (water wall) passieren läßt oder indem man sie alternativ mit kaltem Zirkulationsgas in einer Mischkammer mengt. Diese Mischkammer wird vor dem Rekuperator aufgestellt, welcher natürlich ein konvektiver Apparat sein muß.

Im Vergleich mit dem früheren Rekuperator hat der neue bedeutend bessere Voraussetzungen, seine Funktion erfüllen zu können, da der Flugstaub sich nicht mehr in geschmolzenem Zustand befindet und außerdem die Rekuperatorelemente unter geringeren Temperaturbeanspruchungen arbeiten können.

Zur deutlicheren Darstellung wurde ein Schema (Fig. 3) aufgestellt, welches die wichtigsten Bauteile einer Anlage zum Autogensmelzen zeigt.

För tydlighetens skull har ett schema (Fig. 3) uppgjorts, som visar de viktigaste elementen i samband med autogen smältning.

Efter att ha passerat rekuperatorn rengöras avgaserna i cyklonbatterier, alternativt genom elektrisk gasrening, och flygstoftet returneras till processen. Avgasen, som uppvisar en osedvanligt hög  $\text{SO}_2$ -halt, varierande mellan 12—15 %  $\text{SO}_2$ , behandlas i en svavelsyrefabrik, som helt fyller sitt svavelbehov genom att tillvarataga svaveldioxiden från smältverkets avgaser. Svavelsyreproduktionen är för närvarande 250 ton per dygn.

Die Abgase werden, nachdem sie den Rekuperator passiert haben, in Zyklonbatterien gereinigt, alternativ durch elektrische Gasreinigung, und der Flugstaub wird in den Prozeß zurückgeführt. Die Abgase, welche einen ungewöhnlich hohen  $\text{SO}_2$ -Gehalt aufweisen, der zwischen 12—15 %  $\text{SO}_2$  schwankt, werden in einer Schwefelsäurefabrik weiterbehandelt, welche ihren Schwefelbedarf durch Ausnützung des Schwefeldioxydes von den Abgasen des Schmelzwerkes vollauf deckt. Die Schwefelsäureerzeugung beträgt gegenwärtig 250 Tonnen in 24 Stunden.

### SAMMANFATTNING.

Teoretiska beräkningar visar, att ett flertal kopparsligtyper kan smältas autogent, om „värmebristen“ kompenseras med förvärmad luft. En teknisk metod, vars principer förklarats i texten, har utarbetats på denna grundval och ett smältverk i kommersiell skala uppförts av Outokumpu Oy. Erfarenheterna från autogen smältning har varit mycket positiva och fullt motsvarat alla förväntningar. Svårigheterna, som uppträtt i samband med värmeväxlaren, är av övergående art och skall övervinnas genom ändamålsenlig rekuperatorteknik.

Metoden, varå beviljats patent i ett flertal kopparproducerande länder, uppvisar många fördelar, då autogen smältning jämföres med elektrisk eller flamugnssmältning.

Det viktigaste är givetvis, att processen förlöper autogent, varvid en stor besparing av bränsle eller elektrisk smältenergi åstadkommes. En betydande del av konverterarbetet kan utföras i smältugnen, varigenom konverteringsomkostnaderna i hög grad nedbringas. I de flesta fall är avgasernas värmeinnehåll så stort, att en betydande ångproduktion erhålles som en värdefull biprodukt. Avgasernas höga svaveldioxidhalt och det faktum, att gasutvecklingen ej uppvisar fluktuationer, underlättar i hög grad tillvaratagandet av sligens svavelinnehåll.

Ehuru den nya smältmetoden numera rutinmässigt tillämpas vid Outokumpu Oy:s smältverk i Harjavalta, har denna artikel ej belastats med detaljerade driftdata. Dessa skola givetvis publiceras i sinom tid, då tillräckligt statistik samlats.

Ändamålet med denna artikel har närmast varit att konstatera, att problemet om autogen smältning av sulfidiska kopparsliger funnit en teknisk lösning.

### Zusammenfassung.

Theoretische Berechnungen zeigen, daß eine größere Anzahl von Kupferkonzentraten autogen geschmolzen werden kann, wenn der Wärmemangel mit vorgewärmter Luft kompensiert wird. Eine technische Methode, deren Grundsätze im Text erklärt werden, wurde auf dieser Grundlage ausgearbeitet und ein Schmelzwerk auf wirtschaftlicher Basis von Outokumpu Oy errichtet. Die aus dem Autogensmelzen gewonnenen Erfahrungen waren durchaus positiv und haben allen Erwartungen voll entsprochen. Die im Zusammenhang mit dem Rekuperator aufgetretenen Schwierigkeiten sind vorübergehender Natur und werden durch zweckmäßige Rekuperatorentechnik überwunden werden.

Die Methode, für die in mehreren kupfererzeugenden Ländern Patente erteilt wurden, weist viele Vorteile auf, wenn Autogensmelzen mit dem Schmelzbetrieb im Elektro- oder Flammofen verglichen wird.

Das Wichtigste ist natürlich, daß der Prozeß autogen verläuft, wodurch eine große Ersparnis an Brennstoff oder elektrischer Schmelzenergie erreicht wird. Ein beträchtlicher Teil der Konverterarbeit kann im Schmelzofen durchgeführt werden, die Verblaskosten werden also in hohem Grade reduziert. Der Wärmegehalt der Abgase ist in den meisten Fällen so groß, daß als wertvolles Nebenprodukt eine bedeutende Dampfproduktion erzielt werden kann.

Der hohe Schwefel-Dioxydgehalt der Abgase sowie die Tatsache, daß die Gasentwicklung keine Schwankungen aufweist, erleichtern in hohem Grade die Ausnützung des Schwefelgehaltes der Erze.

Obwohl die neue Schmelzmethode bereits im großen bei Outokumpu Oy's Schmelzwerk in Harjavalta angewendet wird, ist dieser Artikel mit ausführlichen Betriebsdaten nicht belastet worden. Diese werden, sobald hinreichendes statistisches Material vorhanden ist, später veröffentlicht.

Der Zweck dieses Artikels ist vor allem die Feststellung, daß das Problem des autogenen Schmelzens von Kupferkonzentraten eine technische Lösung gefunden hat.

### Summary.

Theoretical calculations show, that most types of copper concentrates can be smelted autogenously, if the heat deficit is compensated by preheated air. A technical method, the principles of which have been described in the text, has been developed on this basis and a smelter on economical basis has been erected by the Outokumpu Oy. The experience gained in autogenous smelting has been metallurgically very positive, but some difficulties have been encountered regarding the heat exchange. These difficulties are, however, merely temporary and can be mastered by a rational recuperator technique.

The most important is, of course, that the process is of an autogenous nature, making possible considerable fuel economy or a saving of electric smelting energy. A considerable part of the converter operation can be achieved in the reverberatory furnace, which results in a reduction of costs. The heat content of the waste gases is in the majority of cases so great that a big volume of steam may be produced.

The high sulphur dioxide content of the waste gases and the fact, that the gas volume, developed in this operation is not subject to fluctuations, simplifies the recovery of the sulphur contents of the concentrates.

Although the new smelting method is at present practised on an industrial scale at the smelter of Outokumpu Oy at Harjavalta, this article has not been burdened with statistical details. They will, of course, be published later, when sufficient statistical figures will be available.

The principle object of this article is to show, that the problem of autogenous smelting of copper concentrates has been solved from the technical point of view also.

### Résumé.

Des calculs théoriques montrent que plusieurs sortes de minerai de cuivre peuvent être fondues à l'autogène si le manque de chaleur est compensé par de l'air préchauffé. Une technique dont les principes sont indiqués dans le texte, avait été élaborée et un four pour exploitation industrielle installé par l'Outokumpu Oy. Les résultats obtenus par la fusion à l'autogène étaient absolument positifs et répondaient à toutes les attentes. Les difficultés survenues en rapport avec le récupérateur n'étaient que passagères et seront éliminées par une technique appropriée de récupérateur.

La méthode brevetée en plusieurs pays produisant du cuivre présente beaucoup d'avantages lorsque la fusion à l'autogène est comparée avec celle dans le four électrique ou four à réverbère.

Il est entendu que la chose la plus importante est le procédé à l'autogène; il en résulte une grande épargne de combustible ou d'énergie électrique. Une part considérable du travail de convertisseur peut être effectué au four à fusion; les frais de soufflage seront donc réduits dans une grande mesure. La capacité thermique des fumées dans la plupart de cas est si grande qu'une production importante de vapeur, représentant un produit secondaire précieux, peut être obtenue. La grande teneur en bioxyde de soufre ainsi que le fait que le dégagement de gaz ne varie pas facilitent énormément l'exploitation de la teneur en soufre des minerais.

Quoique cette méthode nouvelle de fusion soit utilisée il n'en existe pas assez de dates de services sur ce procédé. Ces dates seront publiées dès qu'il y aura des données statistiques suffisantes.

Le but de cet article est avant tout de constater que le problème de la fusion à l'autogène des minerais de cuivre sulfureux a trouvé une solution technique.

# Ferrolegierungen

Von L. Schmidt und F. Harms in Eschweiler

## Teil I.

*(Ferrolegierungen: Einfluß der Versorgungslage auf die Entwicklung der Herstellungsverfahren und den Verbrauch der Ferrolegierungen; Verwendungseignung als Bewertungsmaßstab; Technologische Klassifizierung und Charakteristik der Herstellungsverfahren; Verwendungsarten als Reduktions-, Reinigungs- und Legierungsmittel; Zweck und allgemeine Grundsätze des Legierens; Physikalische und chemische Vorgänge als Grundlage der Legierungswirkung. Ferro-Silizium: Energie als Erzeugungsgrundlage; Beschreibung der Herstellungsverfahren im Hochofen und elektrischen Niederschachtofen und ihrer betriebsmäßigen Durchführung; Leistungs- und Energieverbrauchsdaten, Sorteneinteilung, kennzeichnende Wirkung und Anwendung des Siliziums als Desoxydations-, Reduktions- und Legierungsmittel; Übersicht über die wichtigsten Siliziumstähle und -legierungen; Weltbedarf an Ferro-Silizium. Kalzium-Silizium: Verwendung als Desoxydations- und Reduktionsmittel; Herstellungsverfahren, Verbrauch und Bedarfsdeckung in Westdeutschland.)*

*(Ferro-alloys: Influence of the supply on the development of the producing methods and on the consumption of ferro-alloys; their qualification; technological classification and description of the producing methods; application for reduction, fining and alloying; purpose and principles of alloying; physical and chemical reaction as the base of the alloying effect. Ferrosilicon: Energy employed for production; description of the process in blast- and arc-furnaces and their operation; output and energy-consumption; classification of the qualities; characteristic determining effects and application of silicon for desoxydation and reduction; the most important silicon steels and -alloys; world requirement of ferrosilicon. Calcium-silicon: application for desoxydation and reduction; producing methods; consumption and covering in Western-Germany.)*

*(Alliages de fer: l'influence de la situation d'approvisionnement sur le développement des procédés d'élaboration et la consommation des alliages de fer; la possibilité d'emploi servant de qualification; le classement technologique et caractéristiques des procédés de fabrication; domaines d'application comme agent de réduction, d'affinage et d'alliage; but et principes de l'alliage; des réactions chimiques et physiques provoquent de l'effet des alliages. Ferro-silicium: l'énergie comme base de fabrication; description des procédés au haut-fourneau et au four électrique à réduction et leur conduite; rendement et consommation d'énergie; classement, but et utilisation du silicium comme agent de desoxydation, de réduction et d'alliage; les aciers au silicium et alliage les plus importants; besoin mondial en ferro-silicium. Calcium-silicium: utilisation comme agent de desoxydation et de réduction; procédés de fabrication; Consommation et approvisionnement dans l'Allemagne occidentale.)*

### I. Abschnitt: Allgemeines.

Infolge der grundlegenden Bedeutung, die die Ferrolegierungen in der Metallurgie des Eisens besitzen, ist die Kenntnis ihrer Technologie und Verwendung nicht nur für den Metallurgen, sondern auch für den Stahlverbraucher und den Wirtschaftler wichtig. Da die diesbezüglichen Angaben zum Teil in der Fachliteratur verstreut, zum Teil Veröffentlichungen hierüber aus der letzten Zeit überhaupt nicht vorliegen, erschien es nicht unangebracht, das Wichtigste über die bei der Stahlherstellung verwendeten Ferrolegierungen, ihre Erzeugung, Anwendung und Wirkung zusammenzustellen. Leider war es nicht möglich, über alle derzeit ausgeübten Verfahren genauere Angaben zu erhalten, ebenso wie statistische Angaben, wenn überhaupt vorhanden, durchwegs sehr lückenhaft sind.

Die Versorgungslage der Stahlindustrie mit einzelnen Ferrolegierungen ist schon seit einer Reihe von Jahren sowohl in mengen- wie in gütemäßiger Hinsicht schwankend und knapp. Die Gründe hierfür liegen außer in der universellen Seltenheit des Vorkommens einzelner, besonders wichtiger Legierungselemente und der mit dem allgemeinen rapiden Anstieg der Stahlproduktion gestiegenen Nachfrage nach ihnen, teils in den politisch und kriegsbedingten Austausch- und Verkehrshemmungen, teils aber auch — zumindest regional und zeitweise — in dem hohen und nicht immer voll gedeckten Herstellungsenergiebedarf. In technischer Hinsicht haben sich diese Verhältnisse insofern ausgewirkt, als verschiedene, aus der Not geborene Herstellungsverfahren, die in nor-

malen Zeiten aus Gründen der Wirtschaftlichkeit kaum weiterbestehen könnten, heute trotzdem noch wenigstens örtlich existenzberechtigt, zumindest aber solange noch von Interesse sind, als ein Ende dieser Notlage nicht abzusehen ist. Einzelne dieser ursprünglichen Notlösungen dürften sich zu brauchbaren Dauerlösungen ausgestalten lassen. Deshalb wird hier auch auf sie eingegangen, ebenso wie auf die Herstellung reiner Legierungsmetalle, sofern deren Herstellung mit der der Ferrolegierungen in technischem Zusammenhang steht.

Das zeitbedingte Leitwort für die Verwendung der Ferrolegierungen ist Sparsamkeit. Das weiß der Stahlwerker. Hingegen scheint es nicht überflüssig, die Stahlverbraucher daran zu erinnern, daß sowohl die Festigkeitsforschung als auch die Legierungstechnik in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht haben, so daß es in fast allen Fällen möglich ist, einesteils die verschiedenen auftretenden Beanspruchungsarten des Werkstoffes nach Art und Ausmaß genau zu erfassen, anderenteils jeder Beanspruchung oder Beanspruchungskombination einen ihr nach Art und Grad wirtschaftlich bestgemäßen Werkstoff bzw. Stahl geeigneter Legierung und Vorbehandlung zuzuordnen. Zu den nicht allzu selten zu findenden Fehlern, die einen unnötigen Verbrauch an Legierungselementen zur Folge haben, gehört nicht nur das Festhalten an veralteten Berechnungen, Werkstoffen und Behandlungsverfahren, sondern auch — und nicht zuletzt — die technisch und wirtschaftlich falsche Abschätzung der Lebensdauer des Erzeugnisses oder eines Bauteiles im Verhältnis zu anderen.

Bevor auf die einzelnen Legierungselemente eingegangen wird, soll zunächst eine Übersicht über die Herstellungsverfahren, Verwendungsarten und die Wirkungsweise der Legierungselemente gegeben werden.

Die meisten Ferrolegierungen bestehen neben Eisen aus einem Legierungselement, dem Hauptelement, nach welchem sie benannt werden, sowie einer mehr oder minder großen Zahl von Begleitelementen, die aus den Rohstoffen und den bei der Herstellung verwendeten Hilfsstoffen, wie Reduktionsmitteln, Schlackenbildnern, feuerfesten Materialien u. dgl. stammen, deren Abscheidung aus der Legierung entweder nicht notwendig oder nur schwer durchzuführen ist. Je nach Art und Verwendungszweck der einzelnen Ferrolegierungen erweisen sich diese Begleitelemente teils bloß als mehr oder minder unerwünschte Verdünnungen des Hauptelementes, wozu u. U. auch das Eisen zählt, teils aber auch als ausgesprochene Stahlschädlinge. Bei der Verwendung der Ferrolegierungen muß daher neben dem Hauptelement auch auf die Begleitelemente bzw. Verunreinigungen bezüglich ihres Einflusses auf den Verlauf der metallurgischen Prozesse, die Eigenschaften und die Reinheit des Stahles Rücksicht genommen werden. Daher hängt die gütemäßige und wirtschaftliche Beurteilung einer Ferrolegierung nicht nur von ihrem Legierungsgehalt, sondern vielfach auch von ihrer sonstigen Zusammensetzung ab. Auch hängt es von der Art der Stahlerschmelzung und des herzustellenden Stahles ab, ob oder in welchem Grade ein bestimmter Nebenbestandteil einer Ferrolegierung als schädlich anzusprechen ist, wie z. B. Schwefel in Nickelstahl oder in Automatenstahl, im Bessemer-Konverter oder im basischen Elektro-Ofen.

Vielfach werden die Legierungselemente erst gegen Ende der Schmelzung zugesetzt, so daß die mit ihnen ins Bad gelangenden Verunreinigungen, wozu auch

legierungen seitens der Stahlwerke, so daß man in manchen Fällen zur Erreichung höchster Güte und Wirtschaftlichkeit der Herstellung zur Verwendung reiner Legierungselemente übergegangen ist. Allerdings erfordert die Herstellung höchstwertiger Ferrolegierungen und Legierungselemente fast durchwegs einen außerordentlich hohen Energieaufwand. Ferner treten hierbei häufig erhöhte Stoffverluste durch Verschlackung und Verdampfung auf.

Die Rohstoffe für die Erzeugung der Ferrolegierungen müssen vor ihrer Verhüttung meistens einer mechanischen, metallurgischen oder chemischen Aufbereitung unterzogen werden.

Das bei der Herstellung der Ferrolegierungen einzuschlagende Verfahren richtet sich nach dem chemisch-physikalischen bzw. metallurgischen Verhalten und dem Ausgangszustand des Hauptelementes und der Begleitelemente, den wechselseitigen Mengenverhältnissen derselben, der Konzentration und dem Reinheitsgrad des Endproduktes, nach der Art und Wohlfeilheit der zur Verfügung stehenden Energieformen und schließlich nach dem etwaigen Vorhandensein bereits bestehender Produktionseinrichtungen.

Gewöhnlich liegen die Ausgangsstoffe als Oxyde vor. Die Herstellung der Legierung besteht dann in einer Reduktion derselben bei möglichst gleichzeitiger weitgehender Ausscheidung bzw. Verschlackung etwaiger unerwünschter Begleitelemente und der Verhinderung der Aufnahme solcher aus den Hilfsstoffen. Hieran schließt sich dann nötigenfalls ein ein- oder mehrmaliges Raffinieren an. In Einzelfällen geht man auch von Sulfiden oder Chloriden aus, die dann auf chemischem oder elektrolytischem Wege reduziert werden.

Die Verfahren, die bei der Herstellung der Ferrolegierungen und Legierungsmetalle zur Anwendung gelangen, sind nachstehend zusammengestellt:

| Lfd. Nr. | Gerät bzw. Verfahren | Reduktionsmittel | Thermischer Verlauf des Prozesses | Art der Reduktions- und Schmelzenergie |
|----------|----------------------|------------------|-----------------------------------|--|
| 1        | Hochofen             | Kohlenstoff      | endotherm                         | Verbrennungswärme des Kohlenstoffes    |
| 2        | Elektroofen          | Kohlenstoff      | endotherm                         | Elektrowärme                           |
| 3        | Elektroofen          | Silizium         | exotherm                          | Reaktions- + Elektrowärme              |
| 4        | Tiegel               | Aluminium u. a.  | exotherm                          | Reaktionswärme                         |
| 5        | Drehrohröfen         | Wasserstoff      | endotherm                         | Brennstoff- oder Elektrowärme          |

die den Ferrolegierungen anhaftenden schwer schmelzbaren Verfahrensschlacken, Einschlüsse schwer schmelzbarer Oxyde, Metallverbindungen bzw. Karbide und Gase gehören, keine Zeit zur Ausscheidung oder Auflösung mehr finden und als Einschlüsse im Stahl verbleiben.

Hand in Hand mit den steigenden Ansprüchen der Technik an die Güte der Stähle geht die Forderung nach immer reineren und konzentrierteren Ferro-

Im einzelnen ist zu den Verfahren folgendes zu bemerken:

Zu 1) Hochofen: Er ist das älteste Gerät zur Erzeugung von Ferrolegierungen und dient heute noch zur Herstellung von Ferromangan und niedriglegiertem Ferrosilizium. Aufbau und Wirkungsweise des Hochofens werden als im allgemeinen bekannt vorausgesetzt. Kohlenstoff in Form von Koks, Anthrazit oder Holzkohle dient nicht nur als Reduktions-

mittel, sondern hat durch seine Verbrennung mit dem erhitzten Wind auch für den Wärmebedarf der endothermen Reduktionsreaktionen, des Schmelzens von Metall und Schlacke, die Wärmeverluste und für die Aufkohlung des Metalles aufzukommen. Der Vorteil des Hochofenverfahrens liegt vor allem in der Wirtschaftlichkeit seiner Arbeitsweise infolge des verhältnismäßig niedrigen Preises und der guten Ausnützung der benötigten Energie. Seine Anwendbarkeit für die Erzeugung von Ferrolegierungen wird eingeschränkt erstens durch die verhältnismäßig niedrige Lage der höchsterreichbaren Reaktionstemperatur, die die Anwendung schwerer schmelzender höher basischer Schlacken ausschließt, zweitens durch die Notwendigkeit der Verwendung einer im Verhältnis der zur Reduktion benötigten, vielfachen Kohlenstoffmenge, wodurch eine starke Aufkohlung des Metalls nicht zu vermeiden ist, und die im Hochofen erzeugten Ferrolegierungen, deren Kohlenstoffgehalte zwischen 3 und 10 % liegen, für viele Zwecke unverwendbar werden. Die seit etwa dreißig Jahren in Gang befindlichen Versuche, durch Sauerstoffanreicherung des Windes, d. h. Herabsetzung des Stickstoffballastes, höhere Temperaturen in der Formenebene und dadurch beschleunigten Reaktionsablauf bei verringertem Kokssatz und eine geringere Kohlenstoffaufnahme des Metalles zu erreichen, dürften sich sobald es gelungen ist, die Sauerstoff-erzeugung wirtschaftlich zu gestalten, auch günstig auf eine Erweiterung der Anwendbarkeit des Hochofenverfahrens zur Erzeugung von Ferrolegierungen auswirken.

Zu 2) Elektroöfen (elektrothermische Verfahren): Die Reduktion der Oxyde mittels Kohlenstoff im Elektroöfen ist das heute zur Herstellung hochwertiger Ferrolegierungen meist angewandte Verfahren. Der Kohlenstoff dient hier ausschließlich als Reduktionsmittel, während die gesamte, bei den endothermen Prozessen benötigte Wärme (Reduktions-, Schmelz- und Verlustwärme) als Elektrowärme aufgebracht wird. Die Zuführung der elektrischen Energie erfolgt mittels Elektroden aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit, ihre Umsetzung in Wärme durch Widerstandserhitzung innerhalb der Beschickung und zum Teil auch durch offene Lichtbogenstrecken zwischen den Elektroden und der Beschickung.

Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem Hochofenverfahren besteht in der Möglichkeit der Erzeugung erheblich höherer Reaktionstemperaturen bzw. in einer größeren Wärmekonzentration in der Reaktionszone und infolgedessen einer weitgehenden Reduktion auch schwer reduzierbarer Oxyde sowie der Anwendung gutverflüssigter schwerschmelzender hochbasischer Schlacken. Einschränkung des Kohlenstoffsatzes auf das zur Reduktion erforderliche Mindestmaß, Herstellung sehr reiner und erheblich kohlenstoffärmerer Legierungen als im Hochofen. Der Nachteil des Verfahrens gegenüber dem Hochofenverfahren liegt in den erheblich höheren Kosten der Elektrowärme gegenüber der Kokswärme.

Die allgemein gebräuchliche Ofenform ist der Niederschachtofen, meist ohne, in letzterer

Zeit aber auch mit Deckel. Bei kleinen Fassungsvermögen bzw. Leistungen von wenigen 100 kVA wendet man als Beheizungsart meist Einphasen-Wechselstrom mit Ober- und Bodenelektrode, bei größeren und größten Leistungen bis etwa 12.000 kVA Drehstrom mit hängenden Elektroden in Dreiecksanordnung an. Die Elektrodenregulierung erfolgt stets elektroautomatisch.

Das Ofengefäß ist rund oder oval, manchmal auch rechteckig, feststehend oder kippbar. In Betrieben mit häufigem Wechsel der Legierungen haben sich auswechselbare Ofengefäße bewährt. Zur Gewährleistung eines störungsfreien Ofenganges bzw. zur Vermeidung von Hohlraum- und Brückenbildung in der Beschickung hat man das Ofengefäß langsam drehbar (etwa 1 Umdrehung je Tag) gemacht. Ofenböden und Seitenwände werden meistens aufgestampft. Man verwendet hierzu Kohlenstoffmassen, die mittels Teer oder Pech plastisch gemacht werden, Dolomit oder Magnesitmassen mit geringen Wasserglaszusätzen sowie Massen aus Beschickungsmaterial und Verfahrensschlacken. Manchmal beläßt man einen Rest der erzeugten Legierung als Boden für die folgende Schmelzung im Ofen. Die Beschickung der Öfen erfolgt meist von Hand, das Schmelzen kontinuierlich oder satzweise, bei kontinuierlicher oder abstichweiser Entnahme des Schmelzgutes. Die Ofenabgase und Stäube werden abgesaugt und gegebenenfalls Abscheideanlagen zugeführt, da sie unter Umständen nennenswerte Mengen wertvoller Legierungselemente enthalten. Besonders Molybdän und Mangan neigen stark zu Verdampfung.

Eine wichtige Rolle im Elektroöfenbetrieb spielen die Elektroden, von denen drei Arten zur Verwendung gelangen: die amorphe oder kurz Kohlelektrode, die Graphitelektrode und die Söderbergelektrode.

Alle drei Arten werden aus Koks, Anthrazit, Petrolkoks oder anderen reinen Kohlenstoffarten mittels Teer oder Pech als Bindemittel hergestellt und sollen einen Aschegehalt unter 5 % besitzen. Die amorphen Kohlelektroden werden durch Pressen geformt und dann einer langzeitigen Glühung bis zu 1600° unterworfen. Ihre Strombelastbarkeit beträgt bei größeren Durchmessern 6 bis 8 A je cm<sup>2</sup>. Die Graphitelektroden werden wie die Kohlelektroden hergestellt und sodann mittels direkter Widerstandserhitzung bei 2000° und darüber graphitisiert. Sie sind mit 15 A/cm<sup>2</sup> und mehr belastbar. Die Söderbergelektrode ist eine sogenannte selbstbrennende Elektrode. Sie kommt in Durchmessern von etwa 300 bis zu 1400 mm zur Anwendung und wird durch Einstampfen einer Masse ähnlich der der Kohlelektroden in einen Blechmantel von 2 bis 3 mm Wandstärke hergestellt. Zweckmäßigerweise wird das Mantelblech in bestimmten Abständen U-förmig eingeschnitten und die hierdurch entstehenden Lappen nach innen gebogen, um so der Stampfmasse gegenüber dem Mantel Halt zu verleihen und ein Nachrutschen des plastischen Kernes im Betrieb zu verhindern. Das Brennen der Elektrode erfolgt während des Betriebes von selbst. Die Söderbergelektroden können stückweise aufgestampft und nach dem Ab-

brennen ausgewechselt, oder während des Betriebes kontinuierlich aufgestampft werden, wobei die oberen Mantelringe durch Anschweißen oder Annetten an den unteren befestigt werden. Die kleinen Durchmesser lassen sich mit Erfolg auch bei Elektrostahlöfen verwenden, während die größten vorwiegend bei Kalziumkarbid-Öfen zur Anwendung gelangen. Die Söderbergelektrode hat sich in vielen Fällen als billig, zuverlässig betriebssicher und sparsam erwiesen.

Zu 3) Silikothermisches Verfahren: Hierbei dient Silizium als hochprozentiges Ferrosilizium, Kalzium-Silizium oder Silizium-Aluminium als Reduktionsmittel in dem exotherm verlaufenden Reduktionsprozeß.

Man wendet das Verfahren zur Herstellung reiner bzw. möglichst kohlenstoffarmer Ferrolegierungen und Metalle an. Zur Einleitung der Reaktionen und zwecks guten Aufschmelzens der Reaktionsprodukte ist es notwendig, die Beschickung vorzuwärmen. Deshalb verlegt man in der Praxis den Prozeß in den Tiegel eines Elektroofens und führt ihn unter zusätzlicher elektrischer Erwärmung durch. Die Verwendung von Kalzium-Silizium oder Silizium-Aluminium an Stelle von oder neben Ferrosilizium hat nicht nur den Zweck einer Erhöhung des exothermen Charakters der Reduktionsreaktionen, sondern trägt auch zur Bildung einer metallurgisch geeigneten und meistens auch leichter schmelzbaren Schlacke bei. Aus letzterem Grunde setzt man der Beschickung auch öfters Schlackenbildner, wie Dolomit, gebrannten Kalk, Kalkstein oder Flußspat zu.

Zu 4) Aluminothermisches Verfahren: Man wendet dasselbe ebenso wie das silikothermische Verfahren zur Herstellung technisch kohlenstoffreier Ferrolegierungen und Metalle an. Als Reduktionsmittel dient Aluminium ohne oder mit Zusätzen von Magnesium. Die Reduktionsreaktionen verlaufen exotherm.

Als Reaktionsgefäß dient der Tiegel, der meistens aus einer Magnesitmasse aufgestampft wird. Eine Vorwärmung der Beschickung zwecks Reaktions-einleitung ist nicht erforderlich, doch wendet man eine solche häufig an, um dadurch ein ungestörtes und gleichmäßiges Abbrennen des Einsatzes und vor allem eine gut flüssige, granalienfreie Schlacke zu erhalten. Die Vorwärmtemperatur beträgt jeweils bis zu etwa 500°. Die Zündung des Tiegelinhaltes erfolgt mittels einer Zündpille, die gewöhnlich aus Magnesium und Bariumperoxyd besteht. Nach der Zündung brennt der Tiegel ziemlich rasch bzw. je nach Einsatz, Tiegelgröße und Vorwärmung in wenigen Minuten bis zu einer Viertelstunde ab. Die Reaktionstemperatur, die im allgemeinen über 2000° liegt, ist abhängig von der Einsatzmenge, der Abbrenndauer, der Tiegelgröße und -form sowie der Korngröße und Durchmischung des Einsatzes. Das Einsatzgewicht beträgt bis zu 1000 kg. Nach Möglichkeit brennt man die gesamte Einsatzmenge in einem Satz (Charge) ab. Andererseits ist häufig ein Nachsetzen üblich bzw. notwendig. Zur Steigerung der Wärmeentwicklung bzw. der Reaktionstemperatur benützt man als Einsatz häufig höhere Oxydationsstufen des Hauptmetalles oder setzt solche an-

derer Metalle, z. B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu. Soll andererseits der Gehalt des Metalles an nicht oxydierendem Aluminium möglichst niedrig gehalten werden, so arbeitet man häufig mit einem etwas geringeren Aluminium-Satz, als zur Abbindung der gesamten Sauerstoffmenge theoretisch erforderlich ist. Zur Senkung der Schlackenschmelztemperatur setzt man gegebenenfalls gebrannten Kalk, Dolomit oder Flußspat als Flußmittel zu.

Zu 5) Reduktion mittels Wasserstoff: Diese wird zur Herstellung von Metallen höchster Reinheit angewandt.

Die Reduktionsreaktionen sind endotherm und werden meistens im von außen beheizten Drehrohröfen bei Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes der erzeugten Metalle liegen, durchgeführt. Die pulverförmig anfallenden Metalle werden, je nach ihrer weiteren Verwendung, entweder durch Sintern verdichtet oder mit einem Bindemittel brickettiert. Die wirtschaftliche Durchführung dieses Verfahrens ist örtlich an das Vorhandensein von Wasserstoff als Abfallprodukt aus anderen Produktionsgebunden.

Näheres über die praktische Durchführung der einzelnen Verfahren wird bei den betreffenden Ferrolegierungen besprochen.

Nach dem Zweck ihrer Verwendung lassen sich die Ferrolegierungen in Desoxydations-, Entschwefelungs- und Denitrierungsmittel und in Legierungsmittel einteilen. Häufig hat ein und dasselbe Legierungselement beide Aufgaben getrennt oder auch gleichzeitig zu erfüllen, wie z. B. Mangan, Silizium, Aluminium, Titan.

Die Eigenschaften, die ein Element als Desoxydationsmittel besitzen soll, sind außer einer gegenüber Eisen erhöhten Affinität zu Sauerstoff und einer gewissen Wohlfeilheit, gute Löslichkeit in der Schmelze, Unlöslichkeit des Desoxydationsproduktes in der Schmelze, niedrige Schmelztemperatur und gute Abscheidbarkeit des Desoxydationsproduktes aus der Schmelze, Löslichkeit desselben in der Schlacke, möglichst unschädliches Verhalten nicht abgeschiedener Reste des Desoxydationsproduktes im erstarrten Metall, möglichst unschädliches Verhalten eines bei der Desoxydation nicht verbrauchten Restes des Desoxydationsmittels im Stahl. In den meisten Fällen können alle diese Forderungen durch ein Element allein nicht erfüllt werden, besonders was die leichte Schmelz- und Abscheidbarkeit der Desoxydationsprodukte betrifft. Man geht dann in der Praxis so vor, daß man verschiedene Desoxydationsmittel hintereinander oder gleichzeitig anwendet, oder auch zur Verwendung kombinierter Desoxydationslegierungen schreitet. Auf die Herstellung solcher kombinierter Desoxydationsmittel soll im weiteren nur dann eingegangen werden, wenn sie im Zusammenhang mit der Herstellung der Ferrolegierungen oder in gesonderten Prozessen, nicht aber durch Zusammenschmelzen der Komponenten erfolgt. Häufig werden Ferrolegierungen auch zur Rückreduktion wertvoller Legierungselemente aus der Schlacke ins Bad verwendet.

Es gibt Fälle, in denen zwar nicht streng bewiesen, aber so gut wie sicher anzunehmen ist, daß durch

äußerst fein im Grundmetall verteilte, nicht ausgeschiedene Desoxydationsprodukte erwünschte Wirkungen auf die Eigenschaften eines Stahles, z. B. auf sein Diffusions- und Kristallisationsverhalten, ausgeübt werden, die äußerlich der Wirkung eines im festen Zustand löslichen Legierungselementes gleichzusetzen sind.

Auf die kennzeichnende Wirkung der einzelnen Elemente als Desoxydationsmittel wird bei der Besprechung der betreffenden Ferrolegerungen eingegangen. Auf die Probleme der Stahldesoxydation näher einzugehen, würde den Rahmen des Themas überschreiten.

Der Zweck des Legierens ist ganz allgemein eine Veränderung der Eigenschaften des Grundmetalles durch bemessene Zusätze bestimmter Elemente. Diese Veränderung kann in einer Steigerung oder Verminderung bereits vorhandener, oder auch im Zustandebringen neuer, ursprünglich nicht vorhandener Eigenschaften des Grundmetalles liegen. In vielen Fällen handelt es sich entweder ausschließlich oder vorwiegend um eine Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften.

Vielfach ist zur Erreichung des angestrebten Zieles neben dem Zusatz eines oder mehrerer Legierungselemente noch eine einfache oder mehrfache Nachbehandlung, wie Wärmebehandlung, Kaltverformung, Oberflächenveredelung u. dgl. erforderlich, nach welcher die gewünschten Eigenschaften erst in Erscheinung treten. Auch sind es meistens mehrere Eigenschaften gleichzeitig, die dem Stahl verliehen werden sollen, wie z. B. Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit.

Eine in diesem Zusammenhang wichtige Erkenntnis ist, daß es in vielen Fällen möglich ist, durch verhältnismäßig geringe Zusätze einer größeren Zahl von Legierungselementen praktisch denselben Legierungserfolg mittels eines geringeren Gesamtaufwandes an Legierungselementen und wirtschaftlich günstiger herbeizuführen, als bei Verwendung eines Legierungselementes allein oder einer geringeren Anzahl solcher in größerer Menge. Bei unlegierten oder schwachlegierten Vergütungsstählen kommt es nicht zu selten vor, daß sie über die vorgeschriebenen Legierungsbestandteile hinaus kleine Mengen hochwertiger Legierungselemente, wie Nickel, Chrom, Molybdän u. a. enthalten, die aus dem Schrott stammen und dem Stahl Vergütungseigenschaften verleihen, die die jeweils nach der Sollanalyse zu erwartenden nicht unerheblich übertreffen. Deshalb ist man u. a. in Amerika dazu übergegangen, solche Stähle nicht nur nach Analysenrichtwerten, sondern auch schmelzungsweise nach ihrer Durchvergütbarkeit als sogenannte H-Band-Steels zu klassifizieren, die mittels der Stirnabschreckprobe zuverlässig, verhältnismäßig rasch und mit geringem Werkstoff- und Arbeitsaufwand festzustellen ist. Hierdurch wird eine sehr weitgehende Ausnützung von Legierungselementen erreicht, die in Zeiten der Verknappung wichtig werden kann.

Die Eigenschaften eines metallischen Werkstoffes und ihre Veränderungen bzw. Veränderlichkeit beruhen auf einer beschränkten Anzahl fundamentaler,

physikalischer und physikalisch-chemischer Zustände und Vorgänge, deren Kenntnis hier im wesentlichen vorausgesetzt werden muß.

Der Einfluß der Temperatur auf die Phasenänderungen und Umsetzungen bzw. die Geschwindigkeit der Bildungs-, Umwandlungs-, Ausscheidungs-, Lösungs- und Ausgleichs- bzw. Diffusionsvorgänge, sowie der Einfluß der Größe und Geschwindigkeit der Temperaturänderungen auf diese Vorgänge ist je nach Art und Größe der Legierungszusätze sehr verschieden und technisch von größter Bedeutung für die Veränderung der Eigenschaften des Stahles durch Wärmebehandlung.

Während die Umwandlungsvorgänge in reinen Metallen bei einer bestimmten Temperatur und meist so rasch vonstatten gehen, daß eine Unterkühlung oder Überhitzung praktisch auch bei sehr großen Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeiten nicht auftritt, können sie durch das Hinzutreten von Legierungselementen so verlangsamt werden, daß bei größeren Abkühlungsgeschwindigkeiten Unterkühlungen bis zu mehreren hundert Graden auftreten und auch durch sehr langsame Temperaturänderung ein größerer Temperaturunterschied zwischen dem Auftreten der Umwandlung bei Erwärmung und bei Abkühlung nicht beseitigt werden kann. Diese Umwandlungsverzögerungen treten besonders dann auf, wenn die betreffende Umwandlung von einer Änderung der Löslichkeit bzw. von Ausscheidungs- oder Lösungsvorgängen der Legierungselemente begleitet wird. Solche Umwandlungen lassen sich dann häufig durch rasche Abkühlung „einfrieren“, wobei die Legierung in nicht umgewandeltem Zustand auf so tiefe Temperatur gebracht wird, daß mangels thermischer Beweglichkeit bzw. Diffusionsfähigkeit der Atome die Umwandlung nicht mehr oder nicht in der normalen Weise vonstatten gehen kann und die Legierung im instabilen Zustand verharret.

Die Wirkung der einzelnen Legierungselemente auf das reine Eisen und seine Umwandlungen wird durch die betreffenden Zweistoff-Temperatur-Konzentrations-Diagramme veranschaulicht, deren wichtigstes das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm ist, das als bekannt vorausgesetzt wird. Da der Kohlenstoff fast in allen technischen Eisenlegierungen als maßgebende Komponente auftritt, bezieht man häufig die durch ein Legierungselement hervorgerufenen Veränderungen auf das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm und wendet auch auf die einzelnen Phasen und Phasenänderungen ternärer oder höherer Legierungen die im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm üblichen Bezeichnungen an. Die Temperatur-Konzentrations- bzw. Phasendiagramme beziehen sich jedoch ausschließlich auf stabile Gleichgewichtszustände und sagen nichts über den zeitlichen Ablauf und die Art der jeweiligen Umwandlungsvorgänge selbst sowie über etwaige eingefrorene instabile Zwischenzustände aus. Zur diesbezüglichen Ergänzung hat man in das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm die Verlagerungen der Gleichgewichtslinien durch erhöhte Abkühlungsgeschwindigkeit eingetragen sowie ein entsprechendes Raumdiagramm aufgestellt, in welchem zu der Temperatur- und Konzentrationskoordinate als dritte die Abküh-

lungsgeschwindigkeit tritt. Diese sehr anschauliche Darstellungsweise ist aber nur für die Zweistoff-, nicht aber für die Systeme höherer Ordnung möglich. Deshalb ist man zwecks Veranschaulichung des Umwandlungsverhaltens legierter Stähle unter dem Einfluß der Zeit, unter Verzicht auf die Konzentration als Veränderliche, zur Aufstellung von Temperatur-Umwandlungsdauer-Diagrammen geschritten, in welchen die Zeitpunkte des Beginnes und der Beendigung sowie u. U. auch die Halbwertzeiten der jeweils bei konstant gehaltener Temperatur ablaufenden, isothermen Umwandlungen in ihrer Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur dargestellt sind. In diese Diagramme lassen sich Abkühlungsgeschwindigkeitskurven als Integralkurven über die Zeit eintragen, deren Schnitte mit den Kurven der isothermen Umwandlungsdauer den jeweiligen Gefügestand der betrachteten Legierung bestimmen. Wegen des S-förmigen Verlaufes der meisten Umwandlungsdauerkurven nennt man sie kurzweg S-Kurven. Erst die Zusammenfassung des Gleichgewichts- und kinetischen Umwandlungsverhaltens einer Stahlgruppe veränderlichen Legierungsgehaltes ermöglicht einen Überblick über die qualitative und quantitative Wirkung verschieden großer Zusätze eines Legierungselementes hinsichtlich der Effekte und Möglichkeiten einer Wärmebehandlung.

Die Legierungselemente des Eisens zerfallen in zwei Hauptgruppen: die das Gamma-Gebiet erweiternden und die dasselbe verengenden bzw. abschnürenden Elemente. Die wichtigsten der ersteren sind: Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer, Kohlenstoff und Stickstoff, der letzteren: Aluminium, Silizium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Titan, Tantal, Niob und Zirkon. Die erste Gruppe nennt man auch Austenitbildner, die zweite Ferritbildner.

Eine legierungstechnisch äußerst wichtige Untergruppe der Ferritbildner sind die Karbid- oder Sonderkarbidbildner, die diesen Namen ihrer gegenüber Eisen mehr oder minder stark erhöhten chemischen Affinität zu Kohlenstoff verdanken. Es sind dieses, etwa nach der Größe ihrer Affinität zu Kohlenstoff geordnet, die Elemente: Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan, Tantal, Niob und Zirkon. Die erhöhte Kohlenstoffaffinität der genannten Elemente wirkt sich legierungstechnisch insofern aus, als ihre Karbide einerseits im Austenit verhältnismäßig schwer bzw. langsam und erst bei Temperaturen in Lösung gehen, die mehr oder minder hoch über der jeweiligen Gleichgewichtstemperatur der Ferrit-Austenit-Umwandlung liegen, andererseits sie sich, wenn gelöst, bei Unterschreitung der Umwandlungsgleichgewichtstemperatur nur langsam und träge aus dem Austenit ausscheiden. Ausgeschiedene bzw. ungelöste Karbide entziehen dem Grundmetall durch chemische Bindung an den Kohlenstoff eine mehr oder minder große Menge des Legierungselementes, schwächen also dessen Wirkung auf die Temperaturlage der Alpha-Gamma-Umwandlung sowie auch in jeder anderen Beziehung ab. Der als Karbid gebundene Kohlenstoff büßt seine austenitbildende Wirkung ein; die Temperatur der Gamma-Alpha-Umwandlung wird dadurch erhöht, die Beständigkeit des Gamma-Eisens bei Unterkühlung und damit die Härtebarkeit des Stahles entsprechend

verringert. Gelöste Karbide hingegen erhöhen infolge ihrer Ausscheidungsträgheit die Unterkühlbarkeit des Austenits und damit die Härtebarkeit bzw. Durchvergütbarkeit des Stahles, wirken also diesbezüglich ähnlich wie die Austenitbildner der ersten Gruppe und verstärken, mit solchen zusammen legiert, deren Wirkung. Ferner verursachen gelöste Karbide durch die Verzögerung ihrer Ausscheidung Ausscheidungs- bzw. Härtungseffekte, die sich in einer erhöhten Anlaßbeständigkeit und Warmfestigkeit des Stahles äußern.

Während die Elemente Chrom, Molybdän und z. T. Wolfram, sowie auch Mangan, das in geringerem Maß auch die Eigenschaften eines Karbidbildners besitzt, zusammen mit dem Eisen Mischkarbide bilden, in welchen jeweils ein oder mehrere Atome des Legierungselementes durch Eisenatome ersetzt sind, tritt bei den stärksten Karbidbildnern Titan, Niob und Zirkon keine Mischkarbidbildung auf. Die letzteren Elemente binden den Kohlenstoff im Stahl derart fest ab, daß ihre Karbide nur sehr schwer und erst bei Temperaturen über etwa 1200° merklich in Lösung gehen und den Kohlenstoff unterhalb dieser Temperatur seiner Diffusionsfähigkeit praktisch vollständig berauben.

Die Ausscheidungsträgheit der Karbide des Chroms, Molybdäns, Wolframs und z. T. auch des Vanadins nützt man in Verbindung mit der Austenitbildnerwirkung des Kohlenstoffes, Nickels und Mangans vor allem in den Vergütungs- und Werkzeugstählen zur Erlangung einer hohen Durchvergütung, Einhärtung und Anlaßbeständigkeit aus, während man sich die Kohlenstoff abbindende Wirkung des Vanadins und besonders des Titans und Niobs überall dort zunutze macht, wo es gilt, die in diesen Fällen schädliche Wirkung eines unvermeidlichen Kohlenstoffgehaltes durch stabile Abbindung als Karbid zu unterbinden. Beispiele für diese Art der Anwendung sind: Verhinderung der Diffusion des Kohlenstoffes in die Korngrenzen rostfreier Stähle bzw. des Kornzerfalles infolge Bildung von Korngrenzkarbiden durch Zusatz von Titan oder Niob; Verhinderung der Kohlenstoffdiffusion und Bildung spröder Karbidschichten beim Inchromieren durch Titanzusatz. Eine weitere nützliche Wirkung fein verteilter ungelöster Karbide ist die Verhinderung von Grobkornbildung bei Überhitzung während des Härtens auf Grund ihrer Wirkung als Kristallisationskeime sowie die Verringerung des Kornwachstums beim Glühen ferritischer Stähle bei höheren Temperaturen. Bei Vergütungs- und Werkzeugstählen wendet man in dieser Hinsicht meist Vanadin, bei rostfreien Stählen Titan als Legierungszusatz an.

Auf die kennzeichnende Wirkung der einzelnen Legierungselemente wird bei ihren Ferrolegierungen noch eingegangen.

In weiteren Abhandlungen sollen die einzelnen Ferrolegierungselemente eingehend behandelt werden.

## II. Abschnitt: Ferrosilizium und Kalzium-Silizium.

### A. Ferrosilizium.

Während es bei den meisten Ferrolegierungen das Legierungselement selbst ist, das je nach der Häufig-

keit seines Vorkommens im Verhältnis zum Bedarf den Wert der Legierung in erster Linie bestimmt (eine Ausnahme macht nur noch das Titan), so sind es beim Ferrosilizium in weitaus überwiegender Maß die Energiekosten seiner Herstellung. Der Ausgangsstoff Quarz ist praktisch überall in hinreichender Menge und genügender Reinheit vorhanden. Dagegen ist eine wirtschaftliche Herstellung von höherprozentigem Ferrosilizium an das Vorhandensein billiger elektrischer Energie, vor allem aus Wasserkraften oder auch aus Braunkohle gebunden.

Mit „Ferrosilizium“ bezeichnet man im allgemeinen Legierungen mit Siliziumgehalten von 10 bis 97 %, während das Erzeugnis mit 98 % und mehr „Siliziummetall“ genannt wird. Für die technische Herstellung kommen zweierlei Verfahren in Betracht: der Hochofen und der elektrische Niederschachtoven.

Der Hochofen, wie er für die Roheisenerzeugung üblich ist, dient auch zur Herstellung von Ferrosilizium mit einem durchschnittlichen Gehalt von 10 bis 12 %, maximal 15 % Si. Dieses niedrigprozentige Hochofen-Ferrosilizium wird ausschließlich in der Graugießerei verwendet, weshalb sein Anteil an der ganzen Ferrosiliziumerzeugung verhältnismäßig gering ist. Im Vergleich zur Herstellung von Roheisen erfordert der Betrieb auf Ferrosilizium einen heißen Ofengang, d. h. erhöhte Koksätze bei heißem Wind, hoher Gichttemperatur und niedrigem  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gichtgases. Die Schlacke muß stark sauer gehalten werden, mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt bis zu etwa 67 %. Der Koksverbrauch beim Erschmelzen eines 10- bis 12prozentigen Ferrosiliums beträgt etwa 1800 bis 3000 kg/t FeSi, d. i. etwa das zwei- bis 3,5fache des Koksverbrauches beim Erschmelzen von Stahleisen. Die Windtemperaturen werden mit 700 bis 900°, die Gichttemperaturen mit bis zu 670° und der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gichtgases mit herunter bis zu 4 % angegeben. Die Reduktionstemperatur des  $\text{SiO}_2$  durch Kohlenstoff, die bei etwa 1400° liegt, wird durch die Anwesenheit von Eisen auf etwa 1100° erniedrigt. Die Reduktion der Kieselsäure setzt demnach bereits in der Rast bzw. dem Raum oberhalb der Formebene ein, wie durch eine Untersuchung von A. M u n d, J. S t o e c k e r und W. E i l e n d e r (1) bestätigt wird, wobei das Eisen noch in festem Zustand vorliegt.

Die Zusammensetzung von Hochofen-Ferrosilizium liegt etwa innerhalb nachstehender Grenzen: 10 bis 15 % Si, 2 bis 1 % C, 1 bis 2 % Mn, max. 0,1 % P, max. 0,05 % S.

Die überwiegende Menge mittel- und hochlegierten Ferrosiliums mit Gehalten von 25 bis 98 % Si wird im elektrischen Niederschachtoven hergestellt. Die verwendeten Öfen besitzen runden oder rechteckigen Querschnitt mit zylindrischem oder prismatischem Schacht und arbeiten mit Drehstrom und, je nach Ofenform, 3 oder 6 hängenden, elektroautomatisch gesteuerten Elektroden. Die Zustellung besteht entweder durchgehend aus Schamottemauerwerk oder aus Schamotte mit einem Futter aus Kohlenstoffsteinen in der Schmelzzone. Die Leistung der Ofeneinheiten beträgt 2000 bis 12.000 kVA (bei Kalziumkarbidöfen bis zu 35.000

kVA). Nach Angaben von A. W e r w a c h (2) betragen die Abmessungen eines 7500-kVA-Ofens etwa 5—6 m Durchmesser und 3—4 m Höhe vom oberen Ofenrand bis zum Boden. Als Elektroden finden amorphe Kohlelektroden und bei großen Einheiten z. T. auch Soederberg-Elektroden Verwendung. Nach entsprechendem Einarbeiten der Belegschaft sollen Soederberg-Elektroden gut und billiger arbeiten.

Die gesamte beim Schmelz- und Reduktionsprozeß erforderliche Wärme wird durch elektrische Energie aufgebracht, und zwar erfolgt die Umsetzung in Wärme durch Widerstandserhitzung innerhalb der Beschickung und nicht durch in diesem Fall unerwünschte größere freie Lichtbogenstrecken.

Die Beschickung besteht aus Quarz oder Quarzit, Koks, Anthrazit oder Holzkohle sowie Eisen in Form zerkleinerter Drehspäne oder Blechabfälle und dergleichen. Bei der Herstellung von 90- und höherprozentigem Ferrosilizium wird kein Eisen mehr zugesetzt, so daß der gesamte Eisengehalt dieser Legierungen praktisch aus der Koksasche allein stammt. Möglichste Reinheit des Einsatzes ist für die Herstellung metallurgisch geeigneter Ferrosiliumsarten Vorbedingung, denn bei den infolge der verhältnismäßig hohen Ofentemperaturen äußerst kräftigen Reduktionsbedingungen ist eine mehr oder minder vollständige Reduktion der Begleitstoffe, besonders des Phosphors und deren Aufnahme durch die Schmelze nicht zu verhindern. Ein etwas höherer Schwefelgehalt der Beschickung ist nicht so gefährlich, da Schwefel als flüchtiges Siliziumsulfid und als Schwefelkohlenstoff abgeschieden wird. Quarz und Quarzite sollen keinesfalls unter 93 %, am besten 96 bis 99 %  $\text{SiO}_2$  enthalten. Der Koks soll möglichst aschenarm und nicht zu stark graphitisiert sein. Betriebsmäßig und hinsichtlich der Reinheit des Erzeugnisses am günstigsten ist die Verwendung von Holzkohle. Erforderlich ist diese für die Herstellung reiner höchstprozentiger Sorten mit 95 bis 98 % Si, die ohne Eisenzusatz erfolgt. Infolge der dadurch erhöhten Reduktionstemperatur tritt einesteils eine verstärkte Reduktion unerwünschter Begleitelemente ein, anderenteils kommt es zu Störungen des Ofenganges durch Zusammenbacken der Beschickung. Doch ist die Verwendung von Holzkohle wirtschaftlich auf waldreiche Gegenden beschränkt.

Des weiteren sind für einen technisch einwandfreien Schmelzverlauf geeignete Stückgröße, gute Durchmischung und möglichst Gleichmäßigkeit des Einsatzes wichtig. Dieser muß nicht nur einen raschen und gleichmäßigen Ablauf der Reduktionsreaktionen, sondern auch eine gleichmäßige Verteilung der Stromdichte und damit der Wärmeentwicklung innerhalb der Beschickung sowie ein gleichmäßiges Niedergehen derselben gewährleisten. Nach Angaben von G. V o l k e r t und E. S c h w a r z v o n B e r g k a m p f (3) arbeitet ein 3500-kVA-Ofen mit folgenden Einsatzstückgrößen: Quarzit 10 bis 15 cm, Koks in Haselnußgröße, Eisen als starke, kurze Radreifen-drehspäne.

Dieselben Autoren geben in der genannten Arbeit wichtige Aufschlüsse über die Wechselbeziehungen zwischen Stromdichte, Stromverteilung, Leitvermögen der Beschickung, Spannung, Stromstärke, Elektroden-

abstand, Eintauchtiefe der Elektroden und Ofengang, sowie über die infolge zu hoher oder zu niedriger Spannung auftretenden Störungen derselben. Fährt man mit zu niedriger Spannung, so tauchen die Elektroden, die nur an ihrem unteren Ende belastet sind, zu tief in die Beschickung ein und schmelzen unter Bildung eines Lichtbogens gegen den Ofenboden zu um sich einen Hohlraum aus, während die oberen Teile der Beschickung zusammenbacken und nicht reduziert werden. Hierdurch sinkt das Verhältnis Ofenleistung : Energieverbrauch. Fährt man mit zu hoher Spannung, so steigt infolge der hohen Stromdichte die Temperatur und damit auch das elektrische Leitvermögen der Beschickung an der Oberfläche so stark an, daß der Stromfluß sich auf den oberen Teil der Beschickung beschränkt, während die unteren Schichten nicht erwärmt werden. Es bilden sich um die Elektrodenenden nach oben offene Mulden, während die Elektroden selbst nicht genügend tief in die Beschickung eintauchen, so daß es unter Umständen zur Bildung von frei stehenden Lichtbögen kommt; Wärme- und Verdampfungsverluste nehmen stark zu, während die unteren Schichten des Möllers kalt liegen und die nach unten sickende Schmelze unter Umständen einfriert, wodurch es zu Abstichschwierigkeiten kommt. Auch hier sinkt der energetische Wirkungsgrad des Ofens. Guter Ofengang und gute Energieausnutzung sind nur innerhalb eines beschränkten Spannungsbereiches zu erreichen. Bei richtigem Ofengang tauchen die Elektroden genügend tief in die Beschickung ein. Es bildet sich dann um

| Siliziumgehalt des<br>Ferrosiliziums % | rd 45     |    | rd 75     |    | rd 90     |    |
|--|-----------|----|-----------|----|-----------|----|
|  | kg/t FeSi | %  | kg/t FeSi | %  | kg/t FeSi | %  |
| Quarzit                                | 1200      | 50 | 2100      | 60 | 2700      | 59 |
| Koks                                   | 700       | 27 | 1200      | 35 | 1900      | 41 |
| Eisen                                  | 600       | 23 | 200       | 5  | —         | —  |

das Elektrodendreieck ein geschlossener, von oben bis nach unten zum Ofenboden reichender zylindrischer Mantel aus teigigem, gut niedergehendem Möller, innerhalb dessen die richtige Stromdichte bzw. Reaktionstemperatur herrscht. Es erfordert also in gewissen Grenzen jeder Möller eine ihm angemessene Stromdichte, aus welcher sich ein bestimmtes Verhältnis zwischen Elektrodenabstand und Spannung ergibt. Ist die Spannung im Verhältnis zum Elektrodenabstand zu gering, so bildet sich um jede Elektrode einzeln ein geschlossener Reduktionsmantel, wobei zwischen den Elektroden harte Möllerpattien stehen bleiben, was dem Bild dreier in einem großen Kessel stehender Einphasenöfen entspricht.

Die Beschickung der Öfen erfolgt laufend und durchwegs von Hand, da das an verschiedenen Stellen unterschiedliche Niedergehen des Einsatzes durch entsprechendes Nachsetzen ausgeglichen werden muß.

Der Einsatz wird auf die Gichtbühne gekippt und mittels Schaufeln aufgeworfen. In letzter Zeit wurden allerdings auch gedeckte Öfen gebaut. Das reduzierte zähflüssige Metall tropft zwischen der teigigen Beschickung nach unten und wird regelmäßig in nicht zu langen Zeitabständen in zwecks Vermeidung von Graphit- und anderen Seigerungen flach ausgebildete Pfannen abgestochen. Bei einem 7500-kVA-Ofen erfolgt der Abstich etwa stündlich, wechselweise an verschiedenen Abstichöffnungen in Elektrodennähe. Die Abstichöffnungen werden mittels Graphitstopfen verschlossen und zum Abstich mittels Sauerstoff aufgebrannt. Längeres Verweilen des geschmolzenen Metalles im Ofen birgt die Gefahr einer erhöhten Aufnahme schädlicher Begleitelemente in sich. Auch muß, was besonders wichtig ist, zur Vermeidung einer Verunreinigung des Metalls infolge Schlackenreduktion, auf ein stets restloses Entfernen der Schlacke aus dem Ofen geachtet werden. Die Gefahr der Aufnahme von Verunreinigungen durch das Metall nimmt mit steigendem Siliziumgehalt zu.

Nach dem Erstarren in der Pfanne werden die Gußblöcke zerschlagen und selbsttätig nach dem spezifischen Gewicht, welches dem Siliziumgehalt umgekehrt proportional ist, sortiert.

Die verschiedenen Angaben über die Möllerszusammensetzung sind unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Einsatzstoffe, besonders der Kokssorten, ziemlich übereinstimmend. Im Durchschnitt ergeben sich folgende Zahlen:

Die Schmelzleistung eines 10.000- bis 12.000-kVA-Ofens beträgt nach Angabe von H. Danneel (4) etwa 0,185 bis 0,20 kg FeSi/kWh. Nach einer Mitteilung von E. Schlumberger (5) belaufen sich die Verdampfungsverluste auf etwa 2 % Fe und 12 % Si. Nach Angabe von H. Werwach (2) beträgt das Siliziumausbringen im Mittel etwa 75 %.

Der Energieverbrauch schwankt mit dem Siliziumgehalt, den örtlichen Rohmaterial- und Betriebsverhältnissen, besonders aber mit der Ofenleistung. Nach verschiedenen neueren Schrifttumsangaben und Betriebsdaten kann man überschlägig mit folgenden Anhaltszahlen rechnen, wobei die unteren Werte etwa dem Energieverbrauch eines Ofens mittlerer Leistung (rd 7500 kVA) bei Verwendung von Holzkohle, die oberen bei Verwendung von Koks entsprechen:

| Si-Gehalt<br>des FeSi %   | kWh/t FeSi                       | kWh/t Si                                 |
|---------------------------|----------------------------------|--|
| 10—12 (Hochofen-<br>FeSi) | 2500 (entspr. 1800<br>kg Koks/t) | 14.000 (als Differenz<br>auf Stahleisen) |
| 45                        | 5.500 — 6.500                    | rd 13.300                                |
| 75                        | 10.200 — 11.500                  | rd 14.500                                |
| 90                        | 15.000 — 18.000                  | rd 17.500                                |
| 95                        | 16.500 — 18.000                  | rd 18.000                                |

E. Schlumberger (5) berechnet den energetischen Wirkungsgrad beim Erschmelzen eines 45%-Ferrosiliziums mit einem Leistungsverbrauch von 5900 kWh/t FeSi:

Theoretischer Energiebedarf: 4260 kWh/t; Nutzeffekt: 0,63; Verluste: gesamt 37 %, hiervon 4 % im Transformator, 4 % in der Sekundärleitung, 20 % durch Strahlung und Leitung, 9 % durch Verdampfung.

Erfahrungsgemäß ist die Güte des verwendeten Kokes von großem Einfluß auf den Energieverbrauch.

Der Elektrodenverbrauch beträgt nach H. Danneel (4) bei größeren Öfen und Verwendung von Koks oder Anthrazit sowie von Kohlelektroden etwa:

|                                   |    |    |     |
|-----------------------------------|----|----|-----|
| Si-Gehalt rd %                    | 50 | 75 | 100 |
| Elektrodenverbrauch rd kg/t FeSi: | 40 | 60 | 100 |

Bei Verwendung von Holzkohle statt Koks sinkt der Elektrodenverbrauch bis auf etwa die Hälfte der obigen Werte. Als unter deutschen Verhältnissen normale Betriebszahlen eines neueren 7500-kVA-Ofens der Firma Siemens und Halske bei Erzeugung eines 45- bis 75 %-Ferrosiliziums können folgende angesehen werden: Betriebsspannung 115—145 V, Stromstärke rund 30.000 A, Elektroden-Durchmesser 900 Millimeter, Erzeugung je Monat 350 bis 400 Tonnen Rein-Silizium. R. Durrer (6) gibt als günstige Verbrauchszahlen eines schwedischen 7000-kVA-Ofens (jedenfalls bei Holzkohlebetrieb) an: 5100—5600 kWh/t 45—50 %-Ferrosilizium bei einem Elektrodenverbrauch von 16 kg/t, und als günstigste bis dahin überhaupt bekannte Werte für die Erzeugung eines 90 %-Ferrosiliziums: 12.000 kWh/t bei einem Elektrodenverbrauch von 50 kg/t.

Nach einer Zusammenstellung von H. Werwach (2) beträgt der gesamte Energiebedarf je Tonne Rohblock für Transformatorbleche rd 2000 kWh, wovon 900 kWh auf das Erschmelzen des Stahles im Elektrofen und 1100 kWh auf die Erzeugungsenergie des hierfür benötigten 90—96 %-Ferrosiliziums fallen.

Die Abstufung der handelsüblichen Ferrosiliziumsorten erfolgt nach folgenden Siliziumgehalten: 25—28 %, rd 45 %, rd 75 %, rd 90 %, rd 95 % und rd 98 %. Die letztgenannte Sorte wird mit „Silizium-Metall“ bezeichnet. Die entsprechenden Richtwerte für die Zusammensetzung bzw. den Reinheitsgrad sind:

| Gehalt % | Si | C        | Mn       | P        | S         | Al       |
|----------|----|----------|----------|----------|-----------|----------|
| rd 25    |    | 0,5      | max. 1,0 | max. 0,1 | max. 0,05 | —        |
| rd 45    |    | 0,1—0,2  | max. 0,5 | max. 0,1 | max. 0,05 | max. 1   |
| rd 75    |    | max. 0,1 | max. 0,5 | max. 0,1 | max. 0,05 | max. 1,5 |
| rd 90    |    | max. 0,1 | max. 0,5 | max. 0,1 | max. 0,05 | max. 1,5 |

Analysenangaben findet man bei B. Matuschka und F. Cless (7). Eine vergleichende Zusammenstellung deutscher und amerikanischer Zusammensetzungsrichtwerte wird in Stahl und Eisen (8) gegeben.

Die Farbe des Ferrosiliziums ändert sich mit zunehmendem Siliziumgehalt von silberweiß bis schwarzgrau. Seine Dichte nimmt hierbei ab. Diese Eigenschaft verwertet man bei der Schnellbestimmung des Siliziumgehaltes.

Ferrosiliziumsorten zwischen 30 und 70 % Si und besonders jene mit 45 bis 50 % Si neigen zum Zerfall an der Luft, wobei sie giftige und explosive Gase ( $\text{PH}_3$  und explosives  $\text{P}_2\text{H}_4$ , sowie unter Umständen auch  $\text{AsH}_3$ ) abgeben, während sehr reine und die höherprozentigen Sorten zerfallsbeständiger sind. Als Ursache des Zerfalls nimmt man Verunreinigungen durch Aluminium, Phosphor und Arsen an; auch erweist sich ein aus einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Möller erschmolzenes Ferrosilizium zerfallsanfälliger als solches aus einem reinen Möller. Die metallurgischen Eigenschaften erleiden durch den Zerfall keine Einbuße. Der Explosions- und Vergiftungsgefahr beugt man durch Verpackung in Holzfässern und Lagerung in gut durchlüfteten Räumen vor.

Bezüglich seiner Anwendung dient das Ferrosilizium sowohl als Desoxydationsmittel als auch als Legierungsmittel, wobei mengenmäßig sein Verbrauch als Desoxydationsmittel überwiegt.

Die vorzügliche Desoxydationswirkung und dadurch seine ausgesprochene Schlüsselstellung als Stahldesoxydationsmittel verdankt das Silizium einesteils seiner hohen Verbrennungswärme (101,6 kcal je Grammatom Sauerstoff, im Vergleich zu Fe mit 64,3, Mn mit 96,7, Al mit 127 kcal je  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{O}_2$ ) und der verhältnismäßig guten und raschen Löslichkeit des Ferrosiliziums in der Stahlschmelze, anderenteils in Verbindung mit Manganoxydul, der Bildung einer niedrigschmelzenden, dünnflüssigen und daher im Stahlbad leicht aufsteigenden, gut zusammenballbaren und sich abscheidenden Schlacke. Hierzu kommt bei Verwendung hochprozentigen Ferrosiliziums noch die nicht unbedeutende Wärmeentwicklung infolge der positiven (exothermen) Lösungswärme des Siliziums im Eisen, die (neben der bei den exothermen Desoxydationsreaktionen freiwerdenden, aber kaum ins Gewicht fallenden Reaktionswärme) einen merklichen Temperaturanstieg des Stahlbades, dadurch einen höheren Flüssigkeitsgrad desselben und ein leichteres, rascheres Aufsteigen der Desoxydationsprodukte in diesem bewirkt.

Hinsichtlich einer möglichst vollständigen Abscheidung der Desoxydationsprodukte und damit

einer guten Desoxydationswirkung ist der Zeitpunkt und die Menge bzw. die zeitlich-mengenmäßige Verteilung der Sätze ein- und desselben Desoxydationselementes sowie die Reihenfolge, in der bei der üblichen Anwendung mehrerer Desoxydationselemente

die einzelnen Sätze erfolgen, von ausschlaggebender Bedeutung. Gewöhnlich wendet man bei der Desoxydation Silizium in Verbindung mit Mangan an, sowie auch mit Mangan und Aluminium. Die Zugabe des Siliziums erfolgt in den meisten Fällen nach einer Vordesoxydation mittels Mangan, da sich herausgestellt hat, daß durch die Anwesenheit von Manganoxydul die Desoxydationswirkung des Siliziums beträchtlich gesteigert wird. Dies dürfte u. a. auf den höheren Flüssigkeitsgrad bzw. die niedrigere Schmelztemperatur der manganoxydulhaltigen Silikatschlacken gegenüber reinen Eisensilikatschlacken, d. h. auf eine Verschiebung der Sättigung der Schlacke an Kieselsäure in Richtung eines höheren Silizium- bzw. niedrigeren Sauerstoffgehaltes der Schmelze zurückzuführen sein. Übersteigt der Siliziumgehalt der Schmelze eine gewisse, zur bestmöglichen Desoxydationswirkung erforderliche und von der Badtemperatur abhängige Höhe, dann bilden sich siliziumreiche, hochschmelzende, zähe, glasige Schlacken, die im Metallbad nur sehr langsam aufsteigen, bzw. als nichtmetallische Einschlüsse im Stahl verbleiben. Bei Anwesenheit von Silizium allein und einer Badtemperatur von 1600° liegt die diesbezügliche Grenze bei einem (gelösten) Siliziumgehalt des Bades von etwa 0,05 %, entsprechend einem Sauerstoffgehalt derselben von etwa 0,020 %. Bei Anwesenheit von Mangan verschiebt sich der diesbezüglich günstigste Siliziumgehalt zu höheren, und dementsprechend der Sauerstoffgehalt der Schmelze zu geringeren Konzentrationen. Im übrigen sei diesbezüglich auf die aufschlußreichen Untersuchungen von F. Körber und W. Oelsen (9) und von D. C. Hilty und W. Crafts (10) hingewiesen.

Wichtige Erkenntnisse über den Ablauf der Reaktionen bei der gleichzeitigen Desoxydation mit Mangan, Silizium und Aluminium fördert eine Arbeit von W. Koch, H. Wentrup und O. Reif (11) zutage. Hiernach kommt es bei der Desoxydation nicht zur Einstellung von Gleichgewichten zwischen den Desoxydationsmitteln, Desoxydationsprodukten und der Schmelze. Dünflüssige Silikate, die unmittelbar nach der Zugabe der Desoxydationslegierungen entstehen, werden unter Umständen durch das gelöste Silizium und Aluminium weiter reduziert, wobei sie Kieselsäure und Tonerde aufnehmen und es zur Bildung zähflüssiger, glasig erstarrender oder fester Oxyde kommt, die dann mit der Schmelze nur sehr träge reagieren, so daß sich in der zur Verfügung stehenden Zeit das Gleichgewicht nicht mehr einstellen kann und eine nur ungenügende Ausscheidung dieser Oxyde erfolgt. Andererseits steigen dunnflüssige Silikate in der Schmelze sehr rasch auf, so daß sie unter Umständen diese bereits verlassen haben, bevor die Desoxydationslegierung Zeit zu ihrer vollständigen Auflösung und gleichmäßigen Verteilung im Bad gefunden hat, wodurch ein mehr oder minder großer Anteil des Siliziums von der Teilnahme an dem weiteren Verlauf der Reaktionen ausscheidet. In welchem Ausmaß dies eintritt, hängt von den zurückzulegenden Wegen bzw. von der Entfernung des Reaktionsortes von der Badoberfläche ab. Desoxydationslegierungen, die gleichzeitig Mangan, Silizium und Aluminium enthalten, führen, wenn das Ver-

hältnis ihrer Gehalte an Mangan : Silizium kleiner als zwei ist, leicht zur Bildung zähflüssiger, schlecht aufsteigender Kieselglaseinschlüsse, während sich bei einem Verhältnis Mangan : Silizium größer als zwei feste, kristallisierte, hohtonerdehaltige Einschlüsse bilden, die praktisch restlos im Stahl verbleiben.

Wie aus dem vorstehenden erhellt, ist es unmöglich, allgemeingültige praktische Regeln für die Durchführung der Desoxydation mittels Silizium allein oder in Verbindung mit anderen Elementen zusammen aufzustellen. Vielmehr ist nicht nur jede Erschmelzungs- und Stahlart, sondern jede einzelne Schmelzung mehr oder minder individuell zu behandeln. Dies um so mehr, als es nicht immer auf eine möglichst restlose Ausscheidung aller Desoxydationsprodukte, sondern in manchen Fällen auf die Erzielung von Quasi-Legierungseffekten durch feinst- oder auch grob-ausgeschiedene Desoxydationsprodukte ankommt (Feinkorn, Faser).

Badbewegung bzw. gutes Durchrühren der Schmelze fördert in allen Fällen die Geschwindigkeit der Auflösung des Desoxydationsmittels, des Ablaufes der Reaktionen und der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Reaktionsteilnehmern sowie das Zusammenballen und die Ausscheidung der Desoxydationsprodukte. Einmalige größere Zugaben von hochprozentigem Ferrosilizium in einem gewissen, nicht zu hohen Überschub in den nicht stärker, bzw. nur mit Mangan vordesoxydierten Stahl fördern im allgemeinen eine gute Abscheidung der Desoxydationsprodukte, während öfteres Zugeben kleiner Mengen niedrigprozentigen Ferrosiliziums im allgemeinen die Entstehung feinstverteilter, sich nicht ausscheidender Kieselsäureeinschlüsse begünstigt. Gewöhnlich erfolgt der Zusatz des Ferrosiliziums im Ofen und, wie schon erwähnt, nach einer Vordesoxydation mit Mangan, nachdem sich das letztere im Bad gelöst und mit diesem ausreagiert hat, und vor der Zugabe anderer leichter, als Eisen oxydierbarer Legierungselemente. Doch ist es auch möglich, Ferrosilizium in größerer Menge in der Gießpfanne zuzusetzen, wodurch die Herstellung siliziumreicher Stähle nach dem Windfrischverfahren ermöglicht wird.

Nach dem Zusatz des Siliziums hört die Gasentwicklung im Stahl auf, der Stahl wird hierdurch „beruhigt“. Während man früher der Ansicht war, daß diese Beruhigung in einer erhöhten Gaslöslichkeit des Stahles infolge des Siliziumzusatzes zu suchen sei, kann heute als sichergestellt gelten, daß diese Erscheinung, wenigstens in überwiegenderem Maße, auf ein Unterbinden der Reaktion zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffgehalt des Stahles zurückzuführen ist, als ein Beruhigen des Stahles auch durch Desoxydation mittels Aluminium zu erreichen ist.

In vielen Fällen wird hochprozentiges Ferrosilizium zur Rückreduktion der Oxyde wertvoller Legierungselemente aus der Schlacke ins Bad angewandt.

Ferner ist zu erwähnen, daß Silizium die Entschwefelung begünstigt. Diese Eigenschaft nützt man bei der Entschwefelung von Stahl im sauren Induktionsofen unter basischer Schlacke aus.

Als Legierungselement gehört das Silizium zu den das Gammagebiet des Eisens abschnürenden Elementen. In kohlenstoffreiem Eisen wird die  $A_3$ -Umwandlung bereits durch 1,7 % Si vollständig unterdrückt. Bei Siliziumgehalten über etwa 15 % scheidet sich aus der festen Lösung im Alpha-Eisen die Verbindung  $Fe_3Si_2$  aus. Ferner existieren noch zwei Verbindungen  $FeSi$  und  $FeSi_2$ . Die oben erwähnte starke Wärmeentwicklung bei der Auflösung von Silizium in Eisen zeigt, daß hierbei bereits im flüssigen Zustand Bindungskräfte zwischen den Silizium- und den Eisenatomen wirksam sind, die jedenfalls auch in festem Zustand weiterbestehen. Daher dürfte es sich auch in der festen Lösung nicht nur um einen rein osmotischen, durch Diffusionskräfte zustande gekommenen Substitutionsmischkristall handeln, sondern um einen solchen, in welchem auch bei regelloser Verteilung des Siliziums auf die Gitterplätze Affinitätskräfte zwischen den Silizium- und Eisenatomen abgesättigt werden. Bekräftigt wird diese Annahme durch eine unstetige Änderung der Gitterkonstanten des Eisens mit der Siliziumkonzentration bei 15 % Si. Man vermutet, daß innerhalb der Lösung eine Verbindung der Form  $Fe_3Si$  auftritt.

Kohlenstoff wirkt der Verengung des Gamma-Gebietes durch das Silizium entgegen. Die Grenze des Gamma-Gebietes liegt für 0,1 % C bei 3,5 % Si, für 0,2 % C bei 5,6 % Si; für 0,35 % C fällt sie, zugleich mit dem Perlitpunkt, bei 1200° in die Soliduslinie. Eine Bildung von Siliziumkarbid wurde nicht beobachtet. Silizium fördert den Zementit zerfall und verursacht in übereutektoiden Stählen bei längerem Glühen in der Nähe des  $Ac_1$ -Punktes den sogenannten Schwarzbruch, eine Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff, hervorgerufen durch Zementit zerfall.

Infolge der starken Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch Silizium neigen höher legierte Siliziumstähle zur Grobkornbildung sowohl im Gammagebiet als auch, bei längerem Halten oder langsamer Abkühlung von höheren Temperaturen, im Alpha-Gebiet. Die Folgeerscheinungen einmal entstandenen Grobkorns (geringe Kerbschlagzähigkeit bei körnigem Bruch) sind unter Umständen auch durch mehrmaliges Normalglühen bei hoher Temperatur (etwa über 1100°) nicht mehr ganz rückgängig zu machen, weshalb bei diesen Stählen Vorsicht bezüglich Überhitzen und Überzeiten geboten ist. Allerdings scheint die Überhitzungsempfindlichkeit weniger auf den legierungsmäßigen Einfluß des Siliziums an sich, als auf die Erschmelzungs- und Desoxydationsart des Stahles zurückzuführen zu sein, um so mehr, als sich bei siliziumlegierten Werkzeugstählen meist eine erhöhte Überhitzungsunempfindlichkeit feststellen läßt.

Eine hinsichtlich der Härbarkeit und Durchvergtbarkeit wichtige Wirkung des Siliziums ist die starke Herabsetzung der Geschwindigkeit sowohl der  $A_1$ - wie auch der  $A_3$ -Umwandlung. Sie äußert sich bereits bei langsamer Temperaturänderung in einer Vergrößerung der Temperaturhysterese bei den Umwandlungen und beim Abschrecken in einer Verringerung der kritischen Ab-

kühlungsgeschwindigkeit als erhöhte Einhärtung und Durchvergtung. Diese Wirkung beginnt in technisch ausnützbarem Maß bereits bei Siliziumgehalten von 0,4 % und steigt bis zu etwa 1,2 % Si an.

Im unvergteten Stahl steigert 1 % Silizium die Zugfestigkeit um etwa 10 kg/mm<sup>2</sup> unter entsprechender Erhöhung der Streckgrenze, wobei die Dehnung nur wenig verringert wird. Diese verhältnismäßig große Festigkeitssteigerung ist neben dem durch Silizium vergrößerten Perlitanteil auch auf eine Festigkeitssteigerung der ferritischen Grundmasse des Stahles zurückzuführen.

Hinsichtlich der Vergütungs- und Werkzeugstähle ist die Erhöhung der Anlaßbeständigkeit durch Silizium von Bedeutung, die bereits bei Gehalten ab etwa 0,4 % Si auftritt, als Folge einer Erhöhung der Zerfallstemperatur des Martensites und einer Verzögerung der Zusammenballung des Zementits beim Anlassen. Ein Einfluß der Höhe der Härtetemperatur auf die Anlaßbeständigkeit ist nicht festzustellen.

Den wichtigsten Anwendungsbereich als Legierungsmittel verdankt das Silizium seinem Einfluß auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Eisens: es erhöht dessen elektrischen Leitwiderstand zugleich mit der magnetischen Sättigung bei starker Verringerung der Koerzitivkraft. Die dadurch bedingten geringen Wirbelstrom- und Ummagnetisierungsverluste machen den Siliziumstahl zum unentbehrlichen Werkstoff der Elektrotechnik für Dynamo- und Transformatorbleche, zu deren Herstellung der überwiegende Anteil der Erzeugung an hochprozentigem Ferrosilizium benötigt wird. Bedingung für geringste Ummagnetisierungsverluste ist niedrigster Kohlenstoffgehalt und höchste Reinheit des Stahles. Der Siliziumgehalt der Dynamobleche liegt zwischen 0,4 und 4,2 %, der Kohlenstoffgehalt durchweg unter 0,1 %. Die Erschmelzung des Stahles erfolgt vorwiegend im Elektroofen.

Bis zu einem Gehalt von 3 % Si tritt keine wesentliche Verminderung der Warmverformbarkeit bzw. der Schmiedbarkeit des Stahles auf; bei Gehalten über 3 % Si wird dieselbe wesentlich erschwert, während Stähle mit 5,5 % Si nicht mehr schmiedbar sind. Die Kaltverformbarkeit wird bereits durch geringe Siliziumgehalte wesentlich verringert, so daß Tiefzieh- und Kesselbleche keinesfalls mehr als 0,1 % Si, und normale Qualitäten nicht über 0,2 % Si enthalten dürfen.

Siliziumlegierter Stahl neigt ferner in erhöhtem Maß zur Lunkerbildung, welcher durch geeignete Maßnahmen zu begegnen ist. Günstig wirkt sich bei der Stahlherstellung die Eigenschaft des Siliziums, selbst nicht zu seigern und Seigerungsbestreben anderer Legierungselemente zu verringern, aus.

Der Einfluß des Siliziums auf die Schweißbarkeit des Stahles ist je nach dem angewandten Schweißverfahren verschieden. Bei reiner Preß-Schweißung bzw. Feuer- und Wassergasschweißung wird die Schweißbarkeit durch Gehalte über 0,2 % Si erschwert, wenn nicht gleichzeitig der Mangangehalt entsprechend erhöht wird; Dies, weil die beim Erhitzen des Stahles sich bildende schwerschmelzende

Kieselsäure durch Manganoxydul in eine leichtschmelzende flüssige Schlacke verwandelt wird, die sich gut aus der Schweißfläche herauspressen läßt. Bei Lichtbogenschweißung sind im allgemeinen bis zu 0,6 % Si noch ohne Schwierigkeit schweißbar. Unter bestimmten Bedingungen der Gesamtzusammensetzung des Stahles, Wahl eines geeigneten Zusatzwerkstoffes und gegebenenfalls einer geeigneten Ummantelung, entsprechender (positiver) Polung und nicht zuletzt bei der nötigen Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit des Schweißers lassen sich auch Stähle bis zu etwa 2,5 bis 3 % Siliziumgehalt noch einwandfrei schweißen.

In Werkzeugstählen wird Silizium vielfach als Legierungselement in Gehalten von etwa 0,5 bis 2,0 % angewandt, und zwar nicht allein, sondern zusammen mit etwa 0,5 bis 3,5 % Chrom und unter Umständen mit Zusätzen von jeweils 2 bis 5 % Wolfram, 0,2 bis 0,6 % Molybdän und 0,15 bis 0,20 % Vanadin. Das Hauptverwendungsgebiet dieser Stähle sind Schlagwerkzeuge (Preßluftmeißel und dergleichen) und Warmwerkzeuge (Gesenke, Loch- und Ziehborne, Rezipientenbüchsen und dergleichen) mit Gehalten von 0,3 bis 0,6 % C, 0,7 bis 2,0 % Si und 0,5 bis 1,6 % Cr, sowie Schneidwerkzeuge (Fräser, Gewindebohrer, Messer, Kaltsägen) mit Gehalten von 0,9 bis 1,5 % C, etwa 1,5 % Si und 1,1 bis 3,5 % Cr.

In Federstählen findet Silizium vielfach Verwendung, und zwar mit Gehalten von 1 bis 2 % als alleiniges Legierungselement, sowie zusammen mit 0,9 bis 1,1 % Mangan oder mit 0,9 bis 1,2 % Chrom (Ventilfedern).

Ausschließlich siliziumlegierte Vergütungsstähle sind nicht gebräuchlich; hingegen findet der Mangan-Siliziumstahl 37MnSi5 (VMS135) mit 0,33 bis 0,41 % C, 1,1 bis 1,4 % Si, 1,1 bis 1,4 % Mn in der Festigkeitsstufe 75 bis 90 kg/mm<sup>2</sup> im Maschinenbau weitgehende Verwendung (Achsen, Wellen, Bolzen, Zahnräder, Zylinderlaufbüchsen und anderes), wobei er sich besonders durch hohe Verschleißfestigkeit auszeichnet.

Silizium in Gehalten von 1 bis etwa 4 % in Verbindung mit 3 bis 30 % Chrom oder mit bis zu 25 % Chrom und bis zu etwa 1,5 % Aluminium sowie mit bis zu 27 % Chrom und bis zu etwa 19 % Nickel ergibt zunderbeständige Stähle bis zu 1200 Grad. Die zwischen 800 und 1000 Grad zunderbeständigen Stähle mit 2 bis 4 % Silizium, 3 bis 18 % Chrom und fallweise 0,3 bis 0,5 % Molybdän besitzen Streckgrenzen zwischen 35 und 70 kg/mm<sup>2</sup>, Zugfestigkeiten zwischen 55 und 85 kg/mm<sup>2</sup> bei Dehnungswerten zwischen 20 und 12 % (L = 5d).

Säurefester Siliziumguß mit 15 bis 20 % Si besitzt hohe Korrosionsbeständigkeit gegen Mineral- und organische Säuren, ausgenommen Flußsäure, siedende Salzsäure, rauchende Schwefelsäure von 100°, kochendes Brom, feuchtes Chlorgas, Alkalien und noch einige andere Agenzien. Ein Nachteil des säurefesten Siliziumgusses ist seine große Sprödigkeit.

Beim Erschmelzen von Grauguß verwendet man meistens Hochofen-Ferrosilizium mit 10 bis 12 % Si.

Der Zusatz höherprozentigen Ferrosiliziums im Kupolofen erfolgt zur Vermeidung eines sonst sehr hohen Abbrandes infolge Zerrieselns durch den Druck der Beschickung in beiderseits mit Holzpfropfen verschlossenen Eisenrohren oder in Form von mittels eines zementartigen Bindemittels gepreßten Briketts, die erst in der heißesten Zone des Kupolofens zum Schmelzen kommen (E.K.-Pakete).

Auch bei der Herstellung von Bunt- und Leichtmetallen findet Silizium als Siliziummetall ausgedehnte Verwendung als Legierungselement. Kupfer wird zur Steigerung der Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit mit 4 bis 9 % Silizium legiert. Aluminium-Leichtmetallen wird Silizium zwecks Steigerung der Festigkeit in Gehalten bis zu etwa 2 % ausgesetzt, wobei es eine Ausscheidungshärtung bewirkt und gleichzeitig die Festigkeit der Grundmasse erhöht; ferner in Gehalten von etwa 4 bis 20 % zur Erhöhung der Festigkeit und besonders der Laufeigenschaften von Kolbenlegierungen infolge Bildung eines Eutektikums mit etwa 12 % Si bei 577 Grad.

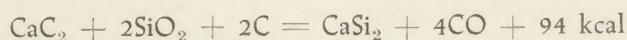
Zusammenfassend betrachtet ist das Silizium neben dem Kohlenstoff und dem Mangan ein Grundelement der Stahlerzeugung. Dementsprechend wird unter den Ferrolegierungen die Erzeugung an Ferrosilizium nur durch die an Ferromangan und Spiegeleisen übertragen. Vollständige Zahlenangaben über die Erzeugung an Ferrosilizium in den letzten Jahren sind nicht zu erhalten. Schätzt man ganz roh den Bedarf an Reinsilizium zu etwa 0,2 % der gesamten Flußstahlerzeugung einschließlich des unruhigen Stahles, so ergibt dies bei einer ebenfalls ganz roh geschätzten Welt-Jahreserzeugung an Flußstahl von 180 Millionen Tonnen einen Weltjahresbedarf von 360.000 t Elektroofen-Reinsilizium. Der Bedarf der westdeutschen Stahlindustrie an solchem betrug im Dezember 1950 etwa 1700 Tonnen Rein-Silizium bei einer Eigenerzeugung im Bundesgebiet von 1500 Tonnen Rein-Silizium und einer gleichzeitigen Rohstahlerzeugung von rund einer Million Tonnen. Allein diese Zahlen genügen, um die wirtschaftliche Bedeutung des Ferrosiliziums zu beleuchten. Der besondere Vorteil bei der Verwendung von Ferrosilizium ist die Unabhängigkeit der diesbezüglichen Rohstoffversorgung. Die Frage einer entsprechenden Energieversorgung wird in Ländern mit genügenden Wasserkraften oder Braunkohlenvorkommen immer zu lösen sein. Als verhältnismäßig wohlfeiles und stets zu beschaffendes Legierungselement bietet das Silizium bei Mangel an anderen Legierungselementen eine immerhin beschränkte Möglichkeit zu Auswechlösungen, die, wenn das Silizium allein auch keinen vollwertigen Ersatz für letztere zu bieten vermag, im Notfall doch eine gewisse Möglichkeit zu größeren Einsparungen an schwer zu beschaffenden Legierungselementen gewährleisten.

#### B. Kalzium-Silizium.

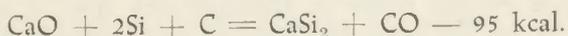
Kalzium-Silizium ist ein zwar schon längere Zeit bekanntes und vorzügliches, aber erst in der letzten Zeit in rasch ansteigendem Umfang angewandtes

Desoxydations- und Reduktionsmittel. Seine Herstellung besitzt Ähnlichkeit mit der des Elektrofen-Ferrosiliziums und erfolgt ebenfalls im Niederschacht-Elektrofen. Seine Zusammensetzung entspricht technisch der Verbindung Kalziumsilizid  $\text{CaSi}_2$ .

Für seine industrielle Herstellung kommen zwei Verfahren in Betracht. Das eine und vorwiegend angewandte, das Bozel-Verfahren, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Kalziumkarbid, Kieselsäure und Kohlenstoff verwendet werden, die nach der Gleichung:



reagieren. Bei dem anderen Verfahren geht man von gebranntem Kalk, hochprozentigem Ferrosilizium und Kohlenstoff aus, entsprechend der Reaktionsgleichung:



Das Bozel-Verfahren verläuft endotherm, das andere exotherm.

Neben sonstigen Verfahren, die keine praktische Bedeutung besitzen, wird von M. Dodero (12) ein Schmelzfluß-Elektrolyse-Verfahren zur Herstellung von Kalziumsilizid beschrieben, das mit einem Einsatz von Quarz, Kalkstein, Flußspat und Kalziumchlorid arbeitet. Die Arbeitstemperatur liegt hierbei über  $1000^\circ$ .  $\text{CaSi}_2$  schmilzt bei  $1020^\circ$ .

Beim Bozel-Verfahren besteht der Möller aus etwa folgenden Gewichtsteilen:  $64 \text{ CaC}_2 + 120 \text{ SiO}_2 + 24 \text{ C}$ . Der Energieverbrauch beträgt etwa 15.000 kWh/to  $\text{CaSi}_2$ . Die Zusammensetzung des Kalziumsiliziums beträgt etwa: 30 % Ca, 60 % Si und 1,4 % C. Es besitzt metallisch graues Aussehen und wird stückig und pulverförmig geliefert. Seine Dichte beträgt 2,5, seine Bildungswärme (exotherm) 220 kcal/Mol und seine Verbrennungswärme 558 kcal/Mol.

Der Zusatz des Kalzium-Siliziums erfolgt meist durch Einwerfen in den Stahlstrahl beim Abstich. Beim Zusatz in den Ofen muß es getaucht werden. Nach C. v. Schwarz (13) tritt bei weichem Stahl nach Zugabe von Kalzium-Silizium vollständige Beruhigung bereits bei einem Gehalt von 0,12% Si ein, während derselbe Erfolg bei Verwendung von Ferrosilizium erst bei einem Si-Gehalt von 0,22 % Si ein-

tritt. Aus diesem Grunde verwendet man es zur Beruhigung von Stählen mit möglichst niedrigem Siliziumgehalt bzw. Einsatz- und Tiefziehblechstählen. Die Desoxydationsprodukte werden bei der Verwendung von Kalzium-Silizium gut aus der Schmelze abgetrennt.

In der Graugießerei verwendet man Kalzium-Silizium zwecks Graphitisierung von hochwertigem Gußeisen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.

Schließlich findet Kalzium-Silizium in der Metallthermie als kräftiges Reduktionsmittel zusammen mit oder an Stelle von Silizium und Aluminium Verwendung.

Im deutschen Bundesgebiet ist der Verbrauch der Stahlwerke an Kalzium-Silizium von Anfang 1949 bis Ende 1950 um das fünffache gestiegen und betrug um die Jahreswende 1950/51 etwa 250 t monatlich. Da dieser Bedarf zurzeit durch die inländische Erzeugung nicht gedeckt werden kann, werden nennenswerte Mengen aus der Schweiz und Frankreich eingeführt.

#### Literaturverzeichnis:

- (1) Mund, A., J. Stoecker und W. Eilender: Stahl und Eisen 51 (1931) S. 1456.
- (2) Werwach, A., Herstellung von Ferrolegierungen im Elektrofen und Folgerungen für den Stahlwerker. Stahl und Eisen 68 (1948) S. 8/14.
- (3) Volkert, G., und E. Schwarz von Bergkampff: Der Energieumsatz im Dreiphasen-Niederschachtöfen bei der Ferrosiliziumerzeugung. Stahl und Eisen 70 (1950) S. 369/71.
- (4) Ullmann, F., Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. 1932, S. 503.
- (5) Schlumberger, E., Z. anorg. Chemie 40 (1927) S. 144.
- (6) Durrer, R., Die Metallurgie des Eisens, 3. Aufl. 1943, S. 831.
- (7) Matuschka, B., und F. Cless, Stahl und Eisen 56 (1936) S. 763.
- (8) Stahl und Eisen 56 (1936) S. 1167.
- (9) Körber, F., und W. Oelsen: Mitt. K. W. I. Eisenforschung 15 (1933) S. 271/309.
- (10) Hilty, D. C., und W. Crafts, J., Metals 188 (1950) S. 414/24 u. 425/36.
- (11) Koch, W., H. Wentrup und O. Reif, Archiv. Eisenhüttenw. 22 (1950) S. 15/30.
- (12) Dodero, M., Comptes rend. hebdom. d. Séances dell'Académie des Sciences, 198 (1934) S. 1593.
- (13) Schwarz, C. v., Stahl und Eisen 53 (1933) S. 1000.

## Die spektrochemische Analyse von Magnesit

F. Kahler, H. Haas und Chr. Fischer, Radenthein

(Einrichtung des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein; Beschreibung der zur Analyse von Roh- und Sintermagnesit angewandten Methodik und Diskussion der Ergebnisse.)

(Description of the spectrochemical laboratory at Radenthein; methods used for analysis of raw and sintered Magnesite and discussion of results.)

(Description du laboratoire spectrochimique à Radenthein; méthodes pour l'analyse de la Magnésite crue et sinterisée; Discussion des résultats.)

Die Eigenschaften der aus Magnesit hergestellten Produkte werden durch natürliche und künstliche Beimengungen in verschiedener Weise beeinflusst. Es braucht wohl kaum betont werden, daß aus diesem Grunde die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Roh- und Fertigprodukten einen integrierenden Bestandteil der sehr umfangreichen Gütekontrolle darstellt.

In den natürlichen Magnesiten treffen wir Verbindungen des Kalziums, Siliziums, Eisens, Aluminiums und Mangans in wechselnden Mengen an, wobei diese Reihenfolge etwa auch ihrer Bedeutung entspricht. In vielen Fertigprodukten kommen noch Chromverbindungen hinzu.

Die naß-chemische Analysenmethodik, die im übrigen kaum spezielle Wege geht, ist in dieser Zeitschrift (1) beschrieben worden. Sie bietet keine besonderen Schwierigkeiten, ist aber in Summe langsam, weil besonders die exakte Bestimmung kleiner Kalziummengen in Gegenwart von viel Magnesium infolge des ähnlichen Verhaltens beider Ionen zeitraubend ist. Da das normale Verhältnis zwischen Ca und Mg bei 1 : 40 liegt, muß eine zweimalige Trennung vorgenommen werden, so daß die übliche Analyse eines Magnesites kaum schneller als in 20 bis 24 Stunden durchführbar ist.

Obwohl eine große Zahl von Vorschlägen für Schnelltrennungen und -bestimmungen in der Literatur vorliegt, ist doch nach unseren Erfahrungen keine dieser ausreichend genau und viele davon mit einem gewissen „persönlichen Faktor“ behaftet, der ihre Übertragung von einem zum anderen Laboratorium unmöglich macht.

Aber auch diese Schnellmethoden benötigen noch immer drei bis vier Stunden. Dies entspricht nicht immer den Anforderungen der Großabbauanlagen oder moderner Aufbereitungsanlagen. Aus diesen Gründen haben wir uns im Jahre 1949 entschlossen, die spektrochemische Analyse als Schnellmethode zunächst für Rohmagnesite heranzuziehen, obwohl beim damaligen Stande ihrer Entwicklung noch starke Bedenken gegen ihre Anwendbarkeit auf dieses Gebiet erhoben werden mußten.

Im allgemeinen haben die spektrochemischen Methoden eine Genauigkeit zwischen 5 und 10 Fehlerprozent. Da der Absolutgehalt der Begleitstoffe des Magnesites zwischen 0,1 und 2,5 % liegt, mußte mit einem Streubereich bis zu 0,25 % absolut

gerechnet werden, der schon die obere Grenze des Verlangten erreicht.

Auf der anderen Seite war der Herstellung des Probematerials besonderes Augenmerk zu schenken. Da es kein einheitliches Lösungsmittel für alle Stoffe des Rohmagnesits gibt, haben wir uns die unmittelbare Verarbeitung der zerkleinerten Probe zur Bedingung machen müssen. Die Verunreinigungen, insbesondere die Ca-, Si- und Al-Verbindungen, sind im Probematerial inhomogen verteilt, so daß die Herstellung exakter Probedurchschnitte dann immer problematischer wird, wenn zur eigentlichen Untersuchung nicht mehr Gramm-, sondern Milli-

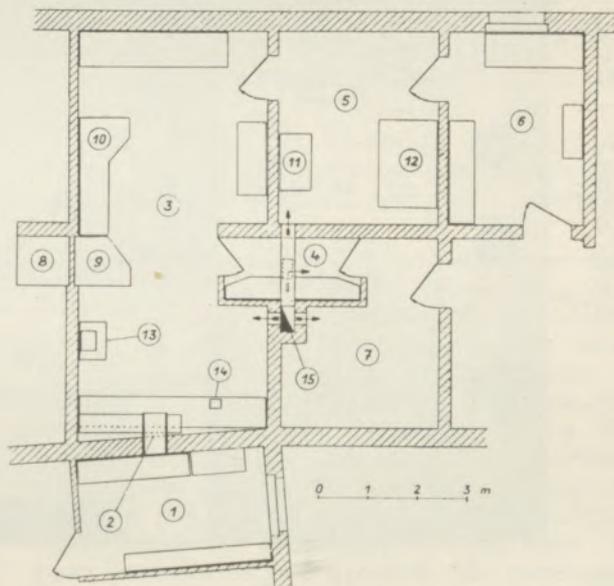


Abbildung 1  
Raumaufteilung

- 1 Feinzerkleinerungsraum mit Schwingmühlen
- 2 Durchreiche für Proben mit Doppeltüren
- 3 Spektralraum
- 4 Dunkelkammer
- 5 Photometerraum
- 6 Büro
- 7 Röntgenfeinstruktur-Raum
- 8 Maschinen- und Hochspannungs-Kammer
- 9 Schalterpult
- 10 Tisch des Spektralapparates
- 11 Projektor für qualitative Untersuchungen
- 12 Schnellphotometer
- 13 Waage
- 14 Pastillenpresse
- 15 Belüftung

gramm-Mengen herangezogen werden. In diesem Sinne ist die Spektralanalyse eine ausgesprochene Mikromethode, so daß wir manche grundlegende Untersuchung (2) aus diesem Gebiet direkt übertragen konnten.

Es ist uns nach umfangreichen Vorarbeiten gelungen, die gestellte Aufgabe zu lösen und die Emissions-Spektralanalyse zu einer Routinemethode zu entwickeln, wobei wir in einigen Punkten — wie wir glauben — neue Wege gegangen sind. Wir möchten daher im ersten Teil dieser Arbeit die Einrichtungen unseres Laboratoriums beschreiben und in der zweiten Hälfte die eigentliche Arbeitsweise und ihre Ergebnisse streifen.

## A. Die Einrichtungen des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein.

### 1. Allgemeines und Bauliches:

Die notwendigen Räume wurden in das Souterrain eines Zubaus zum Hauptlaboratorium gelegt und sind bis auf das Büro fensterlos. Sie werden von einem Ventilator vom Freien her mit Frischluft versorgt. Diese wird durch einen reichlich dimensionierten Kamin nach unten eingedrückt, so daß in den Räumen ein leichter Überdruck entsteht. Dadurch wurde erreicht, daß auch beim zufälligen Öffnen beider Türen in den benachbarten Feinzerkleinerungs-

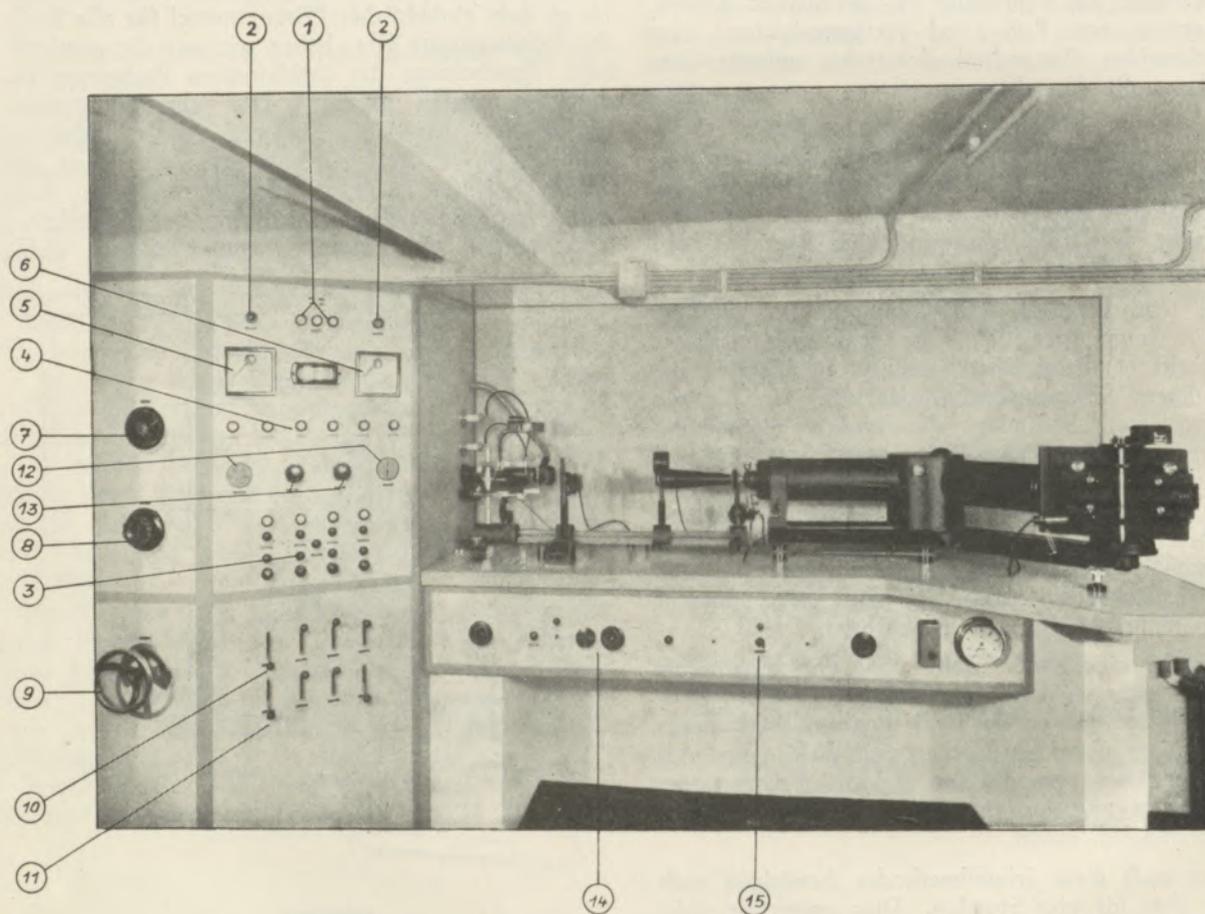


Abbildung 2

Spektrograph

Gesamtansicht des Spektrographen

- |   |  |
|---|--|
| 1 Phasenlampen                                | 9 Regler für Unterbrecher (Abb. 3, Nr. 3)        |
| 2 Türkontaktssignale                          | 10 Induktivitäten                                |
| 3 Vier Gruppen Schalter mit Stellungsanzeiger | 11 Kapazitäten                                   |
| 4 Kontrolle des effekt. Schaltzustandes       | 12 Uhren für Vorfunk- und Belichtungszeiten      |
| 5 Voltmeter für Niederspannungskreis          | 13 Regler dazu                                   |
| 6 Voltmeter für Hochspannungskreis            | 14 Raumlichtschalter                             |
| 7 Regler für Hochspannungskreis               | 15 Schalter mit Kontrolllampe zum Skalenkopieren |
| 8 Regler für Niederspannungskreis             |  |

raum kein Staub aus diesem eindringen kann. Die Frischluft wird gefiltert und passiert dann ein Heiz- und Kühlregister, so daß während des ganzen Jahres in allen Räumen stets eine Temperatur von  $20,0 \pm 0,5^\circ \text{C}$  herrscht. Der Spektralraum erhielt darüber hinaus noch elektrisch gesteuerte Warmwasserradiatoren. Die Raumaufteilung geht aus der Abbildung 1 hervor. Die kleine Dunkelkammer, die sowohl zum Entwickeln der Spektralplatten, als auch der Röntgenfeinstrukturfilme dient, hat nur einfache Türen gegen beide Räume. Hier wurde eine automatische Sicherung gegen Falschlicht so erreicht, daß bei Benutzung der Dunkelkammer in den beiden angrenzenden Arbeitsräumen nur Rotlicht herrscht.

Die Proben werden nach Feinzerkleinerung analysenfertig durch eine kleine Durchreiche mit Doppeltüren in den Analysenraum geliefert. An dieser Querwand sind die zur Probevorbereitung notwendigen Apparate, wie Glühöfen, Trockenschränke, Pastillenpresse usw. untergebracht, eine Analysenwaage steht auf einem separaten Tischchen. Der Spektralapparat selbst ist so hoch auf einem erschütterungsfreien Tisch montiert, daß er stehend bedient wird (Abb. 2). Die notwendigen Schalt- und Meßorgane sind in einem Schaltschrank untergebracht, der Synchronmotor und der Hochspannungstransformator durch eine geräuschdämmende Zwischenwand (Heraklith) abgetrennt. Der anschließende Photometerraum enthält einen Spektrenprojektor für die qualitativen Analysen, ein Schnellphotometer und ein selbstregistrierendes Photometer für Röntgen-Feinstruktur-Untersuchungen, sowie die Rechenggeräte. Das Büro dient gleichzeitig als Plattenarchiv und Depot für ungebrauchte Platten.

## 2. Elektrische Einrichtung:

Wir verwenden zur Anregung der Spektren hauptsächlich den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker (3) und drehen die Probe (als Pastille, s.w.u.) während der Aufnahme derart, daß jeder einzelne Funkenstoß eine neue Stelle der Pastille trifft. Auf die bekannte Schaltung brauchen wir nicht im Detail einzugehen, möchten nur soviel erwähnen, daß wir sowohl die Spannung des Hochvolt- als auch des Niedervoltkreises und die Kapazität im Arbeitskreis in weiten Grenzen regeln können, so daß die Anregungsbedingungen vom reinen Hochspannungsfunken über den Niederspannungsfunken zum Niederspannungsbogen variiert werden können. Aus diesem Grunde haben wir den Unterbrecher in den Hochvoltkreis gelegt, um diesen ebenso allein wie auch in Verbindung mit dem Niedervoltkreis betreiben zu können. Er liegt im Primärkreis des Hochspannungstrafos 220/8000 Volt und wird durch einen Synchronmotor angetrieben. Seine Konstruktion geht aus Abb. 3 hervor. Der mittlere Arm mit den beiden Kohlenbürstenpaaren wird vom Motor her über ein Getriebe mit 10,4 U. p. M. gedreht. Die Bürsten schleifen über die halbkreisförmigen, konzentrisch angeordneten Kontaktflächen 1 und 2. Die innere der beiden Kontaktbahnen ist fest, die äußere über den Zahntrieb 3 von der Schalttafel her

mittels Handrad (ganz unten links auf Abb. 2) einstellbar, so daß der Winkel, über den sich die beiden Kontaktbahnen durch die Bürsten kurzschließen lassen, zwischen 0 und 180 Grad einstellbar ist. Damit lassen sich Funkzeiten zwischen 0,00 und 0,20 Sek.

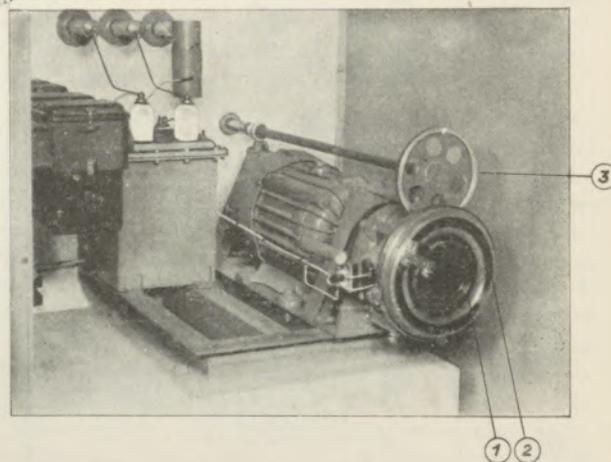


Abbildung 3  
Unterbrecher

erreichen, wobei aber die Periode (Brenn- und Pausenzeit) mit 0,42, Sek. konstant bleibt. Die Skala am Handrad ist unmittelbar in Hundertstel-Sekunden geteilt.

Die Spannungen für die beiden Transformatoren des Nieder- und Hochvoltkreises werden mit Spannungsmessern kontrolliert, aber nicht automatisch geregelt.

Bei der Konstruktion der ganzen Anlage haben wir, ähnlich wie andere Autoren (4) (5), den größten Wert darauf gelegt, alle Vorgänge, die je Aufnahme erforderlich sind, automatisch ablaufen zu lassen, um an die Aufmerksamkeit des Bedienenden die kleinsten Anforderungen zu stellen und damit seine Arbeitskraft zu steigern. Dies hat zuletzt dazu geführt, daß wir auch scheinbar recht überflüssige Kleinigkeiten mit in die Automatik aufgenommen haben, so daß man bei unserer Einrichtung außer der Auswechslung der Elektrodenpaare nur einen einzigen Druckschalter betätigen muß. Alle notwendigen Vorgänge laufen dann in der erforderlichen Reihenfolge und den vorgewählten Zeiten ab. Wir sind der Ansicht, daß sich der Aufwand dafür in einem Laboratorium, das hauptsächlich Reihenuntersuchungen vornimmt, in kurzer Zeit bezahlt macht.

Die Gesamtschaltung unserer Anlage geht aus Abbildung 4 hervor. Die Anordnung ist dabei so getroffen, daß Ein- und Ausschaltungen mit Druckknöpfen vorgenommen und die jeweiligen Schalterstellungen von Glimmlampen angezeigt werden. Durch die Verwendung von Zeitrelais werden die von den Schaltern kommenden Kommandos nicht unmittelbar durchgeführt; eine zweite Gruppe von Signallampen zeigt deshalb den jeweils erreichten Schaltzustand an.

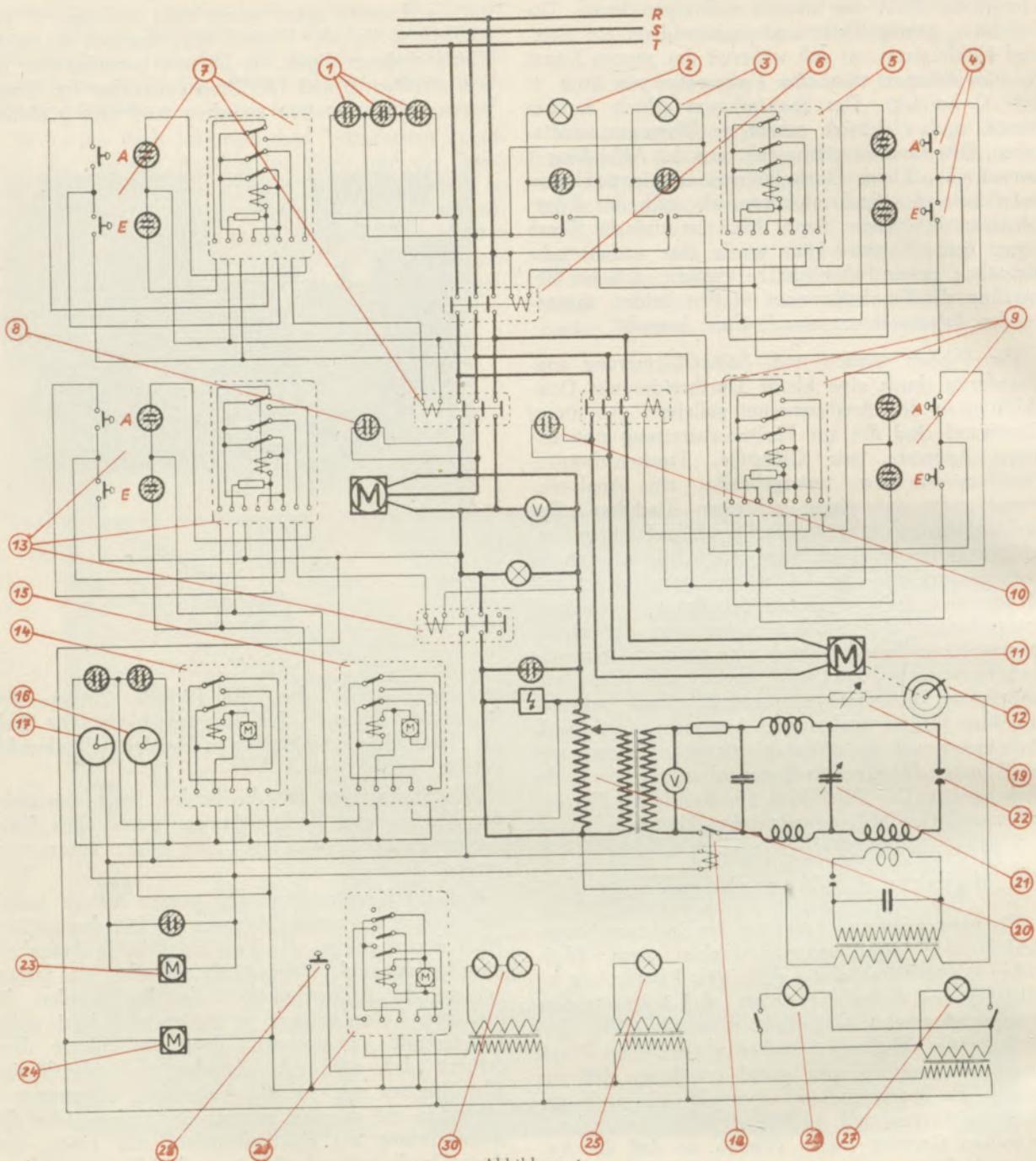


Abbildung 4  
Schaltzeichnung

- |  |   |
|--|---|
| 1 Phasenlampen   | 16 Synchronuhr für Vorfunkdauer   |
| 2 Beleuchtungs- und Warnlampen für Schaltraum  | 17 Synchronuhr für Belichtungsdauer   |
| 3 Beleuchtungs- und Warnlampen für Motorenraum   | 18 Relais zur Einschaltung des Bogen-(Niederspannungs-<br>funken-)kreises nach Beendigung der Vorfunkzeit |
| 4 Druckschalter für Ein- und Ausschaltung (Hauptschalter)  | 19 Regelwiderstand des Zündkreises  |
| 5 Halterelais zu 6   | 20 Regeltrafo des Bogenkreises  |
| 6 Schutzschalter mit Überstrom- und Nullsicherung  | 21 Variable Kapazität des Bogenkreises  |
| 7 Schaltgruppe II für Entlüftung, UV-Beleuchtung der<br>Funkenstrecke und Skalenhilfsbeleuchtungen | 22 Arbeitsfunkenstrecke   |
| 8 Kontroll-Lampe dazu  | 23 Steuermotor für Elektrodenrotation   |
| 9 Schaltgruppe III für Synchronmotor   | 24 Steuermotore für Mechanik (schematisch)  |
| 10 Kontroll-Lampe dazu   | 25 Projektionslampe für Elektrodenjustierung  |
| 11 Synchronmotor des Unterbrechers 12  | 26 Beleuchtung für Spalt  |
| 12 Unterbrecher mit variabler Kontaktzeit  | 27 Beleuchtung für Kassettenstellung  |
| 13 Schaltgruppe IV für den Hochspannungskreis  | 28 Kontakt für Zeitrelais-Skalenlampe   |
| 14 Zeitrelais für gesamte Funkzeit   | 29 Zeitrelais dazu  |
| 15 Zeitrelais für Vorfunkzeit, beide zwischen 0-5 Minuten<br>einstellbar                           | 30 Lampe zum Kopieren der Wellenlängen-Skala auf die<br>Platte, mit Kontroll-Lampe am Schaltbrett         |

Zum Schutze gegen Unfälle durch Hochspannung sind an den Türen der beiden Schalträume Kontakte angebracht, die beim Öffnen die ganze Anlage stromlos machen und gleichzeitig die betreffenden Räume beleuchten. Es ist daher unmöglich, die Anlage in Betrieb zu nehmen, ehe nicht beide Türen geschlossen sind. Dies war aus dem Grunde notwendig, als beide Räume getrennt gebaut wurden, um Lärm und Staub des Synchronmotors vom Arbeitsraum fernzuhalten.

Die beiden Druckkontakte 4 bedienen über das Halterelais 5 den Hauptschalter 6, einen Motorschutzschalter mit Überstrom- und Nullspannungssicherung. Diese Kombination ist im ganzen viermal (4, 7, 9 und 13) vertreten und so geschaltet, daß z. B. der Hochvoltkreis nicht unter Spannung gesetzt werden kann, ehe alle vorher notwendigen Vorbereitungen getroffen wurden.

Während der Aufnahme einer Serie, z. B. einer Platte, bleiben die ersten drei Gruppen dauernd eingeschaltet und die Bedienung beschränkt sich auf das jeweilige Einschalten der Gruppe 4. Damit wird, außer dem Kontaktschluß des Hochvoltkreises, eine ganze Reihe von Vorgängen begonnen: zunächst muß die Hilfslampe zur Justierung der Elektroden abgeschaltet werden, die Glaslinse zur Projektion des Schattenbildes auf den Schirm der Zwischenabbildung sowie letzterer selbst aus dem Strahlengang ausgeklappt und die Arbeitselektrode gedreht werden. Die Vorfunkzeit (ohne Niedervoltkreis) kann über das Zeitrelais 15, die Funk-(Belichtungs-)zeit über 14 auf den verlangten Wert eingestellt werden, wobei eine Kontrolle der tatsächlichen Zeiten durch die zugeordneten Synchronuhren 16 und 17 erfolgt. Beide Relais lassen sich zwischen 0 und 5 Minuten regulieren und steuern mit einer Genauigkeit von einer Sekunde.

Mit Beendigung der Vorfunkzeit wird das Relais 18 geschlossen, welches den Niederspannungskreis schließt, ein Grünglas vor die Funkenstrecke gedreht und die Beleuchtungslampen an Spalt und Kassette gelöscht; als letzter Vorgang folgt noch die Öffnung des Verschlusses vor dem Spalt.

Nach Ablauf der vorgewählten Belichtungszeit schaltet sich die Zeitautomatik aus, die Plattenkassette wird nach Art des Vorschlages von Keck (6) vorgeschoben; damit befindet sich die Anlage elektrisch und mechanisch in dem Zustand, den sie vor Betätigung des Kontaktes 13 hatte. Nach Auswechslung der Elektroden kann die nächste Aufnahme folgen. Die kleinen Verzögerungen zwischen den einzelnen Vorgängen, die von einer einzigen Kontaktstelle aus befohlen werden, aber nacheinander ablaufen sollen (z. B. muß der Verschluß als letztes Glied öffnen, aber als erstes schließen u. a. m.), haben wir dadurch erreicht, daß wir sowohl mit Magneten, als auch mit Motoren verschiedener Untersetzung arbeiten, so daß sich die verlangten Reihenfolgen, die in umgekehrter Richtung nicht unbedingt auch umgekehrt bleiben müssen, rein mechanisch erreichen ließen. Die gesamte Einrichtung, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, arbeitet über zwei Jahre klaglos und hat sich in jeder Hinsicht bewährt.

### 3. Schnellphotometer:

Unser Schnellphotometer (Abb. 6) ist eine Konstruktion, die sich an die bewährten Bauformen von Zeiß-Hansen, Bausch & Lomb sowie Hilger anlehnt, doch mußten wir angesichts der doch beschränkten Möglichkeiten unserer Werkstätten z. B. auf die sehr praktische Skalenprojektion (Zeiß) verzichten und sie durch eine einfachere ersetzen. Sein grundsätzlicher Aufbau geht aus Abb. 5 hervor.

Die Spektralplatte liegt waagrecht mit der Schichtseite nach oben auf einem Tisch mit Koordinatenbewegung und kann durch Verstellung der Seitenführung justiert werden. Der Übergang von einem zum nächsten Spektrum wird von Hand aus vorgenommen, die Längsbewegung erfolgt über eine Spindel mit Spannmutterführungen entweder durch einen kleinen Motor oder von Hand aus. Der Motor ist in bezug auf seine Drehrichtung umschaltbar und besitzt eine Magnetankerbremse, die ihn unmittelbar nach Ausschaltung zum Stehen bringt. Die Geschwindigkeit der Tischbewegung in dieser Richtung beträgt etwa 3 mm/Sek., so daß der Bereich zwischen 2700 und 3300 Å in 10 Sek. durchlaufen wird. Zwei gegenseitig gesperrte Bedienungsdrehschalter erlauben, den Motor in der jeweils erforderlichen Richtung einzuschalten.

Die Verschiebung des Plattentisches mit so hoher Geschwindigkeit erlaubt es nicht, die gewünschte Linie unmittelbar richtig einzustellen, so daß die Ankerwelle auch von Hand aus gedreht werden kann. Die Feinsteinstellung erfolgt schließlich auf optischem Wege wie beim Photometer nach Hansen durch Drehung einer planparallelen Platte mit einem Hebel, der infolge seines Gewichtes die Platte immer in die senkrecht zur optischen Achse stehende Mittellage zurückführt.

Ein achromatisches Objektiv bildet den Vorspalt in der Ebene der Platte ab und ist zu diesem Zwecke mit einem Trieb ausreichend verstellbar. Die Beleuchtung des Vorspaltes erfolgt in Diaprojektion über ein achromatisches Kondensorsystem von einer Niedervoltlampe aus, die allseitig verstellbar und damit zentrierbar ist. Dabei ist das Kondensorsystem so weit beweglich, daß sich auch die Wendel der Lampe in der Plattenebene und daher auch auf der Spaltfläche abbilden läßt, was die Zentrierung sehr erleichtert. In den Lichtweg sind außerdem noch zwei optische Filter einschaltbar, um den Lichtstrom in gewünschten Stufen schwächen zu können.

Die gemeinsame Abbildung der Spektrallinie und des Vorspaltes besorgt ein Mikroskop-Objektiv, das für Gebrauch „ohne Deckglas“ korrigiert ist, über die schon erwähnte optische Feinstverstellung und ein Pentagon-Prisma auf dem Spaltschirm bei einer linearen Vergrößerung von rund 50 : 1. Es wird eine Fläche von  $0,35 \times 0,014$  mm zur Photometrierung effektiv benützt. Der Spalt ist 20 mm hoch, seine Breite kann durch eine Mikrometerschraube auf  $\frac{1}{100}$  mm genau eingestellt werden. Die Spaltbreite ist bei 0,80 mm etwa  $\frac{2}{3}$  der Bildbreite der Linie, wenn mit 0,015 mm Spaltbreite am Spektrographen gearbeitet wird.

- 1 Projektionslampe
- 2 Verstellbarer Kondensator
- 3 Vorspalt
- 4 Meßplatte
- 5 Objektiv
- 6 Optische Feineinstellung
- 7 Spaltebene
- 8 Photozelle
- 9 Projektionslampe für Vergleichsplatte
- 10 Vergleichsplatte
- 11 Projektionsebene
- 12 Verstellbare Marke
- 13 Längsverstellung, Motortrieb

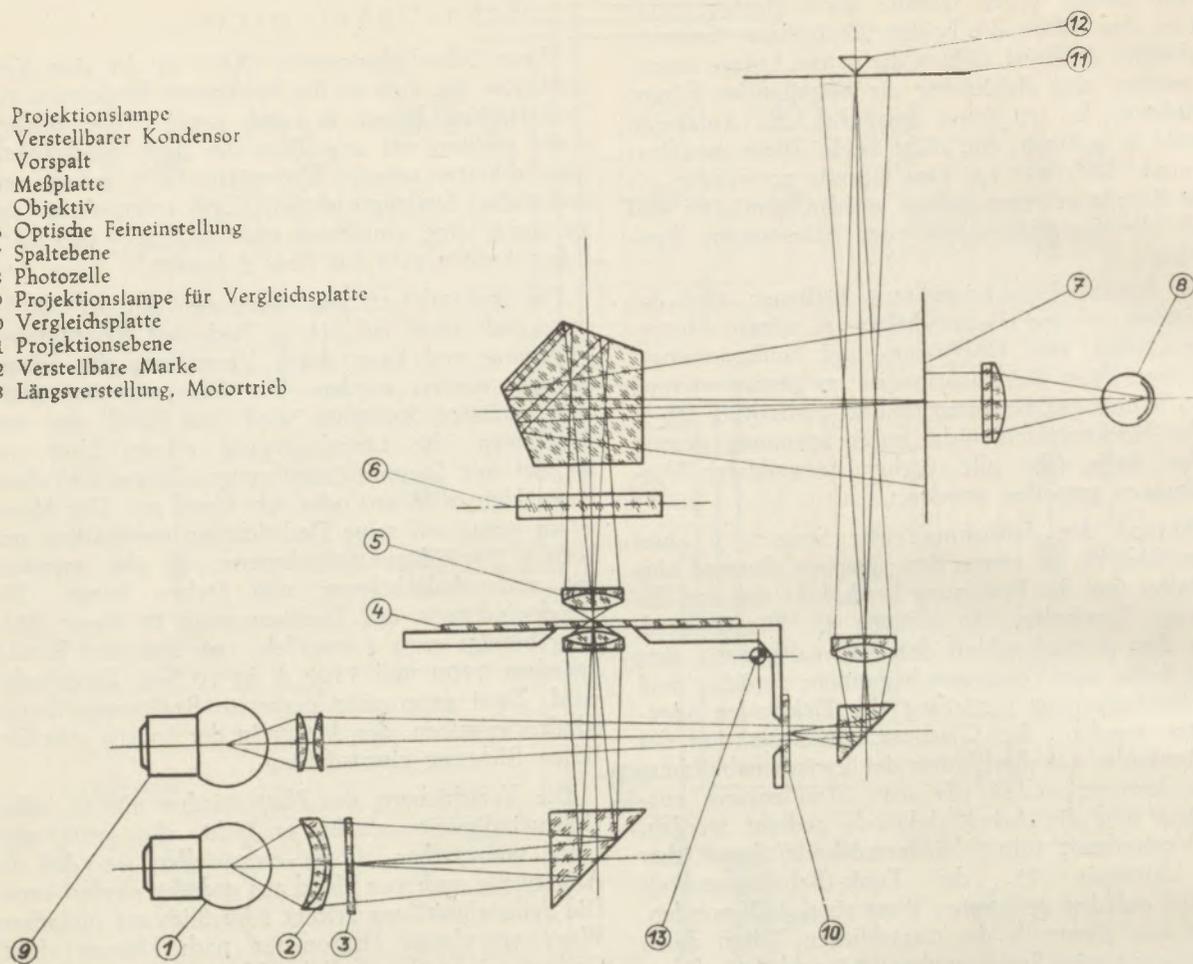


Abbildung 5  
Strahlengang

Zwischen dem Spalt und der Photozelle (Phillips Nr. 3538) ist noch ein abbildendes System angeordnet worden, das sich insbesondere für die Abhaltung von Falschlicht von der Zelle sehr bewährt.

Damit das Aufsuchen der Meßlinien erleichtert wird, ist an der Rückseite des fahrbaren Tisches eine Originalaufnahme mit darüber kopierter Wellenlängenskala montiert. Dieser Streifen wird durch ein schwach vergrößerndes Objektiv  $f = 5$  cm auf einer zweiten Projektionsfläche abgebildet. Die Vergrößerung ist hier so gewählt, daß auf der Projektionsfläche immer mindestens eine Bezifferung der Wellenlängenskala sichtbar ist; da die letztere nicht genau mit den effektiven Wellenlängen korrespondiert, ist das erwähnte Musterspektrum darüber kopiert.

Die Meßplatte wird an die seitlichen Anschläge des Objektstisches angelegt. Da die Platte in die Kassette nicht immer gleich eingelegt wird, ist an der Projektionsfläche ein beweglicher Zeiger vorgesehen. Man stellt mit seiner Hilfe an einer charakteristischen Liniengruppe die Koinzidenz zwischen den beiden Projektionsbildern her und kann dann, da beide Platten synchron verschoben werden, spielend leicht die jeweils gewünschte Meßlinie auffinden.

Wir beabsichtigen, das Instrument später noch weiter so zu automatisieren, daß auf der Hilfsplatte die Meßlinien angezeichnet werden und die Bewegung des Motors bei ihrer Erreichung photoelektrisch hemmen.

Die Photozelle benötigt eine Treibspannung von 70 V, die in einem kleinen Elektronenröhren-Gleichrichter mit Glimmstreckenstabilisierung aus dem Lichtnetz gewonnen wird. Die Spannungskonstanz ist so hoch, daß selbst Verringerungen der Netzspannung auf 80 % des Sollwertes keinen merkbaren Einfluß auf die Messung ausüben. Der Photostrom wird mit einem Spiegelgalvanometer (Ruhstrat, Type SSG 10) gemessen, wobei der Gesamtwiderstand im Zellenkreis so abgestimmt wurde, daß sich der Meßwert aperiodisch einstellt.

Die Ablesung erfolgt mittels einer Fernrohrlupe, so, daß man immer an ein und derselben Stelle beobachten kann. Zu diesem Zweck wird das Bild der Skala (an der Decke des Raumes, von rückwärts mit einer Leuchtstoffröhre beleuchtet) über einen vorderversilberten Umlenkspiegel, d. i. nach geometrischer Strahlenteilung, durch die Lupe beobachtet.

Die Skala aus Plexiglas trägt eine 700 mm lange Teilung in Schwärzungswerte nach Seidel (7), hat dementsprechend ihren Nullpunkt in der Mitte und ist bis zu  $W = 2,00$  geteilt. Um eine Verwechslung der positiven und negativen Werte zu vermeiden, sind die Bezifferungen oberhalb, bzw. unterhalb der Skalenteilung angebracht. Die reproduzierbare Genauigkeit liegt bei 0,5 pro Mille, so daß auch bei hohen Seidel-Werten bis 1,6 noch halbe Hundertstel sicher erfaßt werden.

## B) Arbeitsverfahren:

## 1. Auswertung:

Die quantitative Emissions-Spektalanalyse setzt eine funktionelle Abhängigkeit zwischen emittierter Lichtmenge I und anwesender Stoffmenge X voraus. Die Wahl der Anregungsbedingungen muß so erfolgen, daß die Kurvenlage dieser Funktion optimal wird. Wenn als Empfänger der integralen emittierten Lichtmenge die photographische Platte verwendet

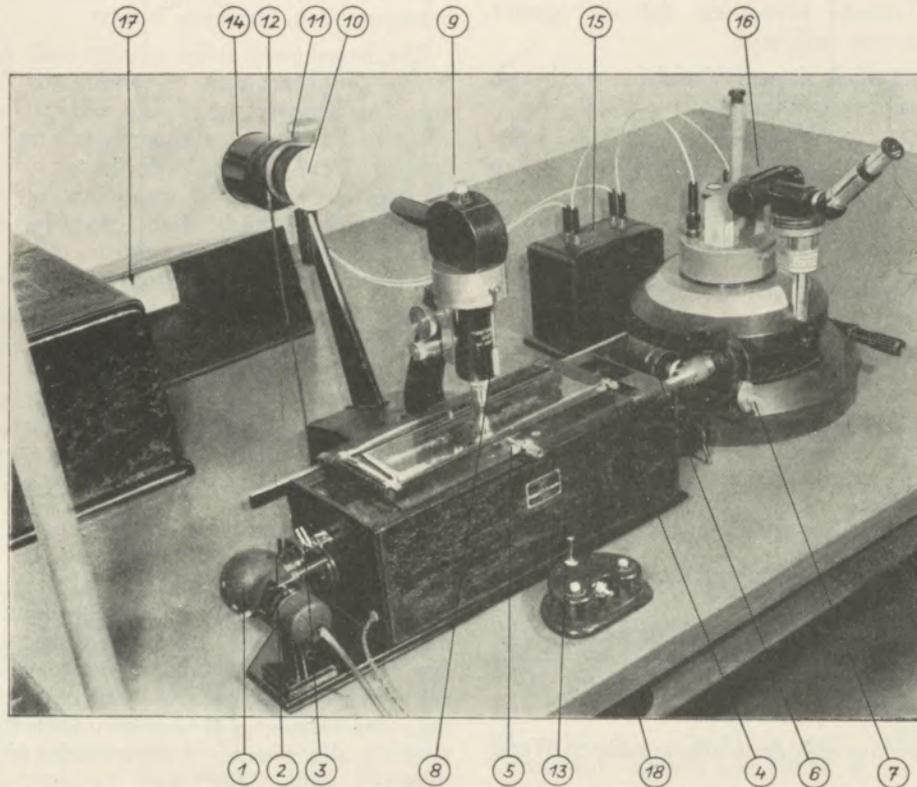


Abbildung 6  
Photometer

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 1 Beleuchtungslampe 6 V 30 Watt    | 10 Projektionsschirm mit Spalt                              |
| 2 Verstellbarer Kondensator        | 11 Spaltmikrometer  |
| 3 Filterträger und Vorspalt        | 12 Photoverschluß   |
| 4 Plattenjustierung                | 13 Betätigung für 12  |
| 5 Querverstellung der Platte       | 14 Photozelle   |
| 6 Motor für Längsverstellung       | 15 Treibspannungs-Gerät                                     |
| 7 Handantrieb der Längsverstellung | 16 Ablesevorrichtung des Spiegelgalvanometers               |
| 8 Opt. Feinverstellung             | 17 Projektionsfläche für Hilfsbild mit verstellbarem Zeiger |
| 9 Opt. Höhenverstellung            | 18 Zeigerverstellung hierzu                                 |

Bei der Konstruktion des Photometers wurde darauf Wert gelegt, daß alle notwendigen Handgriffe mit der linken Hand erreichbar sind, so daß die Rechte für die Notizen oder Bedienung des Auswertgerätes frei bleibt.

Das Instrument arbeitet sehr rasch; die Vermessung einer Platte mit 14 Spektren, je 6 Linien, verlangt nur 40 Minuten, so daß im Durchschnitt 30 Sek. je Messung, Notiz usf. erforderlich sind.

wird, muß ferner ihre Schwärzungskurve bekannt sein, d. h. die Abhängigkeit zwischen der meßbaren Schwärzung und der Lichtmenge, die sie verursacht hat.

Es genügt aber trotz Kenntnis beider Funktionen keinesfalls, zur Berechnung der Konzentration X eines Bestandteiles A der Probe einfach die Schwärzung einer ihm zugeordneten Linie zu messen, da sich die Anregungsbedingungen nicht so konstant halten lassen, wie dies hier notwendig wäre. Man

muß vielmehr so vorgehen, daß man das Verhältnis der Schwärzungen der Linien von zwei oder mehr Stoffen bestimmt und kann dann daraus auf die gesuchte Konzentration des einen rückrechnen. Dies wird dann besonders einfach, wenn man die Konzentration des Vergleichsstoffes als konstant ansehen kann. Von den im Magnesit anwesenden Stoffen ist aber kein einziger in stets gleichbleibenden Mengen vorhanden, so daß man entweder eine Vergleichssubstanz einführen oder alle Stoffe messen muß, die in nennenswerter Menge vorhanden sind. Im letzteren Fall läßt sich dann der gesuchte Wert unter Benützung der Tatsache berechnen, daß die Summe aller Werte gleich 100 sein muß.

Eine Auswertung nach diesem Verfahren wird nach folgendem Schema durchgeführt:

Gemessen werden die Schwärzungen  $S$  der Meßlinien aller Stoffe, die in nennenswerter Menge in der Probe anwesend sind, also z. B.

$$S_{Mg}, S_{Si}, S_{Fe} \text{ usf.}$$

und die zugehörigen Verhältnisse, auf eine dieser bezogen, errechnet:

$$\frac{S_{Si}}{S_{Mg}}, \frac{S_{Fe}}{S_{Mg}} \text{ usf.}$$

so daß sich unter Benützung der schon angeführten Bedingung, wonach:

$$\% \text{ MgO} + \% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \dots + \text{kleine Verunreinigungen} = 100$$

sein muß, zunächst der Absolutwert für MgO aus der Gleichung:

$$\% \text{ MgO} = \frac{100 - \text{nicht gemessene kleine Verunreinigungen}}{1 + \frac{S_{Si}}{S_{Mg}} + \frac{S_{CaO}}{S_{Mg}} + \frac{S_{Fe_2O_3}}{S_{Mg}} + \dots}$$

berechnen läßt, woraus sich dann alle gesuchten Werte finden lassen.

Die scheinbar umständliche Berechnung läßt sich mit Hilfe von Nomogrammen zwar recht schnell ausführen, hat aber den Nachteil, daß immer alle Bestandteile gemessen werden müssen, auch wenn nur ein Wert gesucht ist. Dies bedeutet nicht nur einen Zeitverlust, sondern auch eine Einbuße an Genauigkeit, da sich die Fehler der Einzelmessungen entsprechend auswirken.

Wir halten daher dieses Verfahren in Fällen geeignet, wo (8) (9) nur zwei oder drei Elemente in wesentlichen Mengen anwesend sind und daher auch bestimmt werden müssen. Dies ist bei der Magnesitanalyse nicht der Fall; hier wünscht man oft nur einen oder zwei Stoffe zu kennen, hat aber mindestens fünf in erheblicher Konzentration vorliegen.

Das zweite Auswertungsverfahren benützt als Berechnungsgrundlage einen Drittstoff („internal standard“), der in der Probe selbst nicht vorhanden sein soll. Er wird in genau bekannter, sonst aber frei gewählter Menge der Probe zugemischt. Die Bestimmung erfolgt wie oben, aber unter Bezugnahme auf die Schwärzung der Meßlinien des zugesetzten Stoffes. Da dessen Mischungsverhältnis zur Probe bekannt

ist, ergeben sich die gesuchten Prozentwerte (bei Benützung von Eichkurven, die ein für allemal ermittelt wurden) direkt. Für  $n$  zu bestimmende Elemente sind daher  $n + 1$  Schwärzungsmessungen notwendig, so daß dieses Verfahren besonders dann praktisch ist, wenn nur wenige Stoffe zu bestimmen sind.

Der Hauptnachteil dieses sonst sehr eleganten Verfahrens liegt zweifellos darin, daß es kaum einen allen Bedingungen entsprechenden Zusatzstoff gibt, der also ähnliche Verdampfbarkeit, günstige Linienlage, ähnliche Anregungsspannung usw. wie die zu bestimmenden Elemente besitzt.

Die Berechnung selbst erfolgt nach dem leitprobenfreien Verfahren, d. h. es werden mit Proben bekannter Zusammensetzung die Schwärzungsverhältnisse ein für allemal aufgenommen und zur Eichung benützt. Da wir die Schwärzung direkt in Seidelwerten aufnehmen, ist eine einfache, rein graphische Auswertung möglich, wobei nur der obere Teil der Schwärzungskurve, die durch die Seideltransformation nicht gestreckt wird, vermieden werden muß.

Wir benützen zur Ermittlung der gesuchten Prozentzahlen eine Art Rechenschieber mit einem verlängerten Läufer, der die Teilungen für die Seidelwerte des Bezugselementes (WB) und des Elementes X auf Körper und Zunge trägt. Dabei sind die Bezifferungen so gehalten, daß man lediglich beachten muß, ob der Meßwert positiv oder negativ ist (Abb. 7).

Man beginnt mit der Auswertung so, daß der Nullpunkt der Zungenteilung über den Wert für WB geschoben wird, so daß jetzt alle WX um den um WB verringerten Betrag vom Nullpunkt des Instrumentes aufgetragen sind. Schiebt man den Läufer auf den Wert für WX, dann erhält man den Betrag für  $WX - WB$  und daher im Schnittpunkt mit der Eichlinie des Elementes X den gesuchten Betrag für % X im Falle des zweiten Auswertverfahrens.

Unsere kleine Vorrichtung hat gegenüber bekannten (10) den Nachteil, daß bei einem Wechsel der Plattensorte alle Eichlinien neu zu zeichnen sind, während dort nur die Schwärzungskurve allein ausgetauscht werden muß. Ferner können die allenfalls notwendigen Korrekturen für die Untergrundschwärzung nur nach dem Näherungsverfahren nach Pfeilsticker (11) vorgenommen werden, doch haben sich solche als meist entbehrlich gezeigt.

Der große Vorteil derartiger Rechenapparate liegt zweifellos darin, daß man die gesuchten Prozentzahlen ohne jede Zwischennotiz direkt aus den Photometerwerten erhält und sich bei einer Änderung im Aufnahmeverfahren sehr rasch über die neuen Grenzen informieren kann.

## 2. Methodik:

Zu Beginn unserer eigenen Arbeiten lagen schon einige Veröffentlichungen vor, die sich mit der Anwendung spektrochemischer Methoden auf ähnliche Fälle wie Ofenschlacken (12), keramische Produkte (13) (14), Zement (15) (16) befaßten, so daß eine Linie für unsere Versuche gegeben war. Im allgemeinen bevorzugen die amerikanischen Autoren die An-

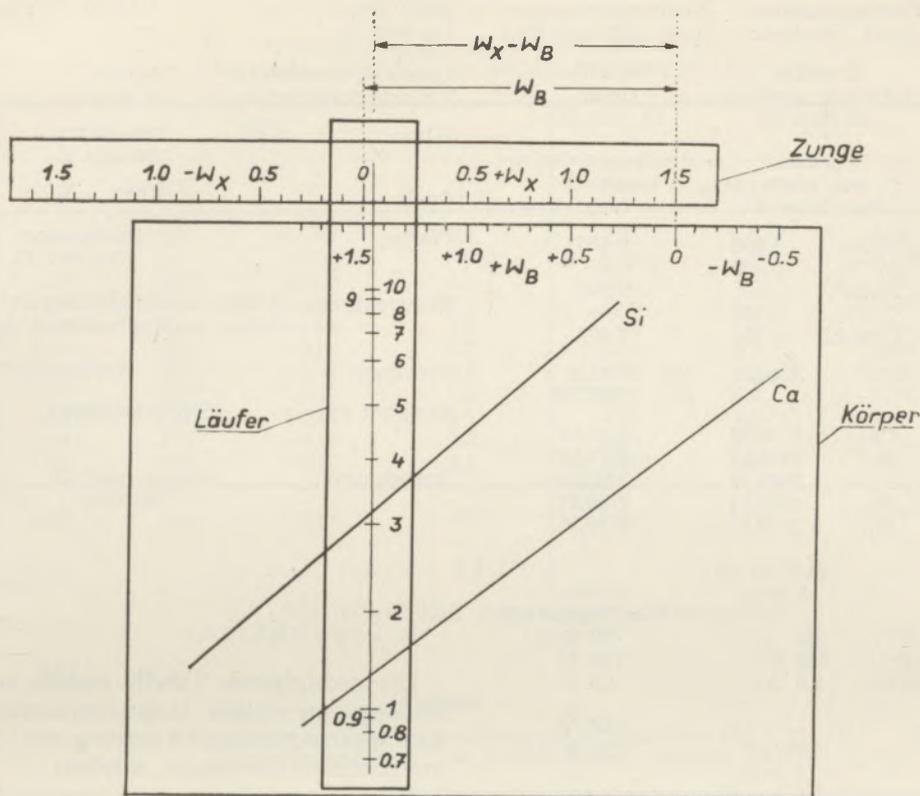


Abbildung 7  
Auswertgerät (Skizze)

regung mit dem Mittelspannungsfunken („Multi-source“), doch sind auch sehr gute Ergebnisse mit dem Gleichstrombogen zu erhalten (17) (18).

Zusammenfassend ist diesen Arbeiten zu entnehmen, daß die stärkere makroskopische Erhitzung der Probe durch den Bogen eine Fraktionierung entsprechend der verschiedenen Siedepunkte ihrer Bestandteile bewirkt, so daß solche Methoden grundsätzlich die vollständige Verdampfung einer kleinen, gegebenen Probemenge verlangen (19) (20).

Bei der wesentlich energiereicheren, aber äußerst kurzzeitigen Anregung durch den Feußnerfunken mit großer Kapazität oder den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker tritt die Fraktionierung wesentlich schwächer in Erscheinung, besonders dann, wenn man durch geeignete Elektrodenführung dafür sorgt, daß immer frische Stellen der Pastille abgefunkt werden. Daraus folgt auch eine Zeitersparnis, so daß wir uns für die letztere Anregungsart entschieden haben.

Magnesiumkarbonat und -oxyd sind kalt elektrische Nichtleiter, so daß sie mit leitenden Substanzen gemischt werden müssen. Wir haben sowohl mit Kupferpulver, als auch mit Graphit (National Carbon Comp. N. Y. Grade Sp I) gearbeitet, wobei letzterem der Vorzug zu geben ist, zumal besonders beim Niederspannungsfunken die Ca-Linien dadurch stärker werden. Es ist anzunehmen, daß Graphit nicht nur zur gleichmäßigeren Verdampfung beiträgt (15), sondern auch als Reaktionspartner auftritt. Weiter hat sich in Übereinstimmung mit vielen Autoren (8) (15)

(19) (20) die Zumischung von relativ leichtflüchtigen und auch leicht anregbaren Salzen als wichtig erwiesen. In Anlehnung an Literaturstellen haben wir  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaBO}_2$  und NaF untersucht. Da NaF schwer rein erhältlich ist, sind wir schließlich zum  $\text{NaBF}_4$  übergegangen. Dieses Salz enthält nur 9,9 % B, so daß es (s. w. u.) gleichzeitig als „internal standard“ dienen kann.

Trotz seines relativ niedrigen Schmelzpunktes eignet es sich im Falle der direkten Untersuchung von Magnesiumkarbonat (Rohmagnesit) dennoch sehr gut, weil das Karbonat sich im Funken so verhält, als ob es bei tiefen Temperaturen „verdampfen“ würde. Offenbar wird durch den Zerfall (bei etwa 900 Grad Celsius) eine große Substanzmenge in den Funken geblasen und damit wesentlich stärkere Anregung verursacht, als wenn Oxyde abgefunkt würden. Von dieser „Bläserwirkung“ machen andere Autoren (19) (22) durch Zusatz von z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in ähnlicher Weise Gebrauch.

Es ist aber zu beachten, daß die Bläserwirkung mit der Karbonatmenge variiert, so daß nur verhältnismäßig reine Rohmagnesite auf diese Weise untersucht werden dürfen. Trotz eines gewissen Zeitverlustes ziehen wir es daher vor, die Proben vor der Abfunktung zu verglühen, damit dann Roh- und Sintermagnesitproben in gleicher Weise behandelt werden.

Die Zusammenstellung gibt einen Überblick über die von uns bisher angewandten Untersuchungsmethoden:



Tabelle 2

Rohmagnesit, Bezugsselement: Bor  
Anregung mit dem Niederspannungsfunken:

| Anal. Nr.                             | SiO <sub>2</sub> |         |       |       | CaO   |         |       |       |
|---------------------------------------|------------------|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|
|                                       | chem.            | spektr. | △     | △%    | chem. | spektr. | △     | △%    |
| 7932                                  | 1,93             | 2,0     | +0,07 | 3,6   | 3,95  | 3,7     | -0,25 | 6,3   |
| 7933                                  | 1,11             | 1,1     | -0,01 | 0,9   | 1,65  | 1,6     | -0,05 | 3,0   |
| 7934                                  | 2,52             | 2,6     | +0,08 | 3,2   | 5,28  | 4,7     | -0,48 | 9,3   |
| 7936                                  | 2,06             | 2,3     | +0,24 | 11,7  | 3,86  | 3,5     | -0,36 | 9,3   |
| 7937                                  | 1,29             | 1,2     | -0,09 | 7,0   | 1,94  | 1,8     | -0,14 | 7,2   |
| 7938                                  | 2,64             | 2,6     | -0,04 | 1,5   | 5,10  | 4,7     | -0,40 | 7,9   |
| 7939                                  | 2,13             | 2,3     | +0,17 | 8,0   | 3,84  | 4,2     | +0,36 | 9,3   |
| 7941                                  | 2,73             | 2,9     | +0,17 | 6,2   | 4,77  | 4,6     | -0,17 | 3,6   |
| 7954                                  | 1,94             | 2,0     | +0,06 | 3,1   | 4,10  | 4,5     | +0,4  | 9,8   |
| 7955                                  | 1,26             | 1,3     | +0,04 | 3,2   | 1,76  | 1,9     | +0,14 | 8,0   |
| 7956                                  | 2,83             | 2,6     | -0,23 | 8,1   | 5,59  | 5,8     | +0,21 | 3,7   |
| Mittelwerte:                          | 2,04             | 2,08    | +0,04 | 5,1   | 3,80  | 3,73    | -0,07 | 7,0   |
| mittlerer Fehler<br>der Einzelmessung |                  |         |       | 6,3 % |       |         |       | 7,8 % |

Die Werte sind auf CO<sub>2</sub> = 0,00 % berechnet.

Tabelle 3

Streuungen der spektrochemischen Analysen bei  
Wiederholung auf drei verschiedenen Platten.

| Anal. Nr.                        | SiO <sub>2</sub>       |                     |                             | CaO                    |                     |                             |
|----------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|
|                                  | absoluter<br>Wert in % | absoluter<br>Fehler | Fehler in %<br>d. Meßwertes | absoluter<br>Wert in % | absoluter<br>Fehler | Fehler in %<br>d. Meßwertes |
| 7884                             | 1,78                   | -0,14               |                             | 2,50                   | -0,16               |                             |
|                                  | 1,98                   | +0,06               |                             | 2,75                   | +0,08               |                             |
|                                  | 2,00                   | +0,08               |                             | 2,75                   | +0,08               |                             |
|                                  | Ø 1,92                 | ± 0,09              | 4,9                         | 2,66                   | ± 0,11              | 4,3                         |
| 7897                             | 1,00                   | -0,07               |                             | 2,25                   | +0,18               |                             |
|                                  | 1,02                   | -0,05               |                             | 2,00                   | -0,07               |                             |
|                                  | 1,18                   | +0,11               |                             | 1,96                   | -0,11               |                             |
|                                  | Ø 1,07                 | ± 0,08              | 7,2                         | 2,07                   | ± 0,12              | 5,8                         |
| 7899                             | 2,30                   | +0,09               |                             | 3,30                   | -0,17               |                             |
|                                  | 2,15                   | -0,06               |                             | 3,55                   | +0,08               |                             |
|                                  | 2,18                   | -0,03               |                             | 3,55                   | +0,08               |                             |
|                                  | Ø 2,21                 | ± 0,06              | 2,7                         | 3,47                   | ± 0,11              | 3,2                         |
| Mittlerer prozentualer<br>Fehler |                        |                     | 5,0                         |                        |                     | 4,4                         |
| Mittlere absolute<br>Abweichung  |                        | ± 0,07 %            |                             |                        | ± 0,11 %            |                             |

Die Tabellen zeigen, daß die Anregung mit dem Niederspannungsfunken etwas genauere Resultate liefert. Obwohl betont wird (23), daß Doppelaufnahmen nur dann genauigkeitsverbessernd werden, wenn sie wie in Tabelle 3 auf verschiedenen Platten gemacht werden, nehmen wir drei bis vier Aufnahmen (= Pastillen aus einer Einwaage) je Probe auf einer Platte auf, da die Trennung bei laufenden Arbeiten nicht möglich ist. Der mittlere Fehler verringert sich so auf etwa 4 % und erreicht damit die verlangte Grenze.

Die Eichkurven für Si, Ca, Fe, Al und Mn sind für die ersten drei Elemente bis 10 % gerade; höhere SiO<sub>2</sub>-Gehalte machen uns bisher noch Schwierigkeiten (siehe dazu auch (18)), doch kommen solche kaum mehr praktisch vor. Dagegen möchten wir in diesem Zusammenhang erwähnen, daß es uns nicht gelungen ist, Eichkurven dadurch zu gewinnen, daß eine stark verunreinigte Probe mit reinem MgO stufenweise verdünnt wird, ähnlich wie bei (20) (24). Wir vermuten, daß die Ursache darin liegt, daß das zugesetzte MgO nicht so verdichtet wie die Probe

ist, so daß beim Abfunken volumsmäßig mehr MgO erfaßt wird, als gewichtsmäßig zu erwarten wäre und wir beabsichtigen, diese Frage noch genauer zu studieren.

#### 4. Probenvorbereitung und Zeitschema:

Es ist schon eingangs erwähnt worden, daß es kein Lösungsmittel für alle Komponenten des natürlichen Magnesites gibt, so daß auch aus Gründen der Zeitersparnis von der zerkleinerten Probe ausgegangen werden muß. Da die spektrochemische Methodik nur sehr kleine Substanzmengen effektiv heranzieht, mußte der Zerkleinerung der Proben viele Mühe gewidmet werden, denn es läßt sich leicht errechnen, daß keine größeren Teilchen als 5—10  $\mu$  anwesend sein dürfen, wenn bei einer mittleren Dichte von 2,5 und einem Substanzverbrauch von 0,1 mg eine Genauigkeit von einem Fehlerprozent erreicht werden soll. Da derart feine Mehle für die chemisch-analytische Untersuchung nicht benötigt werden, haben wir uns einige kleine Schwingmühlen gebaut (Abb. 8), die bei einem Einsatz von 10 g Probe innerhalb von 15 bis 20 Minuten diese Mahlfineinheiten liefern. Sie sind aus im Einsatz gehärtetem Werkzeugstahl gefertigt. ( $\varnothing$  licht 40 mm, Höhe licht 60 mm, Kugel  $\varnothing$  8,6 und 5 mm; Kugelfüllung 90 %, Amplitude 5 mm, Drehzahl des Antriebsmotors  $n = 1400$  U/Min.).

In die größere der beiden Maschinen können bis zu sechs Mahlkörper gleichzeitig gegeben werden; wünscht man weniger Proben zu mahlen, tritt an

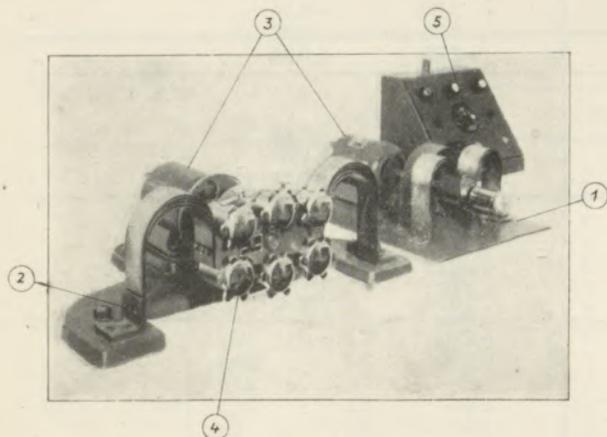


Abbildung 8  
Schwingmühlen

- 1 Schwingmühle mit einem Mahlkörper
- 2 Schwingmühle für 6 Mahlkörper
- 3 Antriebsmotore dazu
- 4 Mahlkörper
- 5 Zeitschalter

Stelle der Mahlkörper ein Stahlstück mit gleichem Gewicht, um die Schwingungsverhältnisse nicht zu verändern. Das Mahlgut muß zuletzt mittels Magneten von Eisenteilchen befreit werden, die auch schon von den Vormühlen in die Probe kommen. Je nach

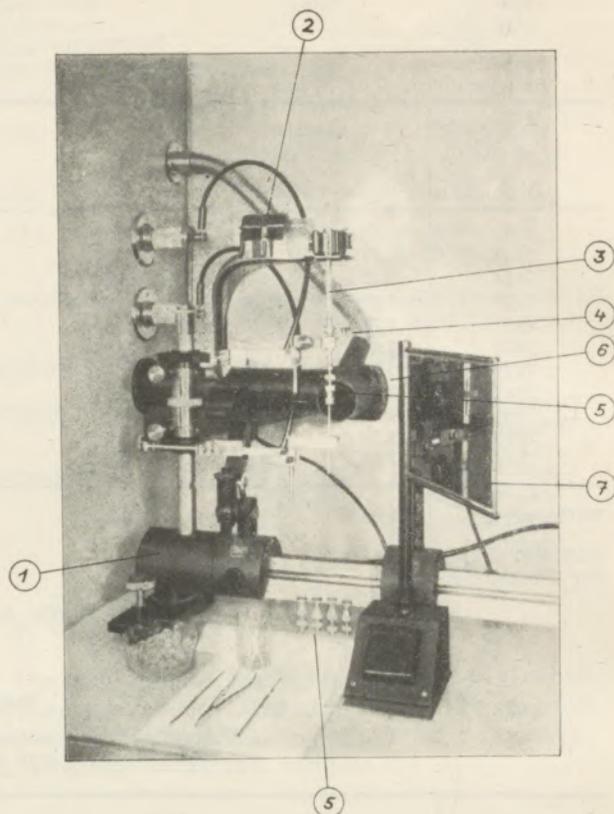


Abbildung 9

Stativ mit Drehelektroden

- 1 Funkenstativ (Zeiß)
- 2 Motor für Elektrodenbewegung
- 3 Isolierstrecke
- 4 Steuerung des Drehmittelpunktes
- 5 Obere (Dreh-)Elektrode
- 6 UV-Beleuchtung der Funkenstrecke und Absaugung
- 7 Drehbares Grünsglas

der Größe des einlangenden Gutes zerkleinern wir in drei bis vier Stufen (Brecher, Scheibenmühle, Kugelmühle, Schwingmühle) und vierteln nach jeder Maschine.

Die Einwaage von Probe und Zusatzstoffen erfolgt auf einer normalen Analysenwaage, zur Mischung bevorzugen wir das gemeinsame Reiben in einer Achatschale vor dem Shaker (9) (16). Zur Pressung in die Pastillenform benutzen wir eine kleine Handpresse, die einen Preßdruck von etwa 400 kg/qcm erzeugt. Es ist nicht notwendig, besonders hohe Preßdrucke anzuwenden. Die Pastillen werden in versilberten Haltern, ähnlich wie bei (16) geklammert und in die Führung der Drehvorrichtung einfach eingeschoben. In Abb. 9 sind sowohl diese Halterungen, als auch die Drehvorrichtung abgebildet, die wir auf das Stativ von Zeiß montiert haben. Durch eine kleine Exzentersteuerung wird nach jeder vollen Umdrehung der Pastille ihr Drehmittelpunkt etwas verschoben, so daß immer andere Oberflächenteile vom Funken erreicht werden. Die Drehzahl (6 U. p. M.) ist dabei so mit der Belichtungszeit abgeglichen, daß praktisch die volle Oberfläche der Pastillen, d. i. etwa 0,7 qcm abgefunkt werden.

Vergleicht man die zur Durchführung einer Analyse notwendige Zeit mit der für die Analyse auf naß-chemischem Wege benötigten, dann sind die für die Feinstzerkleinerung erforderlichen 20 Minuten hinzuzurechnen. Werden je Analyse vier Aufnahmen gemacht, dann sind für Einwaage, Mischung, Aufnahme, Entwicklung, Photometrierung und Berechnung für drei Vollanalysen 2 Stunden erforderlich.

Es steht wohl außer Zweifel, daß diese Arbeitsgeschwindigkeit bei Anwendung rein chemischer Arbeitsmethoden nicht erreichbar ist.

#### Zusammenfassung.

Die Einrichtungen des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein werden beschrieben.

Die quantitative Bestimmung der Nebenbestandteile des Magnesits (Si, Al, Fe, Ca und Mn) ist wegen ihrer inhomogenen Verteilung und schlechten Verdampfbarkeit schwierig und erfordert besondere Maßnahmen bei Probenahme und Anregung.

Die Vollanalyse erfordert für drei Proben zwei Stunden, wobei eine Genauigkeit von 4 Fehlerprozenten erreicht wird; Die Methodik ist als Ergänzung der üblichen naßchemischen Analyse in solchen Fällen vorteilhaft, wo eine große Arbeitsgeschwindigkeit verlangt wird und höhere Fehlergrenzen limitiert werden können.

#### Summary.

The equipment of the spectrochemical laboratory in Radenthein is described.

The secondary ingredients of magnesite (Si, Al, Fe, Ca, Mn) are inhomogenously spread and their volatility is rather poor, therefore, a special handled sampling and excitation is required.

The total analysis of three samples takes about 2 hours attaining a mean deviation of 4 %.

As a supplement of the usual chemical analysis, the method shows great advantage, especially in urgent cases where quick action is necessary and a wider limit of error is permitted.

#### Résumé.

Les installations du laboratoire spectrochimique de Radenthein sont décrites.

La détermination quantitative des substances secondaires de la magnésie (Si, Al, Fe, Ca et Mn) est difficile à cause de leur répartition inhomogène et de leur vaporisation mauvaise, par conséquent la détermination nécessite des mesures spéciales à la prise des échantillos et à l'excitation.

L'analyse totale pour trois échantillos dure 2 heures et les erreurs moyennes s'élèvent à 4 %. Pour compléter l'analyse chimique habituelle par procédé humide la méthode est avantageuse dans tous les cas où une grande vitesse de travail est demandée et où des limites d'erreurs plus élevées peuvent être acceptées.

#### Literaturverzeichnis.

- (1) Radex-Rundschau 1949, 238, anonym.
- (2) A. Benedetti — Pichler, Z. Analyt. Chem. 61, 1922, 323.
- (3) K. Pfeilsticker, Z. Metallkunde, 30, 1936, 211.
- (4) F. Wolbank, Spectrochim. Acta 2, 1942, 150.
- (5) O. Masi, C. M. J. Vercelli, Ric. scient. e Progr. tecn. 12, 1941, 65.
- (6) P. H. Keck, Spectrochim. Acta III 1949, 599.
- (7) W. Seidel, s. H. Kaiser, Spectrochim. Acta 2, 1941, 41.
- (8) J. R. Churchill — R. G. Russel, Ind. Eng. Chemistry 17, 1945, 24.
- (9) C. W. Carlsson — J. T. M. Yü, Iron Steel 1950, 273.
- (10) H. Kaiser, Spectrochim. Acta IV, 1951, 351.
- (11) K. Pfeilsticker, Spectrochim. Acta 4, 1950, 100.
- (12) J. T. Rozsa, Metal Progress 51, 1947, 593.
- (13) R. W. Smith — E. J. Hoagbin, Journ. of the Am. Ceram. Soc. 29, 1946, 222.
- (14) J. T. Rozsa, Journ. of the Am. Ceram. Soc. 31, 1948, 280.
- (15) M. F. Hasler, C. E. Harvey — F. W. Barlay, Proc. of the Am. Soc. for Testing Mat. 48, 1948, 944.
- (16) A. W. Helz — B. F. Scribner, R. P. Nr. 1786, US Dep. of Comm. Büro Standard, 38, 1947, 439.
- (17) N. W. H. Addink — W. de Groot, Philips Revue 12, 1951, 341.
- (18) J. Gillis — J. Eckhout, Spectrochim. Acta 4, 1951, 284.
- (19) H. Zoellner, Ber. D. Keram. Ges. 28, 1951, 284.
- (20) F. Hegemann, ibid. 28, 1951, 229.
- (21) K. Pfeilsticker, Z. Metallkunde 33, 1941, 267.
- (22) D. M. Shaw — O. J. Joensuu — L. H. Ahrens, Spectrochim. Acta 4, 1950, 233.
- (23) H. Dehio — J. Eggert — M. Honerjäger — Sohm, H. Hörmann, H. Kaiser, Spectrochim. Acta 3, 1949, 488.
- (24) J. Gillis — J. Eckhout, Silicates Industrials 15, 1950, 213.

## AUS DER LITERATUR

### Gleichgewichts- und kinetische Messungen am System $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$

Auszug aus der Dissertation K. Allgeuer, Innsbruck, Januar 1951.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, Gleichgewichts- und kinetische Messungen am System  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$  auszuführen, wobei besonderer Wert auf eine gute Temperaturkonstanz gelegt wird. Diese beträgt für die Gleichgewichtsmessungen  $\pm 1$ , für die kinetischen Untersuchungen  $\pm 0,2$  Grad.

Nach Beschreibung des Versuchsganges werden die an Zillertaler Magnesit im Temperaturintervall von 500 bis  $693^\circ\text{K}$  gemessenen Drucke mit von früheren Autoren berechneten Werten sowohl tabellarisch als auch graphisch gegenübergestellt. Die gemessenen Drucke, die im Vergleich mit den theoretisch berechneten nur Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze aufweisen, stellen Gleichgewichtsdrucke, bzw. Enddrucke, die dem wirklichen Gleichgewicht sehr nahe liegen, dar. Die aus der graphischen Darstellung entnommene Dissoziationstemperatur ( $p = 1$  Atm.) liegt für Zillertaler Magnesit bei  $596^\circ\text{K}$  bzw.  $323^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zu den Messungen an Zillertaler Magnesit können mit chemisch reinem Magnesiumkarbonat unter gleichen Versuchsbedingungen keine unveränderlichen Enddrucke erhalten werden; die gemessenen Drucke liegen weit unterhalb des Gleichgewichtswertes.

Bei den kinetischen Messungen an Magnesit wird die Temperaturabhängigkeit, die Korngrößenabhängigkeit, der Einfluß des über dem Abbauprodukt herrschenden  $\text{CO}_2$ -Druckes und der Abbau gegen Vakuum untersucht. Der Abbau von Magnesit gegen steigenden Kohlendioxiddruck läßt sich formal durch die Gleichung  $u = k \cdot t^n$  ( $u =$  Umsatz in Prozent,  $t =$  Zeit

in Minuten,  $n = 0,25 \pm 0,33$ ) beschreiben. Die aus den Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Temperaturen  $715$ ,  $750$ ,  $800$  und  $850^\circ\text{K}$  sind  $1,59 \cdot 10^{-9}$ ,  $2,65 \cdot 10^{-8}$ ,  $1,65 \cdot 10^{-6}$  und  $3,62 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Proz} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Die Temperaturabhängigkeit entspricht einer Aktivierungswärme von  $92,2$  kcal. Bei der Untersuchung des Korngrößeneinflusses auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Magnesits wurde bei kleinen Korndurchmessern ( $0,06$  bis  $0,25$  mm) annähernd eine Proportionalität zwischen Abbaugeschwindigkeit und Oberfläche festgestellt. Bei größeren Körnern findet ein Zerplatzen in kleinere Teilchen statt, wodurch an Stelle der erwarteten Abnahme des Umsatzes ein Anstieg desselben erfolgt. Das Vorlegen von Kohlendioxid (einige hundert Millimeter) zeigt sich bei  $750^\circ\text{K}$  auf den Magnesitabbau fast einflußlos. Ähnlich verhält sich Magnesit bei einem teilweisen Abpumpen des entstandenen Kohlendioxids, während eine völlige  $\text{CO}_2$ -Entfernung stark umsatzhebend wirkt. Demzufolge zeigt der Vakuumabbau eine im Vergleich zu den anderen Messungen wesentlich größere Abbaugeschwindigkeit, und wurde als eine annähernd nach der ersten Ordnung verlaufende Reaktion identifiziert. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich für  $750$  und  $800^\circ\text{K}$  zu  $4,62 \cdot 10^{-4}$  und  $3,51 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , woraus sich die Aktivierungsenergie zu  $48,2$  kcal berechnet. Der A-Faktor wird mit  $9,2 \cdot 10^8 \text{sec}^{-1}$  bestimmt. Der Abbau von chemisch reinem Magnesiumkarbonat gegen steigenden Druck verläuft entsprechend der Gleichung  $u = k' \cdot \sqrt{t}$ .

Die Arbeit wurde am Physik.-Chem.-Institut der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. Dr. E. Cremer) ausgeführt.

### „Molybdän: Stähle, Gußeisen, Legierungen“

von R. S. Archer, J. Z. Briggs, C. M. Loeb, Jr.

508 Seiten; Herausgegeben von der Climax Molybdenum Company Zürich 1951

In diesem Werk werden Werkstoffe von den geschmiedeten zu den gegossenen und von den Gußeisen zu den Nichteisenlegierungen behandelt und die verschiedenen Anwendungen von Molybdän als Legierungselement gezeigt. Das Hauptgewicht wurde auf die Darstellung der Grundlagen gelegt, welche sowohl Metallurgen als auch Konstrukteure in der Wahl eines geeigneten Werkstoffes für eine bestimmte Anwendung leiten sollen.

Es sind viele Bücher erschienen, welche sich auf die Darstellung von Eigenschaften besonderer Zusammensetzungen beschränken, von denen jede als selbständige Einheit behandelt wurde. Es ist jedoch dem Praktiker bekannt, daß viele derselben in gewissen Grenzen austauschbar sind. Es wurde daher in dem vorliegenden Werk ein Versuch unternommen, zu zeigen, auf welchen Gebieten Werkstoffe eigenschaftsgleich oder -ähnlich sein können und wo Verschiedenheiten festzuhalten sind, und gleichzeitig einige Faktoren nachzuweisen, welche die wirtschaftlichste Werkstoffwahl für ein besonderes Bauteil beeinflussen.

Der Umfang des Buches ergibt sich aus den Überschriften seiner Hauptteile: Technische Auswirkungen des Molybdäns, Grundlagen der Beeinflussung des

Gefüges durch Wärmebehandlung, das Zusetzen von Molybdän, Legierte Walz- und Schmiede-Baustähle, Korrosionsbeständige Walz- und Schmiedestähle, Warmfeste und hitzebeständige Walz- und Schmiedestähle, Werkzeugstähle, Legierter Stahlguß, Gußeisen, Nichteisenlegierungen und Legierungen für Sonderzwecke.

Es sind vielfach Angaben über neuere Erkenntnisse und Entwicklungen enthalten, nicht nur über die hervorragenderen wie die der Gasturbinenstähle und -legierungen, sondern auch über jene Faktoren, welche die Betriebsleistung niedriger legierter Stähle bestimmen. Die Hinweise auf das neuere Schrifttum sollen das Nachlesen gewünschter Einzelheiten erleichtern.

Wertvoll ist die Zusammenstellung verschiedener anderweitig schwer zu findender Angaben über einige Sonderanwendungen wie: Auslaßventile, warmfeste Federn, ferritische Gasturbinenstähle, hochpermeable Legierungen, Kontaktwerkstoffe, Gitterdrähte und Legierungen für Prothesen. Der Anhang enthält Angaben über die genormten Stähle verschiedener Länder, über die Eigenschaften metallischen Molybdäns und Molybdänsulfids, sowie andere nützliche Angaben.

# RADDEX

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1952

### INHALT

|  | Seite |
|--|-------|
| Über ferritisch-austenitische Schweißelektroden hoher Hitzebeständigkeit                     |       |
| <i>Von Johann Peter Kienberger in Opladen</i> . . . . .                                      | 49    |
| Ordnungsprinzipien der anorganischen Stoffe  |       |
| <i>Von F. Machatschki, Universität Wien</i> . . . . .  | 76    |
| Die Entwicklung leistungsfähiger, kippbarer SM-Öfen mit Kaltgasfeuerung                      |       |
| <i>Von H. Trenkler</i> . . . . .   | 84    |
| Lichtelektrische Temperaturregelvorrichtung  |       |
| <i>Von K. Allgeuer, physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck</i> . . . . . | 93    |



# Über ferritisch-austenitische Schweißelektroden hoher Hitzebeständigkeit\*

Von Johann Peter Kienberger in Opladen

*(Stand der Entwicklung und Ziel der Untersuchung. Versuchsgrundlagen, theoretische Erkenntnisse und praktische Prüfverfahren. Versuchsdurchführung, angewandter Grundwerkstoff, Versuchsschmelzungen, Herstellung der Versuchselektroden, Erprobungen und deren Verschweißung. Versuchsergebnisse, Prüfung der blanken und umhüllten Kerndrähte, Gegenüberstellung mit einer Vergleichselektrode in Schweiß Eigenschaften, Schweißgut und Verbindung. Folgerungen. Zusammenfassung.)*

*(Development and objective of investigation, basis of the investigation, theoretical knowledge, practical testing method, execution of experiments, basic material used, smelting experiments, making test electrodes, testing them and their welds, results of experiments, testing the bare and coated wires, comparison with a test electrode as to weldability, filling and weld, conclusion, summary.)*

*(Etat du développement et but des recherches; bases d'essai, conceptions théoriques et méthode d'essai pratique; exécution d'essai, matières premières employées, fusions d'essai, fabrication des électrodes; examen des électrodes et leur soudure; résultats d'essai, examen des fils soudés nus et enveloppés; comparaison d'une électrode d'essai en ce qui concerne les qualités de soudure; conclusions; résumé.)*

Unter Hitzebeständigkeit (Zunderbeständigkeit) eines Stahles wird sein Widerstand gegen Korrosion insbesondere durch oxydierende Gase bei Temperaturen oberhalb 550° verstanden. Durch Zusätze von Chrom, Silizium und Aluminium können Stähle in dieser Beziehung bedeutend verbessert werden. Diese Elemente führen zu Eisenlegierungen, die auch oberhalb 550° besonders dichte und festhaftende Zunder- oder Schutzschichten bilden, durch die ein Angriff verlangsamt oder zum Stillstand gebracht wird. Das Ausmaß der Verbesserungen hängt ab einerseits von der Art und Höhe der Legierungszusätze, andererseits von der Gefügeausbildung des Stahles und kann durch die Verwendung weiterer Legierungselemente, wie z. B. von Karbidbildnern, noch zusätzlich günstig beeinflusst werden.

In der Praxis werden an hitzebeständigen Stählen verwendet:

Ferritisch-perlitische oder halb-ferritische Chromstähle mit 6 bis 20 % Cr ohne Zusätze oder mit Silizium bzw. Aluminium.

Ferritische Chromstähle mit 20 bis 30 % Cr ohne oder mit Karbidbildnern (Titan oder Niob/Tantal) und Zusätzen von Silizium oder Aluminium.

Ferritisch-austenitische Chromstähle mit 22 bis 25 % Cr und bis zu 6 % Ni.

Austenitische Stähle mit 20 bis 25 % Cr und 10 bis 20 % Ni ohne oder mit Karbidbildnern; an Stelle von Nickel kann auch Mangan treten.

Von diesen Stählen sind die der ersten Gruppe nur unter ihrer Umwandlungstemperatur verwendbar. Bei den anderen Stählen bleibt das Gefüge wegen der fehlenden  $\alpha/\gamma$ -Umwandlung stabil, so daß sie für Arbeitstemperaturen über 1000° eingesetzt werden können.

Wie bei allen Stählen, treten auch bei den hitzebeständigen die Schweißverbindungen immer stärker in den Vordergrund. Von diesen muß gefordert werden, daß die mechanischen und chemischen Eigenschaften

des zu schweißenden Stahles nicht beeinträchtigt werden und daß die Schweißnähte mindestens die gleichen Eigenschaften aufweisen. Über die Schweißung hitzebeständiger Stähle und die anzuwendenden schweißtechnischen Maßnahmen ist in zahlreichen Veröffentlichungen (1 bis 18) berichtet worden. Dabei werden aber die Schweißzusatzwerkstoffe meist nur kurz neben ausführlichen Darlegungen über Legierungsaufbau, Gefügeausbildung und Verwendung der Stähle behandelt, obwohl gerade ihre Beschaffenheit eine wichtige Voraussetzung für technisch einwandfreie Schweißungen ist. Als Kerndraht für umhüllte Elektroden wird vielfach ein Stahl mit der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes vorgeschlagen, ohne zu berücksichtigen, daß durch den Schweißvorgang ein Umschmelzen eintritt und sich die chemische Zusammensetzung ändert (19).

An Schweißelektroden für hitzebeständige Stähle stehen nach den Angaben der bedeutendsten Herstellerfirmen (B — Gebr. Böhler & Co. A. G., D — Deutsche Edelstahlwerke A. G., K — Fried. Krupp, S — Sicromal-Abteilung der Deutschen Röhrenwerke A. G., jetzt Rheinische Röhrenwerke A. G.) die in Tafel 1 zusammengestellten Arten zur Verfügung. Davon kommen die Typen mit ferritischem Gefüge nur für ferritische und ferritisch-perlitische Stähle in Frage. Mit den ferritisch-austenitischen Elektroden werden im Schweißgut Zugfestigkeiten von 65 bis 70 kg/mm<sup>2</sup> und Dehnungen von 15 bis 12 % erreicht; sie werden fast ausnahmslos für die Verschweißung artgleicher Stähle verwendet. Die austenitischen Elektroden scheiden für ferritisch-austenitische Stähle wegen des hohen Nickelgehaltes und der Schwefelempfindlichkeit aus.

Die nachstehende Untersuchung sollte die für die Weiterentwicklung ferritisch-austenitischer Elektroden wichtige Frage klären, ob die Verwendung der bisher üblichen Kerndrähte aus Stahl ähnlich dem Grundwerkstoff zweckmäßig ist, oder in welcher Richtung Änderungen möglich sind. Dabei diene ein Kerndraht mit etwa 24 % Cr und 3 % Ni als Vergleichselektrode.

Im einzelnen sollten durch verschieden legierte Kerndrähte, die mit der gleichen Umhüllung versehen und

\*) Auszug aus der von der Technischen Hochschule Braunschweig 1944 genehmigten Dissertation des Verfassers zum Doktor-Ingenieur.

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der Kerndrähte hochhitzebeständiger Schweißelektroden

| Bezeichnung     | % C  | % Si | % Mn | % Cr | % Ni | % Mo | % Ti | Gefüge (Schweißgut)     |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------|
| K <sub>f</sub>  | 0,11 | 1,23 | 0,71 | 28,3 |      |      |      | ferritisch              |
| S <sub>f</sub>  | 0,08 | 1,52 | 0,42 | 30,3 |      |      |      | ferritisch              |
| B <sub>fa</sub> | 0,12 | 1,03 | 0,49 | 24,7 | 2,65 | 0,73 |      | ferritisch-austenitisch |
| D <sub>fa</sub> | 0,17 | 0,92 | 0,56 | 24,2 | 3,54 |      |      | ferritisch-austenitisch |
| K <sub>fa</sub> | 0,11 | 0,68 | 0,88 | 23,4 | 4,14 |      |      | ferritisch-austenitisch |
| D <sub>a</sub>  | 0,06 | 1,13 | 1,86 | 25,2 | 18,8 |      | 0,07 | austenitisch            |
| K <sub>a</sub>  | 0,10 | 0,84 | 1,79 | 24,8 | 20,3 |      | 0,10 | austenitisch            |

unter gleichen Bedingungen erprobt und verschweißt wurden, folgende Fragen beantwortet werden:

Genügt ein Nickelgehalt im Kerndraht in der Höhe des im Grundwerkstoff enthaltenen zur Erreichung der in der Schweißverbindung erforderlichen Eigenschaften? Kann der Nickelgehalt ganz oder teilweise durch Mangan ersetzt werden? Ermöglicht die Anwesenheit von Stickstoff im Kerndraht den Verzicht auf die austenitbildenden Metalle Nickel und Mangan? Läßt sich durch Mangan und Stickstoff der Nickelgehalt ganz oder teilweise austauschen und dadurch ein neuer Schweißzusatzwerkstoff entwickeln?

#### Versuchsgrundlagen

Für die Metall-Lichtbogenschweißung hochhitzebeständiger Stähle mit ferritisch-austenitischem Gefüge werden Mantelelektroden aus zunderbeständigen Kerndrähten und einer Umhüllung der Kalk-Fluorapat-Basis verwendet. Die beim Verschweißen entstehenden Gase und Schlacken vermögen den Zutritt von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft ins Schmelzbad jedoch nur teilweise zu verhindern, so daß der Abbrand von Legierungselementen ausgeglichen werden muß.

Im Kerndraht wird der Kohlenstoff niedrig gehalten, um in der Schweiße eine Abscheidung von Karbiden und damit eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu vermeiden (20). Silizium kann ferritischen Chromstählen bis zu 3 % zulegiert werden und einen Teil des Chroms ersetzen, jedoch wirken sich bei den in ferritisch-austenitischen Stählen vorhandenen Chromgehalten nur Siliziumgehalte bis zu 1 % günstig auf die Zunderbeständigkeit aus. Mangan wirkt in hochlegierten Chromstählen auf höhere Zähigkeit hin (21) und ähnelt darin dem Nickel. Von diesem unterscheidet es sich aber durch eine erhöhte Lösungsfähigkeit des Mangan-Austenits für Kohlenstoff und Karbide (22). In hoch-

legierten Chrom-Mangan-Stählen soll Mangan nicht austenitbildend sein, sondern lediglich den einmal gebildeten Austenit auch bei tieferen Temperaturen und langem Anlassen beständig machen (23). Ein Ersatz von Nickel durch Mangan wäre unter Bildung eines austenitisch-ferritischen Gefüges zwar aus Gründen der Zunderbeständigkeit möglich, jedoch soll die geringere Beständigkeit des Mangan-Austenits, der sich bei Glühungen zwischen 500 und 850° in chromreichen Ferrit und einen, nun erst beständigen manganreichen Austenit umsetzt (24), die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflussen. Das wichtigste Legierungselement hitzebeständiger Stähle ist Chrom, es ist neben Aluminium (25) und Silizium (26) der Hauptträger der Hitzebeständigkeit und kann bis zu Gehalten von 30 % zulegiert werden. Steigende Chromgehalte engen den Bereich der  $\gamma$ -Phase ein und verschieben den Perlitpunkt zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten. Durch die Verschiebung der Umwandlungspunkte werden Eisen-Chrom-Legierungen von einem bestimmten Chromgehalt ab umwandlungsfrei und liegen dann in der  $\alpha(\delta)$ -Phase vor, d. h., sie sind ferritisch. Solche Stähle verlieren durch ihr starkes Kornwachstum in der Wärme und die Ersetzbarkeit des Chroms durch Silizium und Aluminium stark an Bedeutung. Nickel begünstigt in Verbindung mit Chrom die Bildung austenitischen Gefüges. Nach den von verschiedenen Forschern aufgestellten Zustandsschaubildern (27 und 28) kann bei Raumtemperatur bei niedrigem Nickelgehalt rein ferritisches Gefüge vorliegen. Erst ein höherer Nickelgehalt bedingt die Erhaltung der  $\gamma$ -Phase. Trotz der Anwesenheit von Chrom werden mit steigendem Nickelgehalt die Umwandlungspunkte herabgesetzt und die  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung in niedrigere Temperaturbereiche verschoben. Auf die Zunderbeständigkeit sind geringere Nickelgehalte bei hohen Chromgehalten ohne Einfluß, ergeben aber wesentliche Vorteile in bezug auf Zähigkeit,

Zähigkeitsabfall nach langer Glühung und Versprödung durch Kornwachstum. Stickstoff kann von chromhaltigen Stählen in größeren Mengen aufgenommen werden und löst sich in der  $\gamma$ -Phase in höherem Maße als in der  $\alpha$ -Phase. Er fördert Umwandlungsfähigkeit, Härbarkeit und Unterkühlbarkeit des Austenits auf Raumtemperatur und führt zu austenitischem Gefüge. Der  $\gamma$ -Bereich und die  $\gamma/\alpha$ -Mischungslücke werden bedeutend erweitert. In Chrom-Mangan-Stählen wird die Grenze für das Auftreten der spröden  $\sigma$ -Phase zu höheren Temperaturen verschoben (29), ihr Auftreten selbst aber nur gering beeinflusst (30). Nach neueren Forschungen ermöglicht Stickstoff bei hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen beachtliche Nickeinsparungen. Gefügemäßig können durch 0,25 % N bei austenitischen und ferritisch-austenitischen Stählen je nach Höhe des Chromgehaltes etwa 2,5 bis 6 % Ni ersetzt werden (31). Ein Zusatz von 0,15 bis 0,25 % N kann bei Stählen mit 25 % Cr ohne Einbuße an Hitzebeständigkeit die Grobkörnigkeit des Gusses vermindern und gleichzeitiges Auftreten größerer und kleinerer Kristalle im geschmiedeten Werkstoff aufheben (32). In Vorversuchen wurde festgestellt, daß stickstoffhaltige, hochlegierte Chromstahl-Elektroden hohe Festigkeits- und Verformungswerte ergeben, aber keine ausreichend guten Schweiß-eigenschaften haben. Umhüllungsänderungen brachten keine grundsätzlichen Verbesserungen. Aus herstellungstechnischen Gründen soll der Stickstoffgehalt eines Stahles nicht mehr als 1 % seines Chromgehaltes betragen (33). Es wurde deshalb in den eigenen Versuchen ein Stickstoffgehalt von 0,25 % angestrebt. Außer durch Legieren des Kerndrahtes kann dem Schweißgut Stickstoff aus der Luft dadurch zugeführt werden, daß die Dicke der Umhüllung verringert wird (34).

Veränderungen, die in hitzebeständigen Stählen durch langwährende Hitzebeanspruchungen (Dauer-glühungen) eintreten, sind die folgenden:

Ferritische Stähle zeigen zwischen 400 und 500° mikroskopisch nicht erfassbare Versprödungen, über 900° sind starkes Kornwachstum und geringe Karbidausscheidungen an den Korngrenzen festzustellen. Ferritisch-austenitische Stähle erfahren über 400° einen starken Abfall der Zähigkeit durch Verbindungsbildung (FeCr); das Gefüge zeigt bei Temperaturen über 900° kein Kornwachstum und nur geringe Karbidversprödung, wenn der Austenitgehalt eine gewisse Höhe nicht überschreitet. Austenitische Stähle erleiden im Temperaturgebiet von 600 bis 900° Karbidausscheidungen; sie zeigen bei 800° den stärksten Zähigkeitsabfall. In einer Reihe von Arbeiten ist versucht worden, durch Aufstellung von Zustandschaubildern Klarheit in die Vorgänge der Phasenverteilung bei verschiedenen Temperaturen zu bringen (29), (30), (35 und 36).

Zur Feststellung der mechanisch-technologischen und physikalischen Eigenschaften der Kerndrähte, Elektroden und Schweißungen wurden nachstehende Prüfverfahren verwendet:

- a) Beurteilung der Schweiß-eigenschaften durch Prüfung von Verschweißbarkeit, Schlackenbil-

dung, Spritzverlust, Abschmelzzeit und Einbrand.

- b) Brinell-Härtebestimmungen nach DIN 1605 am Schweißgut sowie Vickers-Härtebestimmungen nach DIN-Vornorm 50103 durch die neutrale Zone und senkrecht zur Schweißnaht an 10 mm dicken, ungeglühten und geglühten Verbindungen.
- c) Zugversuche an den Kerndrähten und reinen Schweißgutproben sowie Prüfung der Schweißverbindungen nach DIN-Vornorm DVM-Prüfverfahren A 120 an 6 und 10 mm dicken Proben bei abgearbeiteter Schweißraupe.
- d) Kehlnahtproben zur Beurteilung der Kehlnaht-höhen, der Lage, Form und des Bruchgefüges der Schweißraupen.
- e) Prüfung der Rißempfindlichkeit der Elektroden nach Bild 1: Zwei 25 mm dicke und 100 mm lange Rundstäbe aus Grundwerkstoff werden durch drei Längsnähte verschweißt. Die zweite Naht ist die eigentliche Prüfnah, denn in ihr wirken die Schweiß- und Wärmespannungen aller drei Nähte auf dem im Querschnitt schwächsten Teil. Feinste Längs- und Querrisse sind feststellbar, Querschleife ermöglichen die Beurteilung der Tiefen und des Einbrandes.

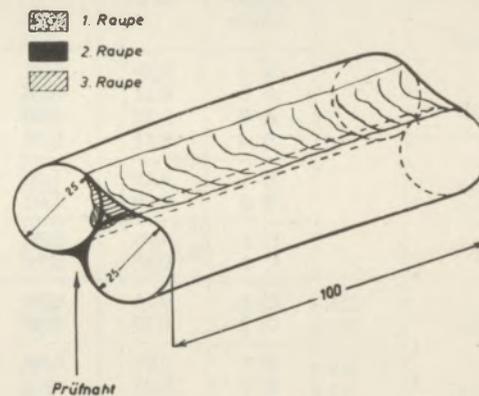


Bild 1: Rißempfindlichkeitsprobe

- f) Biegeversuche (Faltversuche) nach DIN 1913 und DIN-Vornorm VDM-Prüfverfahren A 121, an geglühten bzw. ungeglühten Verbindungen, mit abgearbeiteten Schweißraupen zur Feststellung der Biegewinkel bzw. auch der Biegedehnungen.
- g) Kerbschlagversuche an Proben von Schweißgut und Verbindungen nach DIN-Vornorm DVM-Prüfverfahren A 122, Schweißverbindungen auch nach Dauer-glühungen.
- h) Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Kerndrähte.

Zur Feststellung der chemischen Eigenschaften der Versuchsschmelzungen, der Kerndrähte, Elektroden und Schweißungen wurden durchgeführt:

- a) Stahlanalysen an den Rohblöcken, den Kerndrähten und an dem niedergeschmolzenen Schweißgut auf Kohlenstoff, Silizium, Mangan,

Chrom, Nickel, Titan und Stickstoff nach den vom Chemikerausschuß des Vereines Deutscher Eisenhüttenleute festgelegten Verfahren.

- b) Zu- und Abbrandbestimmungen nach den Drahtanalysen, den Analysen des Schweißgutes und der Umhüllung.
- c) Prüfung der Zunderbeständigkeit der Schweißen durch gewichtsmäßige Festlegung des Verlustes durch Oxydation bei längerer Einwirkung verschieden hoher Temperaturen.

An Gefüge- und Röntgenuntersuchungen wurden angewandt:

- a) Makroskopische Ätzungen an Scheiben der gegossenen Blöcke und Bestimmung des Einbrandes der Elektroden an Schlifflinien der Ribempfindlichkeitsproben.
- b) Sekundärätzungen an ungeglühten und dauergeglühten Verbindungen.
- c) Röntgen-Prüfung nach DIN 1914 an wurzelseitig nachgeschweißten V-Nähten aus 6 mm dicken Blechen.

ein höherer Kohlenstoffgehalt (entsprechend dem des Grundwerkstoffes) mitgeprüft. Die Mangangehalte lagen bei der Gruppe A, die den Einfluß verschiedener Nickelgehalte klären sollte, zwischen 0,5 und 0,8 %, der Siliziumgehalt nicht über ein Prozent. Schmelzung A2 diente, da handelsübliche Elektroden eine ähnliche Zusammensetzung haben, als Vergleichselektrode. Gruppe B sollte die Austauschmöglichkeit von Nickel durch Mangan klären, Reihe C den Einfluß verschiedener Nickelgehalte bei Anwesenheit von etwa 5 % Mn. In den Gruppen D bis G wurde der Einfluß von Stickstoff auf nickelfreie Schmelzungen mit niedrigen und höheren Mangangehalten sowie auf nickelhaltige Schmelzungen geprüft.

Für die im basischen Hochfrequenzofen hergestellten Versuchsgüsse wurden als Einsatzstoffe Weichisen, Ferro-Silizium mit 0,1 % C und etwa 93 % Si, Ferro-Mangan mit 1 % C und 87 % Mn, Mangan-Metall, Ferro-Chrom mit 0,1 % C und 66 % Cr, Mond-Nickel und stickstoffhaltiges Ferro-Chrom mit 0,22 % C, 67 % Cr und 1,02 % N ver-

Tafel 2. Chemische Zusammensetzung der Schmelzen zur Herstellung der Kerndrähte

| Für Elektrode | % C  | % Si | % Mn | % Cr | % Ni | % N   |
|---------------|------|------|------|------|------|-------|
| A 1           | 0,21 | 0,75 | 0,75 | 23,7 | 3,05 |       |
| A 2           | 0,11 | 0,78 | 0,61 | 24,4 | 3,15 |       |
| A 3           | 0,10 | 0,80 | 0,57 | 24,8 | 5,20 |       |
| A 4           | 0,11 | 0,86 | 0,51 | 24,2 | 7,00 |       |
| B 1           | 0,10 | 1,05 | 5,60 | 24,6 |      |       |
| B 2           | 0,09 | 1,00 | 7,15 | 24,3 |      |       |
| C 1           | 0,06 | 0,85 | 5,64 | 23,2 | 1,10 |       |
| C 2           | 0,07 | 0,78 | 5,00 | 22,7 | 3,39 |       |
| D 1           | 0,11 | 0,72 | 0,55 | 24,8 |      | 0,120 |
| D 2           | 0,10 | 0,85 | 0,69 | 23,9 |      | 0,240 |
| E 1           | 0,07 | 0,89 | 0,75 | 23,9 | 1,05 | 0,246 |
| E 2           | 0,07 | 0,65 | 0,78 | 23,4 | 3,05 | 0,246 |
| E 3           | 0,08 | 0,50 | 0,77 | 22,8 | 4,90 | 0,237 |
| F 1           | 0,07 | 0,68 | 3,25 | 23,3 |      | 0,268 |
| F 2           | 0,07 | 0,62 | 5,05 | 23,2 |      | 0,268 |
| G 1           | 0,07 | 0,70 | 3,75 | 24,0 | 1,00 | 0,268 |
| G 2           | 0,07 | 0,72 | 5,60 | 22,5 | 1,02 | 0,265 |
| G 3           | 0,08 | 0,61 | 3,85 | 24,0 | 2,44 | 0,259 |
| G 4           | 0,08 | 0,93 | 5,26 | 23,0 | 2,05 | 0,260 |

### Versuchsdurchführung

Als Grundwerkstoff wurde ein hitzebeständiger, ferritisch-austenitischer Stahl mit 0,23 % C, 0,79 % Si, 0,65 % Mn, 23,5 % Cr und 2,98 % Ni gewählt, der in 6, 8, 10 und 12 mm dicken Blechen vorlag und geglüht folgende mechanische Werte aufwies: Streckgrenze 72,4 kg/mm<sup>2</sup>, Zugfestigkeit 93,5 kg/mm<sup>2</sup>, Dehnung 20,8 % (auf 25 mm Meßlänge), Biege- winkel 180°. Kerbschlagzähigkeit 10 mkg/cm<sup>2</sup>.

Tafel 2 enthält die hergestellten Versuchsschmelzungen. Es wurden Kerndrähte mit höchstens 0,1 % C und 23 bis 24 % Cr angestrebt. Nur für A1 wurde

wendet. Desoxydiert wurde mit Kalzium-Silizium. Sämtliche Rohblöcke von 120 mm Durchmesser wurden abgedreht und dann bei Temperaturen von 1080 bis 850° auf Knüppel von 46 mm vierkant ausgeschmiedet; die Legierungen der Gruppen A, C, E und G ließen sich sehr gut, die der Gruppen B und F gut verformen, die der D-Gruppe zeigten auffallend hohe Zunderbildung. Je ein Stück von 1000 mm Länge wurde bei 1150° (Endverformungstemperatur 900 bis 850°) in 18 Stichen auf 6 mm Durchmesser gewalzt, wobei keine Schwierigkeiten auftraten. Nach wiederholter Weichglühung der Drahttringe zwischen 800 und 1030° und Abkühlung in Luft oder Wasser

wurden diese in fünf Zügen auf 4 mm Durchmesser weichblank gezogen, gerichtet, auf 400 mm Länge geschnitten, entfettet und umhüllt.

Die auf die Stäbe aufgebrachte Umhüllung bestand aus 49 Gewichtsteilen Flußpat, 38 Teilen Kalkspat, 6,5 Teilen Titanerz (Rutil) und 6,5 Teilen Mangan affiné. Auf 100 g trockene Masse wurden 27,5 ccm Natronwasserglas von 38—40° Bé zugesetzt und mit Wasser bis zur Tauchfähigkeit verdünnt. Die dickflüssige Masse wurde durch zweimaliges Tauchen auf eine Gesamtdicke von 5,4 bis 5,6 mm im trockenen Zustande gebracht. Getrocknet wurde nach der ersten Tauchung bei 80°, nach der zweiten nach vorher-

gegangener Lufttrocknung bei 120°. Die Elektroden wurden auf Oberflächenaussehen, Gleichmäßigkeit und Verhalten gegen Einflüsse bei längerer Lagerung und während des Abschmelzens vorgeprüft. Sie hatten glatte, einwandfreie Oberflächen, gleichmäßige Umhüllungsstärke und einen mechanisch belastbaren, gegen Raumfeuchtigkeit unempfindlichen Mantel. Beim Verschweißen trat kein Abbröckeln oder Springen der Umhüllung trotz starker Erwärmung der Kerndrähte ein.

Einwandfrei geschweißt werden konnte nur mit Gleichstrom bei Pluspolung mit einer Stromstärke von 130 bis 140 Amp., wobei die Lichtbogenlänge

Tafel 3. Chemische Zusammensetzung der Kerndrähte und der reinen Schweißn

| Von Elektrode |          | % C  | % Si | % Mn | % Cr | % Ni | % N   | % Ti  |
|---------------|----------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| A 1           | Draht    | 0,20 | 0,72 | 0,62 | 23,0 | 2,95 |       |       |
|               | Schweiße | 0,23 | 0,23 | 0,96 | 22,7 | 3,10 |       | 0,031 |
| A 2           | Draht    | 0,14 | 0,79 | 0,61 | 24,0 | 3,10 |       |       |
|               | Schweiße | 0,12 | 0,30 | 0,97 | 23,7 | 3,13 |       | 0,026 |
| A 3           | Draht    | 0,14 | 0,82 | 0,52 | 24,4 | 5,22 |       |       |
|               | Schweiße | 0,12 | 0,30 | 0,98 | 24,0 | 5,20 |       | 0,022 |
| A 4           | Draht    | 0,13 | 0,83 | 0,41 | 24,2 | 7,00 |       |       |
|               | Schweiße | 0,13 | 0,28 | 0,88 | 23,6 | 7,10 |       | 0,024 |
| B 1           | Draht    | 0,15 | 1,15 | 5,62 | 25,0 |      |       |       |
|               | Schweiße | 0,14 | 0,46 | 4,88 | 25,1 |      |       | 0,018 |
| B 2           | Draht    | 0,11 | 1,00 | 7,05 | 24,8 |      |       |       |
|               | Schweiße | 0,12 | 0,28 | 7,00 | 25,1 |      |       | 0,017 |
| C 1           | Draht    | 0,10 | 0,86 | 5,60 | 23,0 | 1,10 |       |       |
|               | Schweiße | 0,08 | 0,20 | 5,00 | 22,2 | 1,10 |       | 0,018 |
| C 2           | Draht    | 0,11 | 0,78 | 5,00 | 22,2 | 3,40 |       |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,18 | 4,00 | 21,5 | 3,80 |       | 0,021 |
| D 1           | Draht    | 0,12 | 0,74 | 0,50 | 24,8 |      | 0,122 |       |
|               | Schweiße | 0,13 | 0,20 | 0,89 | 23,7 |      | 0,150 | 0,019 |
| D 2           | Draht    | 0,12 | 0,87 | 0,62 | 23,5 |      | 0,240 |       |
|               | Schweiße | 0,13 | 0,27 | 0,97 | 23,3 |      | 0,274 | 0,016 |
| E 1           | Draht    | 0,11 | 0,88 | 0,72 | 23,2 | 1,05 | 0,250 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,46 | 0,63 | 22,7 | 1,13 | 0,250 | 0,024 |
| E 2           | Draht    | 0,11 | 0,64 | 0,70 | 22,6 | 3,05 | 0,248 |       |
|               | Schweiße | 0,11 | 0,28 | 0,65 | 20,3 | 3,15 | 0,250 | 0,021 |
| E 3           | Draht    | 0,10 | 0,50 | 0,74 | 22,8 | 4,90 | 0,240 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,21 | 0,65 | 21,2 | 4,95 | 0,246 | 0,025 |
| F 1           | Draht    | 0,12 | 0,66 | 3,18 | 23,0 |      | 0,270 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,24 | 3,05 | 21,7 |      | 0,290 | 0,022 |
| F 2           | Draht    | 0,12 | 0,63 | 5,01 | 23,2 |      | 0,272 |       |
|               | Schweiße | 0,09 | 0,24 | 4,63 | 21,7 |      | 0,270 | 0,017 |
| G 1           | Draht    | 0,10 | 0,68 | 3,62 | 24,0 | 1,00 | 0,268 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,14 | 2,70 | 23,0 | 1,10 | 0,270 | 0,016 |
| G 2           | Draht    | 0,12 | 0,72 | 5,54 | 22,6 | 1,05 | 0,270 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,23 | 4,70 | 22,3 | 1,15 | 0,310 | 0,019 |
| G 3           | Draht    | 0,11 | 0,64 | 3,75 | 23,4 | 2,50 | 0,260 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,23 | 2,80 | 22,6 | 2,48 | 0,260 | 0,020 |
| G 4           | Draht    | 0,11 | 0,95 | 5,06 | 22,6 | 2,06 | 0,260 |       |
|               | Schweiße | 0,10 | 0,35 | 4,50 | 21,5 | 2,10 | 0,290 | 0,018 |

Tafel 4. Spezifischer Widerstand und Festigkeitseigenschaften der Kerndrähte

| Kerndrähte | Spez. Widerstand<br>Ohm. mm <sup>2</sup> /m | Zugfestigkeit<br>kg/mm <sup>2</sup> | Dehnung<br>1—5d<br>% | Ein-<br>schnürung<br>% |
|------------|---|-------------------------------------|----------------------|------------------------|
| A 1        | 0,858                                       | 123,0                               | 17,5                 | 44,0                   |
| A 2        | 0,840                                       | 93,6                                | 25,0                 | 54,0                   |
| A 3        | 0,865                                       | 105,6                               | 17,5                 | 54,0                   |
| A 4        | 0,843                                       | 100,8                               | 18,0                 | 51,0                   |
| B 1        | 0,897                                       | 76,0                                | 25,0                 | 44,0                   |
| B 2        | 0,791                                       | 75,3                                | 20,0                 | 46,0                   |
| C 1        | 0,760                                       | 76,8                                | 18,0                 | 47,0                   |
| C 2        | 0,778                                       | 80,0                                | 25,0                 | 61,0                   |
| D 1        | 0,686                                       | 69,6                                | 27,0                 | 63,0                   |
| D 2        | 0,724                                       | 78,4                                | 25,0                 | 61,0                   |
| E 1        | 0,692                                       | 101,4                               | 25,0                 | 53,0                   |
| E 2        | 0,742                                       | 104,0                               | 30,0                 | 51,0                   |
| E 3        | 0,791                                       | 100,8                               | 25,0                 | 57,0                   |
| F 1        | 0,652                                       | 100,8                               | 25,0                 | 51,0                   |
| F 2        | 0,658                                       | 97,6                                | 25,0                 | 56,0                   |
| G 1        | 0,711                                       | 104,0                               | 30,0                 | 62,0                   |
| G 2        | 0,730                                       | 99,2                                | 25,5                 | 58,0                   |
| G 3        | 0,722                                       | 102,4                               | 25,0                 | 56,0                   |
| G 4        | 0,748                                       | 99,2                                | 27,0                 | 53,0                   |

mit 4 mm (= Kerndrahtdurchmesser) möglichst gleichgehalten wurde. Zur Prüfung der Schweiß Eigenschaften wurden Auftragsraupen gelegt. Die Rißempfindlichkeit wurde nach Bild 1 geprüft, die Kehlnahtschweißungen an senkrecht aufeinanderstehenden 8 mm dicken Blechen vorgenommen. Für die Her-

senkrecht zur Walzrichtung der Bleche verlief. Aus diesen Schweißungen wurden die Proben für die Zug-, Biege- und Kerbschlagversuche sowie die Proben für die Härteprüfung nach Vickers entnommen. Das Zunderverhalten des Schweißgutes wurde an allseitig geschliffenen Proben von 10x10x20 mm Größe durch 50stündige Glühung unter Luftzutritt bei 900, 1000 und 1100° geprüft.

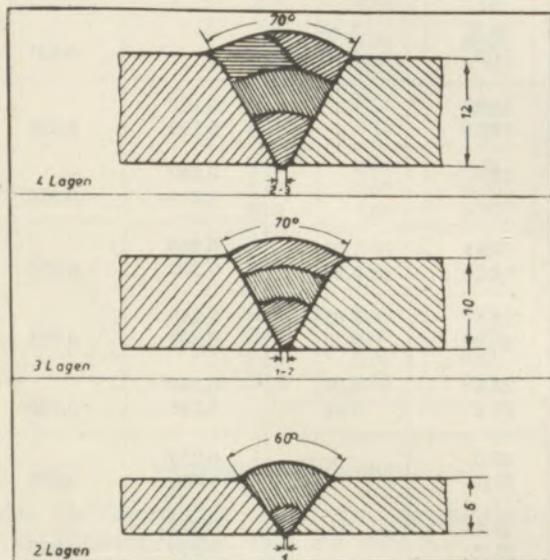


Bild 2: Formen der Schweißverbindungen (V-Stoß)

stellung der Schweißgutproben wurden mehrere Raupen neben- und übereinander aufgetragen. Zur Erprobung der Elektroden in der Verbindung wurden Bleche von 6, 10 und 12 mm verwendet. Bild 2 zeigt die Ausbildung der hergestellten V-Naht-Stumpfverbindungen, bei denen die Schweißnaht jeweils

### Versuchsergebnisse

In Tafel 3 und 4 sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der Kerndrähte und des Schweißgutes, der Zugversuche und der Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Kerndrähte zusammengestellt. Die Drahtanalysen zeigen gegenüber denen der Rohblöcke nur geringe Abweichungen. Die Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand bestätigen die bekannte Steigerung bei Erhöhung von Legierungszusätzen. Die Zugfestigkeiten schwanken trotz gleichen Grades der Kaltverformung stark.

Tafel 5 enthält die Ergebnisse der Prüfung der Schweiß Eigenschaften. Das Verhalten beim Zünden und Abschmelzen ließ in der A-Gruppe mit steigendem Nickelgehalt eine deutliche Verbesserung erkennen, die bei steigendem Mangangehalt bei der B-Gruppe noch übertroffen wurde. Mit Ausnahme der stickstoffhaltigen D-Gruppe, die ein auffallend unruhiges und schnelles Abschmelzen zeigte, ergab sich bei den übrigen Gruppen ein normales Verhalten. Der Lichtbogen wurde mit steigendem Mangangehalt weicher, während Stickstoff eine unruhige Härte ergab. Das mit Schlacke abgedeckte Schmelzbad war bei höheren Mangangehalten besonders klar und trübte sich bei steigendem Stickstoffzusatz und abnehmenden Nickel-Mangangehalten. Die Raupen-

Tafel 5. Schweißigenschaften der Versuchselektroden

| Elektrode | Verschweißbarkeit                        |                                     |   | Schlackenbildung                             |  |   | Spritzverlust<br>g/E | Abschmelzzeit<br>Min/E |
|-----------|--|-------------------------------------|---|--|--|---|----------------------|------------------------|
|           | Zünden<br>und<br>Abschmelzen             | Lichtbogen<br>und<br>Schmelzbad     | Raupenbildung<br>und<br>Mehrlagen                   | Verhalten<br>im<br>Schmelzfluß               | Bild<br>und<br>Färbung                         | Lösen<br>nach<br>Erkalten               |                      |                        |
| A 1       | sehr gut<br>und gleichmäßig              | stabil<br>auffallend<br>dünnflüssig | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | dünnflüssig,<br>rinnt leicht vor             | graugrün, fest,<br>spröde und<br>matt          | vorzüglich,<br>springt in<br>Stücken ab | 2,092                | 1,62                   |
| A 2       | gut und<br>gleichmäßig                   | stabil<br>und<br>klar               | gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei      | gute Trennung<br>von Bad und<br>Schlacke     | mattgrün,<br>gleichmäßig<br>ohne Spritzer      | sehr gut,<br>Reste am<br>Rand           | 1,844                | 1,75                   |
| A 3       | sehr gut<br>und gleichmäßig              | stabil,<br>hell und<br>klar         | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | dünnflüssig,<br>geht gleichmäßig<br>zurück   | grünlich,<br>glänzend ohne<br>Spritzer         | gut, aber<br>haftet<br>teilweise        | 1,623                | 1,65                   |
| A 4       | vorzüglich,<br>weich und<br>anschmiegend | stabil,<br>hell und<br>sehr klar    | besonders gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei    | gute Trennung,<br>geht gleichmäßig<br>zurück | hellgrün,<br>glänzend ohne<br>Spritzer         | gut, haftet<br>aber etwas<br>stärker    | 1,557                | 1,55                   |
| B 1       | sehr gut,<br>weich und<br>milde          | sehr weich,<br>klar und<br>hell     | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | gute Trennung<br>von Bad und<br>Schlacke     | braun, glänzend<br>ohne<br>Spritzer            | sehr gut,<br>in großen<br>Stücken       | 1,577                | 1,53                   |
| B 2       | vorzüglich,<br>sehr milde<br>und weich   | auffallend<br>weich und<br>klar     | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | sehr gute<br>Trennung vom<br>Metallbad       | grünlich,<br>keinerlei<br>Spritzer             | sehr gut,<br>da spröde<br>und hart      | 2,480                | 1,68                   |
| C 1       | sehr gut,<br>weich und<br>gleichmäßig    | stabil,<br>weich und<br>klar        | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | gute Trennung<br>bei normalem<br>Verhalten   | braun, viele<br>Spritzer und<br>erdig          | gut, deckt<br>die Raupe<br>nicht ganz   | 2,052                | 1,81                   |
| C 2       | sehr gut,<br>weich und<br>gleichmäßig    | stabil,<br>weich und<br>klar        | sehr gut und gleichmäßig<br>geädert,<br>einwandfrei | Trennung<br>nicht ganz<br>einwandfrei        | braungrau,<br>feine Spritzer<br>und sehr erdig | sehr gut,<br>deckt nicht<br>vollständig | 2,361                | 1,87                   |

|     |                                 |                             |   |                                       |  |                                  |       |      |
|-----|---------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------------|--|----------------------------------|-------|------|
| D 1 | gut, sehr ungleich und sprühend | sehr unruhig, trübe         | gut, neigt zur Porenbildung bei Mehr-lagenschweißung    | rinnt vor, geht schwer zurück         | grünlich, viele feine Spritzer         | schlecht, netzartige Rückstände  | 3,141 | 1,96 |
| D 2 | gut, sehr rasch und sprühend    | besonders unruhig, trübmatt | gut, nach mehreren Lagen porös und schwer verschweißbar | rinnt leicht vor, geht schwer zurück  | grünlichbraun, viele feinste Spritzer  | besonders schlecht, haftet       | 3,558 | 2,16 |
| E 1 | gut und gleichmäßig             | stabil, matt und trüb       | grobädrig und unregelmäßig, einwandfrei                 | keine Trennung von Bad und Schlacke   | braungrün, mit feinsten Spritzern      | gut, springt teilweise selbst ab | 2,573 | 1,66 |
| E 2 | gut und gleichmäßig             | stabil, leicht trübe        | grobädrig und gleichmäßig, einwandfrei                  | geringe Trennung von Bad und Schlacke | grünlich, mit feinsten Spritzern       | sehr gut, teilweise selbst ab    | 2,235 | 1,65 |
| E 3 | sehr gut, gleichmäßig           | stabil, leicht matt         | grobädrig und sehr gleichmäßig, schwach porig           | gute Trennung von Bad und Schlacke    | grünlich-schillernd, feine Spritzer    | sehr gut, in Stücken selbst ab   | 1,804 | 1,63 |
| F 1 | sehr gut, mild und gleichmäßig  | stabil, und weich, klar     | sehr gut und gleichmäßig, einwandfrei                   | klar, sich gleichmäßig ausbildend     | dunkelbraun, mit vielen Spritzern      | sehr gut, deckt sehr schön       | 2,903 | 1,77 |
| F 2 | sehr gut, mild und gleichmäßig  | stabil, weich, klar         | sehr gut und gleichmäßig, einwandfrei                   | klar, sich gleichmäßig ausbildend     | braun, mit feinen Spritzern            | sehr gut, deckt vorzüglich       | 2,880 | 1,80 |
| G 1 | sehr gut, gleichmäßig           | stabil, leicht trübe        | sehr gut und grob geädert, einwandfrei                  | gute Trennung von Bad und Schlacke    | dunkelgrau-braun, fast ohne Spritzer   | gut, haftet auf der Raupe        | 1,972 | 1,65 |
| G 2 | sehr gut, mild und gleichmäßig  | stabil, weich, klar         | sehr gut und schwach geädert, einwandfrei               | gut bei normaler Trennung             | mattbraun, erdig, weich, ohne Spritzer | gut, haftet nur ganz wenig       | 1,571 | 1,77 |
| G 3 | sehr gut, gleichmäßig           | stabil, leicht, matt        | sehr gut und schwach geädert, einwandfrei               | sehr gute Trennung vom matten Bad     | mattbraun, erdig, weich, ohne Spritzer | hart und sehr gut abgehend       | 2,390 | 1,64 |
| G 4 | sehr gut, mild und gleichmäßig  | stabil und weich, hellklar  | sehr gut und weit geädert, einwandfrei                  | gute Trennung vom hellklaren Bad      | dunkelbraun-schillernd, ohne Spritzer  | sehr gut und leicht entfernbar   | 1,856 | 1,50 |

ausbildungen zeigten nur eine schwache Äderung und waren nicht so gleichmäßig wie bei den unlegierten Mantelelektroden. Bei Mehrlagenschweißung erwiesen sich alle Elektroden, mit Ausnahme der Gruppe D, als porenunanfällig, nur die Elektrode E3 zeigte vereinzelt Poren. Das Verhalten der Schlacke wurde bei nickelhaltigen Elektroden durch Stickstoff nachteilig beeinflusst, durch höhere Mangangehalte aber wieder verbessert. Auch beim Abgehen der Umhüllungsschlacke von der Schweißbraupe wurde die ungünstige Wirkung von Stickstoff durch steigende Manganzusätze wettgemacht. Steigende Nickelgehalte machten die Schlacke dichter und fester haftend. Die Spritzverluste sanken in der A-Gruppe mit steigendem Nickelgehalt und erreichten bei den stickstoffhaltigen D-Elektroden einen Höchstwert, sie lagen im Rahmen der von üblichen Mantelelektroden. Während bei den nickellegierten Kerndrähten die Spritzer in gut entfernbaren, kugelförmiger Form auf-

Gesetzmäßigkeit. Silizium brannte stark ab. Der Mangangehalt stieg bei geringen Ausgangsgehalten in der A- und D-Gruppe durch Zubrand aus dem Ferro-Mangan der Umhüllung, während bei höherem Mangan ein Verlust durch Abbrand und Verschlackung eintrat. Chrom lag trotz seiner hohen Affinität zu Sauerstoff nur wenig unter und Nickel unwesentlich über dem Gehalt des Kerndrahtes. Ein merklicher Zugang an Stickstoff war nur bei der Gruppe D festzustellen.

Die Reißempfindlichkeitsproben ergaben bei Elektrode B1 Risse von 55 % der Gesamtnahtlänge und bei B2 durchgehende Risse. Bei den Elektroden C2, D2 und E3 traten Anrisse im Endkrater auf; alle übrigen waren rissfrei. An den geätzten Querschliffen wurde festgestellt, daß die Elektroden der A-Gruppe bei gutem Einbrand ein vollkommen dichtes Schweißgut hatten. In der C-Gruppe waren die Schweißnähte ebenfalls dicht und zeigten guten Ein-

Tafel 6. Zu- und Abbrand der Versuchselektroden im Metall-Lichtbogen

| Elektrode | % C | % Si | % Mn | % Cr | % Ni | % N |
|-----------|-----|------|------|------|------|-----|
| A 1       | 115 | 32   | 155  | 99   | 105  |     |
| A 2       | 86  | 38   | 159  | 99   | 100  |     |
| A 3       | 86  | 37   | 188  | 98   | 100  |     |
| A 4       | 100 | 34   | 215  | 98   | 107  |     |
| B 1       | 93  | 40   | 87   | 100  |      |     |
| B 2       | 109 | 28   | 93   | 101  |      |     |
| C 1       | 80  | 23   | 89   | 96   | 100  |     |
| C 2       | 91  | 23   | 80   | 97   | 112  |     |
| D 1       | 108 | 27   | 178  | 96   |      | 123 |
| D 2       | 108 | 31   | 156  | 99   |      | 111 |
| E 1       | 91  | 52   | 88   | 98   | 108  | 100 |
| E 2       | 100 | 59   | 93   | 90   | 103  | 101 |
| E 3       | 100 | 42   | 88   | 93   | 102  | 103 |
| F 1       | 83  | 36   | 96   | 94   |      | 107 |
| F 2       | 75  | 38   | 93   | 94   |      | 100 |
| G 1       | 100 | 21   | 75   | 96   | 110  | 100 |
| G 2       | 83  | 32   | 87   | 99   | 110  | 115 |
| G 3       | 91  | 36   | 75   | 97   | 99   | 100 |
| G 4       | 91  | 37   | 91   | 95   | 102  | 112 |

traten, ergaben manganlegierte ein dichtes, breitgezogenes und festhaftendes Sprühfeld. Stickstoff wirkte sich ebenfalls in verstärktem Sprühen aus und überdeckte den günstigen Einfluß der anderen Legierungselemente. Die Abschmelzgeschwindigkeiten lagen gegenüber unlegierten Elektroden wegen des niedrigeren Schmelzpunktes der hochlegierten Drähte durchwegs höher. Ein steigender Nickelgehalt wirkte sich günstig aus, jedoch kann dieses Ergebnis auch trotz der gegenteiligen Wirkung von Stickstoff bei Anwesenheit von Mangan erreicht werden.

Der Zu- und Abbrand in der Schweißung in Prozent von den Gehalten im Kerndraht ist in Tafel 6 zusammengestellt. Beim Kohlenstoffgehalt ergab sich keine

brand, während in der D-Gruppe der Einbrand gering und eine Neigung zu Porenbildung erkenntlich war. Alle Elektroden der Gruppen E, F und G zeigten vorzüglichen Einbrand und sehr gute Dichte.

Tafel 7 enthält eine Zusammenstellung über die Kehlnahtschweißungen. Hier fallen die besonders gute Lage und das vorzügliche Raupenaussehen der manganhaltigen Elektroden der Gruppe B und F auf, während Stickstoff ein glattes, ungeädertes Raupenbild lieferte. Längsfaserung im Bruch der Kehlnähte, die auf eine hohe Dehnung des Schweißgutes hindeutet, trat bei den Elektroden A4, E3, G1 und G2 besonders ausgeprägt auf, während die Elektroden A2, B1, C1, D1 und D2 Quersfaserung ergaben. Die

Elektroden B1, B2, C1 und D1 waren wegen grobkörnigen Bruches, trotz guter Lage, Aussehen und Verschweißbarkeit für die praktische Verwendung ungeeignet.

In Tafel 8 sind die mechanischen Werte, das Bruchaussehen und die Brinellhärte der Schweißungen zusam-

E2, F1 und F2; die Elektroden A3, A4, C2, E3, G1 bis G4 zeigten Überlegenheit. A1, B1, B2, D1, D2 und E1 waren dagegen mangelhaft.

In der Kerbschlagzähigkeit (Tafel 9) erreichte nur das Schweißgut der Elektroden A3, A4, C2, E3, G3 und G4 die Werte von A2.

Tafel 7. Kehlnahtproben

| Elektrode | Lage und Aussehen der Kehlnaht                | Bruchaussehen der Kehlnaht-Schweiße               | Nahthöhe „a“ in mm |
|-----------|---|---|--------------------|
| A 1       | Sehr gut, bei gleichmäßiger Ausbildung        | Feinstkristallin, undeutlich längsgestreift       | 6,0                |
| A 2       | Gut, flach, bei gleichmäßiger Ausbildung      | Feinkristallin, mit ausgesprochener Querfaserung  | 5,2                |
| A 3       | Gleichmäßig und volle Dreiecksnaht            | Samtgrau, mit angezeigter Längsfaserung           | 5,6                |
| A 4       | Sehr gleichmäßig, flach und angeschmiegt      | Mattsamtgrau, mit ausgeprägter Längsfaserung      | 4,8                |
| B 1       | Sehr gut, gleichmäßige und volle Dreiecksnaht | Ziemlich grobe Kristalle mit einzelnen Warmrissen | 5,8                |
| B 2       | Vorzüglich, besonders gleichmäßig und flach   | Grobkristalline Körner mit zahlreichen Warmrissen | 4,8                |
| C 1       | Sehr gut, voll und gleichmäßig                | Kristallin mit deutlicher Querfaserung            | 4,8                |
| C 2       | Sehr gut, flacher und feinadriger             | Samtgrau, mit klarer Längsfaserung                | 4,5                |
| D 1       | Gut, gleichmäßig mit schwacher Aderung        | Grobkristallin mit deutlicher Querfaserung        | 4,4                |
| D 2       | Sehr gut, gleichmäßig, ohne jede Aderung      | Kristallin, mit erkennbarer Querfaserung          | 4,4                |
| E 1       | Gut, gleichmäßig, nicht geädert               | Feinstkristallin, deutlich längsgestreift         | 3,8                |
| E 2       | Gut, gleichmäßig fast nicht geädert           | Feinkristallin, mit angezeigter Längsfaserung     | 4,0                |
| E 3       | Gut, gleichmäßig, leicht geädert              | Samtgrau, mit ausgeprägter Längsfaserung          | 3,8                |
| F 1       | Sehr gut, gleichmäßig und voll, geädert       | Feinkristallin, mit angezeigter Längsfaserung     | 4,8                |
| F 2       | Vorzüglich, flach, stärker geädert            | Feinkristallin, mit angezeigter Längsfaserung     | 4,2                |
| G 1       | Gut, voll, gleichmäßig und geädert            | Samtgrau, mit ausgeprägter Längsfaserung          | 4,6                |
| G 2       | Gut, sehr gleichmäßig mit Aderung             | Samtgrau, mit ausgeprägter Längsfaserung          | 4,4                |
| G 3       | Sehr gut, gleichmäßig, mit feiner Aderung     | Samtgrau, mit angezeigter Längsfaserung           | 4,6                |
| G 4       | Sehr gut, mit schöner, deutlicher Aderung     | Samtgrau, mit angezeigter Längsfaserung           | 4,0                |

mengestellt. In Streckgrenze, Zugfestigkeit und Dehnung ergab sich gegenüber der Vergleichselektrode fast volle Gleichwertigkeit bei den Elektroden C1,

Über das Zunderverhalten gibt Tafel 10 Aufschluß. Das Schweißgut der B- und D-Gruppe wurde nicht mitgeprüft. Die hervorragende Zunderbeständigkeit

des Grundwerkstoffes wurde von keinem Schweißgut erreicht. Die Elektroden der C-, E- und G-Gruppe lagen jedoch gemessen an der Vergleichselektrode A2 günstig.

Bei der Untersuchung der Schweißverbindungen wurde beim Zugversuch auch die an der Schweißnaht eingezogene Probenform verwendet. Für die durchgehende Form sind die Prüfwerte in Tafel 11 und 12, für die eingezogene in Tafel 13 wieder-

gegeben. Die durchwegs höhere Festigkeit bei den dünneren Blechen ist auf den höheren Anteil an aufgeschmolzenem, höhergeköhltem Grundwerkstoff zurückzuführen. Die Streckgrenze lag fast in allen Fällen bei gleichen Festigkeiten in der Verbindung höher als im Grundwerkstoff. Vollkommen unzureichende Werte ergaben die Elektroden der B-Gruppe. Bei der Zugfestigkeit genügten die Elektroden der

Tafel 8. Festigkeitswerte der reinen Schweißgutproben

| Elektrode | Streckgrenze<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Zugfestigkeit<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Dehnung<br>% |        | Einschnürung<br>% |        | Bruchaussehen                          | Härtezahl<br>H <sub>n</sub> |
|-----------|------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|--------------|--------|-------------------|--------|--|-----------------------------|
|           |                                    | Mittel |                                     | Mittel |              | Mittel |                   | Mittel |  |                             |
| A 1       | 46,5<br>52,2                       | 48,9   | 81,5<br>80,3                        | 80,9   | 5,8<br>6,0   | 5,9    | 6,0<br>8,0        | 7,0    | feinstkristallin,<br>dicht, strahlig   | 263                         |
| A 2       | 49,6<br>51,3                       | 50,5   | 70,0<br>74,4                        | 72,2   | 17,2<br>14,6 | 15,9   | 20,0<br>16,0      | 18,0   | feinkristallin,<br>vollkommen dicht    | 229                         |
| A 3       | 52,2<br>50,4                       | 51,3   | 73,0<br>73,6                        | 73,3   | 25,0<br>26,7 | 25,9   | 26,0<br>30,0      | 28,0   | grauer Samtbruch,<br>feinstkristallin  | 229                         |
| A 4       | 48,4<br>45,9                       | 47,2   | 73,3<br>71,4                        | 72,3   | 30,6<br>24,2 | 27,4   | 26,0<br>23,0      | 24,5   | mausgrauer, matter<br>Samtbruch, dicht | 217                         |
| B 1       |                                    |        | 36,9<br>52,2                        | 44,6   |              |        |                   |        | grobkristallin,<br>Warmrißstellen      | 207                         |
| B 2       |                                    |        |                                     |        |              |        |                   |        | grobkristallin,<br>vollkommen dicht    | 183                         |
| C 1       | 45,6<br>44,6                       | 45,1   | 68,0<br>64,2                        | 66,1   | 15,8<br>19,4 | 17,6   | 19,0<br>16,0      | 17,5   | kristallin, voll-<br>kommen dicht      | 207                         |
| C 2       | 52,2<br>51,0                       | 51,6   | 67,5<br>70,8                        | 69,2   | 26,6<br>23,2 | 24,9   | 36,0<br>32,0      | 34,0   | feinkristallin,<br>vollkommen dicht    | 217                         |
| D 1       |                                    |        | 41,4<br>43,8                        | 42,6   |              |        |                   |        | grobkristallin,<br>dicht               | 207                         |
| D 2       | 45,0<br>49,2                       | 47,1   | 52,2<br>63,6                        | 57,9   | 1,6<br>2,8   | 2,2    | 3,0<br>4,0        | 3,5    | kristallin, Ansatz<br>zu Porenbildung  | 207                         |
| E 1       | 58,0<br>56,6                       | 57,3   | 71,2<br>70,2                        | 70,7   | 9,0<br>9,8   | 9,4    | 10,0<br>10,0      | 10,0   | feinkristallin,<br>vollkommen dicht    | 217                         |
| E 2       | 52,4<br>54,2                       | 53,3   | 73,7<br>72,6                        | 73,2   | 15,2<br>11,0 | 13,1   | 23,0<br>22,0      | 22,5   | grauer Samtbruch,<br>feine Kristalle   | 229                         |
| E 3       | 52,8<br>54,2                       | 53,5   | 76,9<br>79,1                        | 78,0   | 27,7<br>23,1 | 25,4   | 29,0<br>31,0      | 30,0   | mausgrauer, matter<br>Samtbruch, dicht | 217                         |
| F 1       | 51,2<br>50,8                       | 51,0   | 75,0<br>74,0                        | 73,0   | 13,5<br>16,5 | 15,0   | 11,0<br>17,0      | 14,0   | kristallin, voll-<br>kommen dicht      | 217                         |
| F 2       | 53,9<br>57,7                       | 55,8   | 71,8<br>78,0                        | 74,9   | 17,0<br>16,2 | 16,6   | 16,0<br>14,0      | 15,0   | kristallin, voll-<br>kommen dicht      | 217                         |
| G 1       | 55,0<br>55,8                       | 55,4   | 73,6<br>71,0                        | 72,3   | 24,2<br>27,0 | 25,6   | 35,0<br>31,0      | 33,0   | grauer Samtbruch,<br>feinste Kristalle | 229                         |
| G 2       | 57,2<br>53,6                       | 54,4   | 75,0<br>75,4                        | 75,2   | 18,4<br>24,0 | 21,2   | 24,0<br>28,0      | 26,0   | grauer Samtbruch,<br>feinste Kristalle | 241                         |
| G 3       | 56,0<br>55,8                       | 55,9   | 74,5<br>75,4                        | 75,0   | 25,0<br>23,6 | 24,3   | 30,0<br>28,0      | 29,0   | grauer Samtbruch,<br>feine Kristalle   | 241                         |
| G 4       | 58,2<br>56,1                       | 57,2   | 77,0<br>74,0                        | 76,0   | 23,2<br>24,4 | 23,8   | 19,0<br>20,0      | 19,5   | grauer Samtbruch,<br>feine Kristalle   | 229                         |

Tafel 9. Kerbschlagzähigkeit und Brinellhärten des reinen Schweißgutes

| Elektrode | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        | Brinell-Härtezahl |            | Form und Aussehen<br>der Bruchflächen |                                    |
|-----------|--|--------|-------------------|------------|---------------------------------------|------------------------------------|
|           |  | Mittel | 5/750/30          | Mittel     |                                       |                                    |
| A 1       | 0,9<br>1,3                                 | 1,1    | 263<br>263        | 263<br>298 | 272                                   | Trennungsbruch,<br>feinkristallin  |
| A 2       | 3,6<br>3,0                                 | 3,3    | 226<br>222        | 226<br>211 | 221                                   | Trennungsbruch,<br>feinkristallin  |
| A 3       | 5,4<br>4,0                                 | 4,7    | 217<br>217        | 229<br>213 | 219                                   | Verformungsbruch,<br>samtgrau      |
| A 4       | 6,4<br>5,9                                 | 6,2    | 209<br>207        | 209<br>211 | 209                                   | Verformungsbruch,<br>mattgrau      |
| B 1       | 0,6<br>0,6                                 | 0,6    | 195<br>191        | 211<br>211 | 202                                   | Trennungsbruch,<br>grobkristallin  |
| B 2       | 0,7<br>0,7                                 | 0,7    | 182<br>180        | 202<br>193 | 189                                   | Trennungsbruch,<br>grobkristallin  |
| C 1       | 2,6<br>3,0                                 | 2,8    | 187<br>187        | 193<br>193 | 190                                   | Trennungsbruch,<br>kristallin      |
| C 2       | 5,4<br>5,6                                 | 5,5    | 209<br>226        | 217<br>252 | 226                                   | Verformungsbruch,<br>samtgrau      |
| D 1       | 0,7<br>0,9                                 | 0,8    | 197<br>202        | 198<br>202 | 200                                   | Trennungsbruch,<br>grobkristallin  |
| D 2       | 0,9<br>0,7                                 | 0,8    | 189<br>209        | 213<br>209 | 205                                   | Trennungsbruch,<br>grobkristallin  |
| E 1       | 0,9<br>1,0                                 | 1,0    | 219<br>204        | 222<br>207 | 213                                   | Trennungsbruch,<br>grobkristallin  |
| E 2       | 3,2<br>4,0                                 | 3,6    | 224<br>229        | 224<br>234 | 228                                   | Verformungsbruch,<br>samtgrau      |
| E 3       | 6,8<br>6,2                                 | 6,5    | 224<br>213        | 222<br>213 | 218                                   | Verformungsbruch,<br>mattgrau      |
| F 1       | 1,8<br>1,3                                 | 1,6    | 217<br>217        | 224<br>226 | 219                                   | Trennungsbruch,<br>kristallin      |
| F 2       | 1,2<br>0,9                                 | 1,1    | 213<br>217        | 224<br>226 | 220                                   | Trennungsbruch,<br>kristallin      |
| G 1       | 1,8<br>2,2                                 | 2,0    | 226<br>217        | 239<br>226 | 227                                   | Trennungsbruch,<br>feinkristallin, |
| G 2       | 1,6<br>1,2                                 | 1,4    | 234<br>224        | 229<br>224 | 228                                   | Trennungsbruch,<br>feinkristallin, |
| G 3       | 5,8<br>5,6                                 | 5,7    | 234<br>236        | 231<br>229 | 233                                   | Verformungsbruch,<br>samtgrau      |
| G 4       | 3,2<br>3,6                                 | 3,4    | 231<br>226        | 229<br>222 | 227                                   | Trennungsbruch,<br>feinkristallin  |

C- und D-Gruppe noch den Anforderungen, während die Elektroden der Gruppen A, E, F und G darüber lagen. Die Dehnung genügte nur bei den Gruppen B und D nicht und lag bei den Gruppen E und G besonders günstig. Ähnlich verhielten sich die Einschnürungswerte, die auffallend hoch für C2 gegenüber C1 durch Erhöhung von Nickel bei gleichem Mangan-

gehalten waren. An den eingezogenen Proben konnte das Bruchaussehen beurteilt werden. In Bild 3 ist je ein typisches Bruchgefüge wiedergegeben. Der feinkristalline Bruch von A2 war ähnlich bei E2, F1, F2, G3 und G4 und wurde nur von den Elektroden A1, A3, C2, E1, G1 und G2 mit feinkristallinem, sowie A4 und G3 mit mattem Aussehen übertroffen.

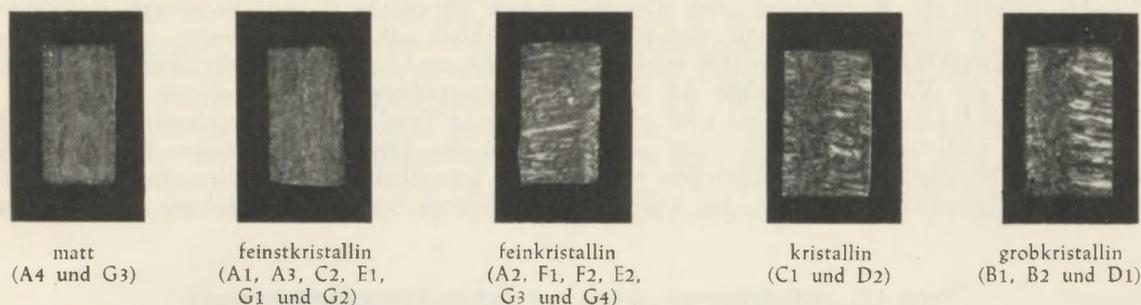


Bild 3: Bruchaussehen der Zerreißproben des Zugversuches für Zusatzwerkstoffe

In Tafel 14 sind die beim Biegeversuch erhaltenen Werte wiedergegeben, die bei den 10 mm dicken Blechen höher als bei den 6 mm dicken lagen, weil die geringere Aufschmelzung an Grundwerkstoff die

Dehnfähigkeit des Schweißgutes zur besseren Auswirkung kommen läßt. Mit Ausnahme von B1, B2 und D1 wurden die Biegewinkel der Vergleichselektrode in allen Fällen erreicht oder übertroffen.

Tafel 10. Zundern des Grundwerkstoffes und des Schweißgutes der Elektroden

| Elektrode      | Gewichtsverlust in g/m <sup>2</sup> .h und Zunderaussehen |                          |               |                             |               |                                |
|----------------|---|--------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|
|                | 900° und 50h  |                          | 1000° und 50h |                             | 1100° und 50h |                                |
| Grundwerkstoff | 0,246   | dunkelbraun, mattschwarz | 0,436         | mattgrau, glänzend          | 0,874         | dunkelgrau, glänzend           |
| A 1            | 1,518   | hellgrau kupferfarbig    | 4,856         | hellgrau, stark zersetzt    | 7,874         | mattgrau, stark abgeblättert   |
| A 2            | 0,482   | hell, rötlich gekupfert  | 3,090         | mattgrau, leicht zersetzt   | 8,688         | dunkelmattgrau, stark zersetzt |
| A 3            | 0,512   | graubraun, schillernd    | 5,203         | mattgrau, schillernd        | 15,860        | dunkelgrauweiß, abgeblättert   |
| A 4            | 0,655   | grau, kupferig, zersetzt | 11,722        | mattgrau, stark zersetzt    | 25,990        | samtgrau, stark abgeblättert   |
| C 1            | 0,758   | dunkel-samtgrau          | 3,026         | samtgrau, schillernd        | 5,830         | dunkel und hellsamtgrau        |
| C 2            | 0,350   | braun, mattgrau          | 1,176         | dunkelgrau, glänzend        | 2,720         | dunkelgrau, glänzend           |
| E 1            | 0,382   | graubraun, schillernd    | 0,656         | mattgrau, glänzend          | 1,086         | hellmattgrau, glänzend         |
| E 2            | 1,118   | mattgrau, schillernd     | 1,758         | grau, etwas glänzend        | 2,308         | grau, glänzend                 |
| E 3            | 1,348   | hellgrau, glänzend       | 2,576         | hellgrau, glänzend          | 6,850         | grau, glänzend                 |
| F 1            | 1,120   | hell-graubraun           | 2,740         | dunkelgrau, leicht zersetzt | 22,556        | dunkelgrau, abgeblättert       |
| F 2            | 1,416   | hell-graubraun           | 7,202         | mattgrau, stark zersetzt    | 29,892        | dunkelgrau, abgeblättert       |
| G 1            | 0,504   | grau, teils kupferig     | 3,468         | dunkelgrau, glänzend        | 7,102         | dunkelgraugrün, glänzend       |
| G 2            | 0,934   | hellgrau, schillernd     | 4,052         | graugrün, glänzend          | 9,092         | dunkelgrün, glänzend           |
| G 3            | 0,608   | hellgrau, schillernd     | 1,366         | hellgrau, glänzend          | 4,832         | dunkelgrau, glänzend           |
| G 4            | 0,436   | lichtgrau, schillernd    | 0,936         | grau, glänzend              | 2,234         | graugrün, glänzend             |

Tafel 15 enthält die Biegewinkel nach Dauer-glühungen von 50 Stunden. Während der nicht-geschweißte Grundwerkstoff immer noch  $180^\circ$  erreichte, lagen die Werte der Vergleichselektrode A2 schon ab  $500^\circ$  auffallend niedrig, erfuhren bei  $650^\circ$  einen leichten Anstieg und sanken bei  $950^\circ$  auf einen Tiefstwert. Bis  $500^\circ$  erreichten alle Elektroden außer A1, A2 und F1 Biegewinkel von  $180^\circ$ ; bei  $950^\circ$  er-

folgte für die E-, F- und G-Gruppe ein gleichmäßiger Abfall auf geringere Werte, wobei die Elektroden E3 und G1 noch nach Glühen bei  $650^\circ$  die höchsterreichbaren Werte lieferten.

Die in Tafel 16 wiedergegebenen Kerbschlagzähigkeiten der Schweißverbindungen beziehen sich auf nicht wärmebehandelte Proben, die in Tafel 17 auf solche nach 50stündiger Glühung bei verschiedenen

Tafel 11. Festigkeitswerte der 6 mm dicken Schweißverbindungen

| Elektrode | Streckgrenze<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Zugfestigkeit<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Dehnung<br>1v = 25 mm<br>% |        | Einschnürung<br>% |        |
|-----------|------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|----------------------------|--------|-------------------|--------|
|           |                                    | Mittel |                                     | Mittel |                            | Mittel |                   | Mittel |
| A 1       | 63,0                               | 63,2   | 87,7                                | 88,4   | 11,2                       | 13,0   | 17,4              | 18,0   |
|           | 63,4                               |        | 91,1                                |        | 14,8                       |        | 18,6              |        |
| A 2       | 62,9                               | 62,5   | 84,6                                | 84,5   | 9,2                        | 7,0    | 18,0              | 17,5   |
|           | 62,0                               |        | 84,3                                |        | 8,8                        |        | 17,0              |        |
| A 3       | 58,9                               | 58,7   | 85,1                                | 85,4   | 10,4                       | 11,2   | 24,5              | 25,4   |
|           | 58,5                               |        | 85,6                                |        | 12,0                       |        | 26,3              |        |
| A 4       | 64,1                               | 65,0   | 85,8                                | 85,4   | 13,6                       | 14,0   | 30,0              | 29,1   |
|           | 65,8                               |        | 84,9                                |        | 14,4                       |        | 28,1              |        |
| B 1       |                                    |        | 69,5<br>57,4                        | 63,5   |                            |        |                   |        |
| B 2       |                                    |        | 56,4<br>68,1                        | 62,3   |                            |        |                   |        |
| C 1       | 63,4                               | 63,2   | 74,4                                | 75,6   | 9,4                        | 9,7    | 17,4              | 17,3   |
|           | 63,0                               |        | 76,8                                |        | 10,0                       |        | 17,1              |        |
| C 2       | 68,5                               | 67,5   | 79,9                                | 80,9   | 16,8                       | 16,4   | 24,6              | 29,1   |
|           | 66,4                               |        | 81,9                                |        | 16,0                       |        | 33,5              |        |
| D 1       | 66,5                               | 65,2   | 79,9                                | 77,6   | 2,2                        | 2,5    | 3,7               | 4,0    |
|           | 63,9                               |        | 75,3                                |        | 2,8                        |        | 4,3               |        |
| D 2       | 71,0                               | 66,6   | 83,5                                | 81,0   | 6,8                        | 7,0    | 17,2              | 14,5   |
|           | 62,1                               |        | 78,4                                |        | 7,2                        |        | 11,7              |        |
| E 1       | 69,9                               | 69,7   | 83,9                                | 84,5   | 13,4                       | 12,2   | 18,6              | 22,2   |
|           | 69,4                               |        | 85,1                                |        | 10,8                       |        | 25,8              |        |
| E 2       | 71,2                               | 69,8   | 87,8                                | 87,5   | 14,0                       | 14,4   | 23,0              | 23,0   |
|           | 68,4                               |        | 87,2                                |        | 14,8                       |        | 23,0              |        |
| E 3       | 64,4                               | 63,1   | 83,1                                | 81,4   | 19,6                       | 17,6   | 24,2              | 22,9   |
|           | 61,7                               |        | 79,7                                |        | 15,6                       |        | 21,5              |        |
| F 1       | 68,5                               | 69,2   | 83,4                                | 84,8   | 12,4                       | 12,2   | 28,2              | 27,1   |
|           | 69,8                               |        | 86,1                                |        | 12,0                       |        | 26,0              |        |
| F 2       | 70,0                               | 69,6   | 85,7                                | 84,6   | 14,0                       | 13,3   | 30,3              | 27,8   |
|           | 69,2                               |        | 83,5                                |        | 12,6                       |        | 25,2              |        |
| G 1       | 70,5                               | 71,2   | 85,3                                | 84,2   | 10,4                       | 11,5   | 20,6              | 19,2   |
|           | 71,9                               |        | 83,0                                |        | 12,6                       |        | 17,8              |        |
| G 2       | 70,0                               | 69,2   | 88,5                                | 88,7   | 11,6                       | 11,0   | 23,3              | 22,3   |
|           | 68,1                               |        | 88,9                                |        | 10,4                       |        | 21,3              |        |
| G 3       | 67,7                               | 70,8   | 86,5                                | 87,7   | 12,8                       | 12,4   | 28,4              | 28,3   |
|           | 73,8                               |        | 88,9                                |        | 12,0                       |        | 28,1              |        |
| G 4       | 69,7                               | 70,9   | 86,0                                | 87,4   | 18,4                       | 17,0   | 29,1              | 28,2   |
|           | 72,1                               |        | 88,8                                |        | 15,6                       |        | 27,3              |        |

Temperaturen. Im ersteren Falle lagen die Werte durchwegs niedriger als beim Schweißgut. Die zeitlich kurze Wärmeeinwirkung durch den Schweißvorgang scheint zu genügen, eine legierungsbedingte Versprödung zur Auswirkung zu bringen. Nach der Dauerglühung lagen auch die Kerbschlagzähigkeiten des Grundwerkstoffes mit 1,27 bis 2,12 mkg/cm<sup>2</sup> niedrig. Lediglich die Elektroden A3, A4, C2, E2,

E3 und G4 erreichten oder übertrafen die Werte der Vergleichselektrode. Bei der A-Gruppe trat der stärkste Zähigkeitsabfall auf unter 1 mkg/cm<sup>2</sup> bei 650° ein. Während aber das Schweißgut von A1, A2 und A3 schon bei 500° nur mehr sehr geringe Werte ergab, lagen diese bei A4 noch in beachtlicher Höhe. Der Abfall kann durch Zusammenwirken der Ferritversprödung bei 400 bis 500° mit der An-

Tafel 12. Festigkeitswerte der 10 mm dicken Schweißverbindungen

| Elektrode | Streckgrenze<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Zugfestigkeit<br>kg/mm <sup>2</sup> |        | Dehnung<br>1 <sub>v</sub> = 25 mm<br>% |        | Einschnürung<br>% |        |
|-----------|------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|--|--------|-------------------|--------|
|           |                                    | Mittel |                                     | Mittel |  | Mittel |                   | Mittel |
| A 1       | 65,2<br>63,8                       | 64,5   | 77,1<br>75,5                        | 76,3   | 14,8<br>14,8                           | 14,8   | 11,4<br>7,1       | 9,3    |
| A 2       | 64,1<br>64,9                       | 64,5   | 73,4<br>70,0                        | 71,7   | 7,2<br>11,2                            | 9,2    | 10,3<br>14,3      | 12,3   |
| A 3       | 66,0<br>67,0                       | 66,5   | 74,0<br>75,0                        | 74,5   | 14,2<br>13,8                           | 14,0   | 16,4<br>16,0      | 16,2   |
| A 4       | 64,2<br>66,4                       | 65,3   | 75,0<br>76,2                        | 75,6   | 21,0<br>23,0                           | 22,0   | 18,4<br>22,0      | 20,2   |
| B 1       |                                    |        | 33,0<br>29,0                        | 31,0   | 2,0<br>2,0                             | 2,0    | 0,7<br>0,9        | 0,8    |
| B 2       |                                    |        |                                     |        | 2,0<br>2,0                             | 2,0    | 0,8<br>0,6        | 0,7    |
| C 1       | 63,0<br>63,8                       | 63,4   | 71,4<br>71,0                        | 71,2   | 8,8<br>12,0                            | 10,4   | 10,0<br>11,0      | 10,5   |
| C 2       | 62,0<br>66,0                       | 64,0   | 73,1<br>73,7                        | 73,4   | 18,7<br>17,3                           | 18,0   | 22,6<br>20,0      | 21,3   |
| D 1       | 62,0<br>60,0                       | 61,0   | 72,9<br>71,7                        | 72,3   | 2,6<br>4,2                             | 3,4    | 5,4<br>7,0        | 6,2    |
| D 2       | 65,0<br>65,8                       | 65,4   | 75,5<br>76,7                        | 76,1   | 12,3<br>9,3                            | 10,8   | 17,6<br>13,2      | 15,4   |
| E 1       | 68,1<br>63,3                       | 65,7   | 75,7<br>70,7                        | 73,2   | 20,0<br>18,0                           | 19,0   | 14,9<br>15,3      | 15,1   |
| E 2       | 65,8<br>64,8                       | 65,3   | 76,1<br>75,9                        | 76,0   | 20,4<br>20,8                           | 20,6   | 19,1<br>19,8      | 19,5   |
| E 3       | 63,6<br>63,6                       | 63,6   | 72,9<br>73,2                        | 72,9   | 22,0<br>22,8                           | 22,4   | 19,6<br>20,4      | 20,0   |
| F 1       | 67,1<br>61,3                       | 64,2   | 76,2<br>73,4                        | 74,8   | 14,2<br>16,2                           | 15,2   | 13,6<br>13,6      | 13,6   |
| F 2       | 61,8<br>65,8                       | 63,8   | 71,3<br>78,3                        | 74,8   | 15,5<br>12,5                           | 14,0   | 13,0<br>12,2      | 12,6   |
| G 1       | 65,2<br>65,2                       | 65,2   | 73,1<br>73,7                        | 73,4   | 17,6<br>20,0                           | 18,8   | 14,2<br>15,0      | 14,6   |
| G 2       | 68,1<br>64,5                       | 66,3   | 75,2<br>73,8                        | 74,5   | 20,0<br>20,8                           | 20,4   | 14,8<br>18,0      | 16,4   |
| G 3       | 65,4<br>66,2                       | 65,8   | 72,3<br>75,7                        | 74,0   | 24,1<br>17,5                           | 20,8   | 19,8<br>18,0      | 18,9   |
| G 4       | 65,4<br>64,2                       | 64,8   | 74,1<br>75,9                        | 75,0   | 19,3<br>17,5                           | 18,4   | 16,8<br>17,4      | 17,1   |

Tafel 13. Festigkeitswerte der Schweiße in Verbindungen

| Elektrode | 6 mm V-Naht                     |        |                                  |        | 10 mm V-Naht                    |                                  | Bruchaussehen  |
|-----------|---------------------------------|--------|----------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|
|           | Streckgrenze kg/mm <sup>2</sup> |        | Zugfestigkeit kg/mm <sup>2</sup> |        | Streckgrenze kg/mm <sup>2</sup> | Zugfestigkeit kg/mm <sup>2</sup> |                |
|           |                                 | Mittel |                                  | Mittel |                                 |                                  |                |
| A 1       | 80,8<br>84,0                    | 82,4   | 94,2<br>99,2                     | 96,7   | 70,2                            | 87,8                             | feinkristallin |
| A 2       | 76,4<br>80,2                    | 78,3   | 89,3<br>92,6                     | 91,0   | 63,4<br>68,2                    | 81,6                             | feinkristallin |
| A 3       | 80,6<br>79,0                    | 79,8   | 89,3<br>90,8                     | 90,1   | 69,3<br>67,3                    | 75,6                             | feinkristallin |
| A 4       | 83,1<br>74,1                    | 78,6   | 88,3<br>84,9                     | 86,6   | 64,2<br>68,6                    | 76,3                             | matt           |
| B 1       |                                 |        | 66,8<br>64,9                     | 65,9   |                                 | 23,7                             | grobkristallin |
| B 2       |                                 |        | 76,2<br>34,1                     | 55,2   |                                 | 27,4                             | grobkristallin |
| C 1       | 68,0<br>68,8                    | 68,4   | 81,3<br>81,7                     | 81,5   | 69,0<br>65,0                    | 72,3                             | kristallin     |
| C 2       | 70,8<br>69,8                    | 70,3   | 86,1<br>85,3                     | 85,7   | 67,9<br>67,5                    | 75,0                             | feinkristallin |
| D 1       | 70,2<br>62,2                    | 66,2   | 78,8<br>68,8                     | 73,8   | 62,2                            | 67,5                             | grobkristallin |
| D 2       | 70,6<br>70,0                    | 70,3   | 82,8<br>82,4                     | 82,6   | 63,1                            | 70,7                             | kristallin     |
| E 1       | 68,9<br>70,7                    | 69,8   | 86,1<br>82,1                     | 84,1   | 72,1                            | 78,2                             | feinkristallin |
| E 2       | 69,0<br>66,7                    | 67,9   | 92,1<br>88,6                     | 90,4   | 68,3                            | 74,4                             | feinkristallin |
| E 3       | 65,4<br>67,9                    | 66,7   | 92,8<br>93,0                     | 92,9   | 67,4                            | 72,5                             | matt           |
| F 1       | 76,8<br>72,4                    | 74,6   | 86,2<br>80,0                     | 83,1   | 72,3                            | 75,0                             | feinkristallin |
| F 2       | 76,2<br>74,4                    | 75,3   | 88,9<br>86,1                     | 87,5   | 74,3                            | 76,8                             | feinkristallin |
| G 1       | 76,9<br>81,0                    | 79,0   | 86,4<br>91,0                     | 88,7   | 72,4                            | 76,2                             | feinkristallin |
| G 2       | 73,4<br>73,0                    | 73,2   | 90,7<br>90,6                     | 90,7   | 73,2                            | 76,0                             | feinkristallin |
| G 3       | 77,8<br>72,5                    | 75,2   | 91,0<br>91,8                     | 91,4   | 70,9                            | 75,5                             | feinkristallin |
| G 4       | 75,2<br>72,8                    | 74,0   | 94,2<br>90,8                     | 92,5   | 72,2                            | 77,5                             | feinkristallin |

wesenheit eines gegen Dauerglühung empfindlichen Austenits (als Folge zu geringer Nickelanteile) erklärt werden. Der mengenmäßig mit steigendem Nickelgehalt zunehmende Austenit war bei etwa 3 % Ni (A1 und A2) noch nicht beständig genug. Bei über 5 % Ni (A3) ergab sich ein Anstieg, der aber bei 900° wieder abfiel.

Erst 7 % Ni (A4) führte zu stabilem Austenit und setzte durch Anwesenheit geringer Ferritmengen

der von rein austenitischen Gefügen bekannten Versprödung genügend Widerstand entgegen. Demgegenüber trat bei Vorhandensein von Stickstoff (E-Gruppe) zwar auch Ferritversprödung um 500° auf, aber die Kerbschlagzähigkeit lag im Vergleich zu den Nickelgehalten günstiger. Schon bei 3 % Ni (E2) war der Austenit des Schweißgutes beständiger. Bei E3 ergab sich aber bei 500° ein deutlicher Anstieg der Kerbschlagzähigkeit, die bei 950° die Werte von

A4 fast erreichte und die des Grundwerkstoffes übertraf. Ein Kerndraht-Zusatz von 0,25 % N ermöglichte also bei gleicher Versprödungsneigung gegenüber der A-Gruppe Einsparungen von 2 % Ni, weil die Bildung der  $\sigma$ -Phase aus den geringen Ferritgehalten praktisch unwirksam war.

Die Vickers-Härtebestimmungen wurden an ungeglühten und solchen Proben durchgeführt, die nach

dem Schweißen 50 Stunden bei 500, 650, 800 und 950°<sup>o</sup> geglüht worden waren. Während bei dem Grundwerkstoff Härtewerte zwischen 237 und 255 Einheiten festgestellt wurden, ergaben sich in der Übergangszone solche bis zu 267 und Höchstwerte bis zu 319 Einheiten vorwiegend in der Mitte der Schweißnaht. Nach der Glühung lagen die Werte für die Übergangszone nur wenig über denen des Grund-

Tafel 14. Biegewinkel und Biegedehnungen der Schweißverbindungen

| Elektrode | 6 mm V-Naht      |        | 10 mm V-Naht     |        |                                     |                                       |
|-----------|------------------|--------|------------------|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|
|           | Biegewinkel Grad |        | Biegewinkel Grad |        | Biege-Dehnung                       |                                       |
|           |                  | Mittel |                  | Mittel | Schweiße<br>(L <sub>s</sub> - 10mm) | Verbindung<br>(L <sub>v</sub> - 40mm) |
| A 1       | 109              | 112    | 174              | 168    | 25,0                                | 23,7                                  |
|           | 115              |        | 162              |        | 27,0                                | 24,7                                  |
| A 2       | 31               | 35     | 94               | 100    | 16,0                                | 14,2                                  |
|           | 38               |        | 106              |        | 17,0                                | 15,4                                  |
| A 3       | 151              | 158    | > 180            | > 180  | 31,0                                | 28,0                                  |
|           | 165              |        | > 180            |        | 32,0                                | 27,8                                  |
| A 4       | > 180            | > 180  | > 180            | > 180  | 32,0                                | 28,3                                  |
|           | > 180            |        | > 180            |        | 32,0                                | 28,6                                  |
| B 1       | 5                | 5      | 19               | 17     | 9,0                                 | 5,5                                   |
|           | 5                |        | 15               |        | 9,0                                 | 5,5                                   |
| B 2       | 3                | 3      | 7                | 8      | 9,0                                 | 4,0                                   |
|           | 3                |        | 8                |        | 10,0                                | 5,0                                   |
| C 1       | 66               | 59     | > 180            | > 180  | 33,0                                | 27,8                                  |
|           | 51               |        | > 180            |        | 35,0                                | 28,6                                  |
| C 2       | 132              | 128    | > 180            | > 180  | 33,0                                | 27,5                                  |
|           | 125              |        | > 180            |        | 31,0                                | 27,5                                  |
| D 1       | 57               | 55     | 68               | 71     | 14,0                                | 13,2                                  |
|           | 52               |        | 73               |        | 16,0                                | 13,7                                  |
| D 2       | 72               | 69     | 180              | 180    | 32,0                                | 25,5                                  |
|           | 66               |        | > 180            |        | 35,0                                | 28,3                                  |
| E 1       | 66               | 61     | > 180            | > 180  | 29,0                                | 28,0                                  |
|           | 55               |        | > 180            |        | 27,0                                | 27,0                                  |
| E 2       | 167              | 171    | > 180            | > 180  | 28,0                                | 26,0                                  |
|           | 175              |        | > 180            |        | 28,0                                | 27,5                                  |
| E 3       | > 180            | > 180  | > 180            | > 180  | 27,0                                | 26,8                                  |
|           | > 180            |        | > 180            |        | 28,0                                | 27,5                                  |
| F 1       | 136              | 150    | > 180            | > 180  | 24,0                                | 22,5                                  |
|           | 164              |        | > 180            |        | 26,0                                | 25,0                                  |
| F 2       | 176              | 174    | > 180            | > 180  | 26,0                                | 27,3                                  |
|           | 173              |        | > 180            |        | 30,0                                | 27,5                                  |
| G 1       | 176              | 178    | > 180            | > 180  | 29,0                                | 27,5                                  |
|           | 180              |        | > 180            |        | 26,0                                | 27,0                                  |
| G 2       | > 180            | > 180  | > 180            | > 180  | 26,0                                | 28,0                                  |
|           | > 180            |        | > 180            |        | 29,0                                | 28,5                                  |
| G 3       | > 180            | > 180  | > 180            | > 180  | 20,0                                | 23,8                                  |
|           | > 180            |        | > 180            |        | 24,0                                | 28,0                                  |
| G 4       | > 180            | > 180  | > 180            | > 180  | 25,0                                | 27,3                                  |
|           | > 180            |        | > 180            |        | 22,0                                | 27,5                                  |

werkstoffes. Den Härteverlauf auf Grund der in den Schweißnähten erreichten Härtespitzen gibt Bild 4 wieder. In allen Fällen trat in den Schweißnähten

erscheint aber nur die Form E (geringer Anstieg im Übergang, anschließend Abfall, nachfolgender Wiederanstieg und abermaliges Absinken in der Schweiß-

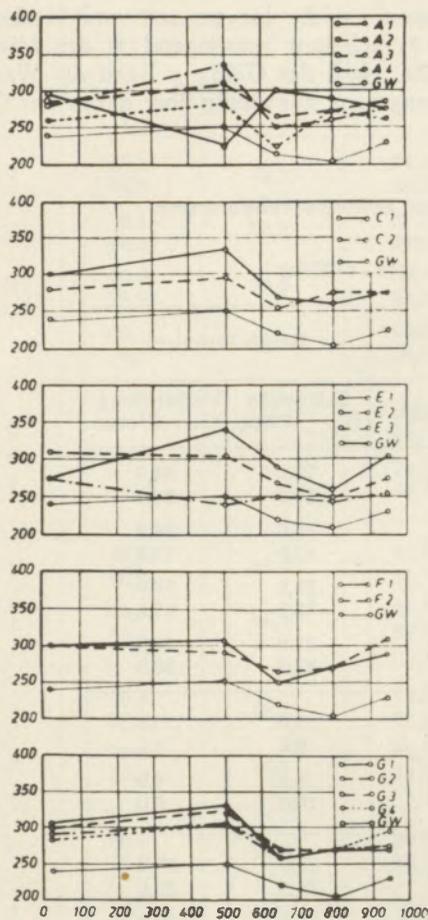


Bild 4: Abhängigkeit der Härteverläufe (Härtespitzen) geschweißter Verbindungen (10 mm V-Naht) von den Glühtemperaturen

gegenüber dem Grundwerkstoff eine Härtesteigerung auf, die nach der Glühung bei 500° meist einen Höchstwert erreichte, um nach höheren Glühtemperaturen wieder abzusinken. In den Bildern 5 und 6 sind die Härteverlaufsformen dargestellt. Vorherrschend war dabei ein gleichmäßiger, langsam verlaufender Anstieg im Übergang mit rascher Erhöhung zur Spitze in der Mitte der Schweiße (Form A). In mehreren Fällen wurde ein Ansteigen der Härte von beiden Seiten des Grundwerkstoffes bis zu einer bestimmten Höhe mit anschließendem Abfall um einen gewissen Betrag, sowie weiterer Anstieg bis zu dem Höchstwert beobachtet (Form B), während ein sofortiger Abfall mit anschließendem Wiederanstieg (Form C) nur bei den Elektroden A1, E1 und F2 festgestellt wurde. Bei den Elektroden der B-Gruppe ergab sich nach gleichmäßiger Erreichung der Höchstwerte (Form D) in der Mitte der Schweißen Härteabfall. Zu diesen vier verschiedenen Arten des Härteverlaufes in ungeglühten Proben, die auch nach der Dauerglühung vorwiegend auftraten, kamen noch zwei weitere Ausbildungsformen. Von diesen

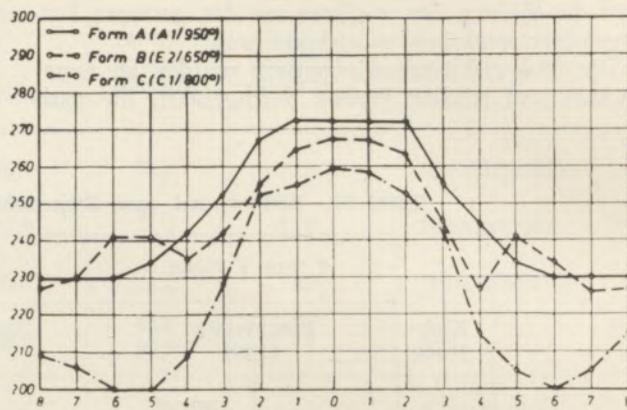


Bild 5: Abstand von der Probenmitte in mm

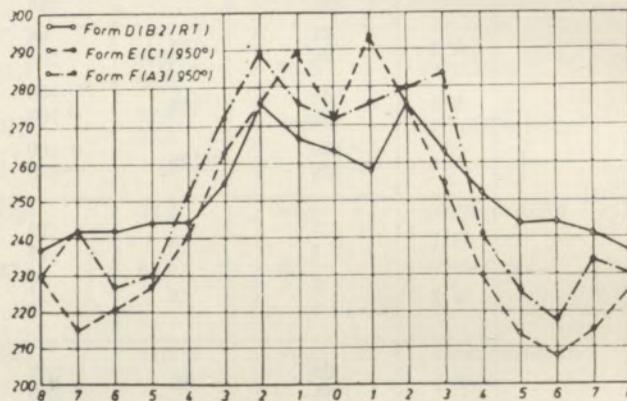


Bild 6: Abstand von der Probenmitte in mm

Bilder 5 und 6: Härteverlaufsformen senkrecht zur Schweißnaht hitzebeständiger Elektroden im ungeglühten und geglühten Zustand

nahtmitte) von Bedeutung, weil Form F (unterschieden von Form E nur durch Abfall der Härte im Übergang) nur in einem Falle auftrat.



Bild 7  
Schweißgefüge, unbehandelt

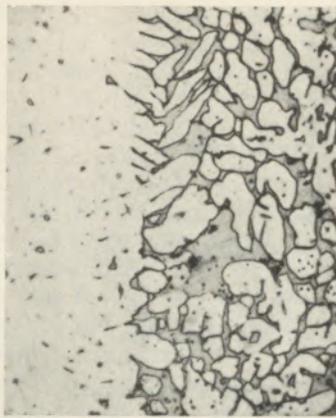


Bild 8 Übergangsgefüge

Die Gefügeuntersuchung an nicht wärmebehandelten und an dauergeglühten Verbindungsschweißungen (Grundwerkstoff, Übergangzone und Schweißnaht) zeigte in allen Fällen eine ferritische Grundmasse, mit je nach dem Gehalt an Nickel, Mangan und Stickstoff mehr oder weniger hohen Austenitmengen. Vereinzelt traten in diesen Mischgefügen Karbid-ausscheidungen und Einschlüsse aus der Umhüllung auf. Gefügebilder aus Schweiß- und Übergang der Vergleichselektrode sind in den Bildern 7 und 8 wiedergegeben. Ihr Schweißgut muß nach Schrifttumsangaben (31) noch im Austenit-Martensit-Ferrit-Gebiet liegen, weil bei 22 bis 24 % Cr mindestens 4,5 bis 4 % Ni erforderlich sind und erst bei 16 bis 12 % Ni reiner Austenit erreicht wird. Im Schweißgut von A3 überwog bereits der Austenit-

Tafel 15. Biegewinkel nach Glühung bei verschiedenen Temperaturen

| Elektrode      | Biegewinkel Grad |        | Biegewinkel Grad |        | Biegewinkel Grad |        | Biegewinkel Grad |        |
|----------------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
|                | 500°             | Mittel | 650°             | Mittel | 800°             | Mittel | 950°             | Mittel |
| Grundwerkstoff | > 180<br>> 180   | > 180  |
| A 1            | 46<br>54         | 50     | 25<br>44         | 36     | 15<br>28         | 22     | 20<br>16         | 18     |
| A 2            | 37<br>31         | 34     | 79<br>30         | 55     | 33<br>57         | 45     | 32<br>24         | 28     |
| A 3            | 158<br>180       | 169    | 35<br>35         | 35     | 48<br>91         | 70     | 57<br>100        | 79     |
| A 4            | > 180<br>> 180   | > 180  | 78<br>77         | 78     | 41<br>33         | 37     | 85<br>84         | 85     |
| C 1            | 162<br>180       | 171    | 51<br>45         | 48     | 164<br>180       | 172    | 65<br>117        | 91     |
| C 2            | > 180<br>> 180   | > 180  | 71<br>73         | 72     | 100<br>92        | 96     | 65<br>69         | 67     |
| E 1            | 180<br>180       | 180    | 56<br>58         | 57     | 28<br>36         | 32     | 17<br>23         | 20     |
| E 2            | > 180<br>> 180   | > 180  | 88<br>96         | 92     | 72<br>82         | 77     | 45<br>56         | 51     |
| E 3            | > 180<br>> 180   | > 180  | > 180<br>> 180   | > 180  | 180<br>> 180     | 180    | 81<br>85         | 83     |
| F 1            | 131<br>180       | 156    | 86<br>80         | 83     | 48<br>72         | 60     | 34<br>45         | 40     |
| F 2            | 180<br>180       | 180    | 88<br>84         | 86     | 35<br>33         | 34     | 23<br>29         | 26     |
| G 1            | > 180<br>> 180   | > 180  | > 180<br>> 180   | 180    | 34<br>32         | 33     | 16<br>22         | 19     |
| G 2            | > 180<br>> 180   | > 180  | 101<br>155       | 128    | 80<br>76         | 78     | 23<br>30         | 27     |
| G 3            | > 180<br>> 180   | > 180  | 126<br>180       | 153    | 88<br>96         | 92     | 44<br>46         | 45     |
| G 4            | > 180<br>> 180   | > 180  | 138<br>150       | 144    | 122<br>135       | 129    | 74<br>72         | 73     |

Tafel 16. Kerbschlagzähigkeiten von 12 mm dicken Verbindungsschweißungen

| Elektrode      | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        | Bruchform und Aussenen             |
|----------------|--|--------|------------------------------------|
|                |  | Mittel |                                    |
| Grundwerkstoff | 11,8<br>8,6                                | 10,2   | Verformungsbruch, dunkelsamtgrau   |
| A 1            | 2,2<br>2,4                                 | 2,3    | Trennungsbruch, feinstkristallin   |
| A 2            | 2,8<br>3,4                                 | 3,1    | Trennungsbruch, feinkristallin     |
| A 3            | 3,8<br>4,5                                 | 4,2    | Verformungsbruch, feinstkristallin |
| A 4            | 4,2<br>4,7                                 | 4,5    | Verformungsbruch, mattgrau         |
| B 1            | 0,6<br>0,5                                 | 0,6    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| C 1            | 2,2<br>2,6                                 | 2,4    | Trennungsbruch, kristallin         |
| C 2            | 4,2<br>5,2                                 | 4,7    | Verformungsbruch, feinkristallin   |
| D 1            | 0,9<br>0,9                                 | 0,9    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| D 2            | 0,7<br>0,6                                 | 0,7    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| E 1            | 1,0<br>1,0                                 | 1,0    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| E 2            | 4,5<br>4,2                                 | 4,4    | Verformungsbruch, feinkristallin   |
| E 3            | 4,7<br>5,2                                 | 5,0    | Verformungsbruch, mattgrau         |
| F 1            | 1,0<br>1,0                                 | 1,0    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| F 2            | 1,0<br>1,0                                 | 1,0    | Trennungsbruch, grobkristallin     |
| G 1            | 1,3<br>1,5                                 | 1,4    | Trennungsbruch, feinkristallin     |
| G 2            | 1,3<br>0,9                                 | 1,1    | Trennungsbruch, feinkristallin     |
| G 3            | 2,2<br>2,6                                 | 2,4    | Verformungsbruch, feinkristallin   |
| G 4            | 3,6<br>2,8                                 | 3,2    | Verformungsbruch, feinkristallin   |

anteil, er wurde bei A4 vorherrschend. Das im Schweißgut von A1 festgestellte feine Korn konnte auf das durch die erhöhte Keimwirkung des höheren Kohlenstoffgehaltes entstandene feinere Primärkorn zurückgeführt werden. Das Schweißgut der B-Gruppe war fast rein ferritisch und ging nach der Glühung mehr oder weniger vollständig in die Verbindung FeCr über. Außer grobem Ferritkorn mit Karbid-ausscheidungen und Schlackeneinschlüssen zeigten sich weiße Austenitinseln längs der Korngrenzen des Ferrits. Durch Auftreten von Korngrenzenrissen

konnte die Riñanfälligkeit erklärt werden. Bekanntlich treten bei Schweißungen von Manganstählen leicht Härte- und Schrumpfrisse wegen der großen Wärmeausdehnung der austenitischen Manganstähle auf (37). Das Schweißgut der C-Gruppe wies durch die Anwesenheit von Nickel steigende Austenitmengen auf. Die Ausbildungsform des Mangan-Nickel-Austenits war ungünstig und bedingte eine ungleichmäßige Steigerung der mechanischen Güterwerte. C2 ließ in Schweißung und Übergang starke Karbidausscheidungen erkennen, weil der Kohlen-

stoff gegenüber C1 verhältnismäßig hoch lag. Im Schweißgut von D1 war durch das Vorhandensein von Stickstoff bereits Austenit im ferritischen Gefüge erkennbar, und der höhere Stickstoffgehalt von D2 bewirkte eine Erhöhung des Anteils. Auffallend war das feinere Korn bei D2; die von Gußgefügen bekannte Gefügeverfeinerung durch Keimwirkung der Chromnitride fand für gleich zusammengesetzte Schweißzusatzwerkstoffe ihre Bestätigung, wie auch die höhere Härte und die verbesserten mechanischen Eigenschaften von D2 dadurch ihre Erklärung finden. Die Schweißnähte der E-Gruppe erstarren nach dem Zustandsschaubild aus dem Gebiet der nebeneinander beständigen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle. Die Gefügebilder zeigten auch die anteilmäßig bedingten

Austenitunterschiede. Obwohl bei E3 bereits Austenit zu erwarten war, wurden in Schweiße und Übergang deutliche Korngrenzen mit geringen Ausscheidungen beobachtet. Karbidausscheidungen traten nur in feinsten Verteilung auf und erreichten lediglich im Übergang bei E2 eine gewisse Größe. Die Chrom-Mangan-Stickstoff-Gruppe F ergab im Schweißgut vorwiegend Austenit und an den Korngrenzen stark aufgerauhten Ferrit, wobei der Austenitanteil bei F2 höher lag. Die Bildung der nebeneinander beständigen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phasen wurde hier im Vergleich zu den nur chrom-manganlegierten Elektroden der Gruppe B durch die Anwesenheit von Stickstoff gefördert, wie dadurch auch die Korngröße verringert wurde. Aus dem hohen Austenitanteil der F-Gruppe

Tafel 17. Kerbschlagzähigkeiten von 12 mm dicken Verbindungsschweißungen nach Glühung bei verschiedenen Temperaturen

| Elektrode      | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        | Kerbschlagzähigkeit<br>kgm/cm <sup>2</sup> |        |
|----------------|--|--------|--|--------|--|--------|--|--------|
|                | 500°                                       | Mittel | 650°                                       | Mittel | 800°                                       | Mittel | 950°                                       | Mittel |
| Grundwerkstoff | 1,19<br>1,34                               | 1,27   | 2,40<br>1,83                               | 2,12   | 1,50<br>1,34                               | 1,42   | 2,20<br>2,00                               | 2,10   |
| A 1            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,47<br>0,61                               | 0,54   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   |
| A 2            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 0,73<br>0,73                               | 0,73   |
| A 3            | 0,87<br>1,03                               | 0,95   | 0,87<br>0,60                               | 0,74   | 1,50<br>1,19                               | 1,35   | 1,03<br>1,34                               | 1,19   |
| A 4            | 1,67<br>1,67                               | 1,67   | 0,87<br>0,87                               | 0,87   | 2,40<br>2,40                               | 2,40   | 2,87<br>2,87                               | 2,87   |
| C 1            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,60<br>0,73                               | 0,67   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   | 0,87<br>1,03                               | 0,95   |
| C 2            | 0,73<br>1,34                               | 1,04   | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 2,60<br>1,83                               | 2,22   | 2,03<br>2,34                               | 2,19   |
| E 1            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   | 0,47<br>0,60                               | 0,54   |
| E 2            | 0,87<br>0,87                               | 0,87   | 1,34<br>1,19                               | 1,27   | 0,87<br>1,19                               | 1,03   | 1,19<br>1,03                               | 1,11   |
| E 3            | 1,19<br>1,03                               | 1,11   | 1,83<br>2,00                               | 1,92   | 2,00<br>2,40                               | 2,20   | 2,20<br>2,80                               | 2,50   |
| F 1            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,60<br>0,73                               | 0,67   | 0,60<br>0,47                               | 0,54   | 0,60<br>0,73                               | 0,67   |
| F 2            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   | 0,47<br>0,60                               | 0,54   |
| G 1            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,87<br>0,60                               | 0,74   | 0,47<br>0,60                               | 0,54   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   |
| G 2            | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 0,87<br>0,73                               | 0,80   | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,60<br>0,60                               | 0,60   |
| G 3            | 0,73<br>0,73                               | 0,73   | 0,73<br>0,87                               | 0,80   | 0,87<br>0,73                               | 0,80   | 0,73<br>0,73                               | 0,73   |
| G 4            | 0,87<br>0,87                               | 0,87   | 1,03<br>0,87                               | 0,95   | 1,03<br>1,03                               | 1,03   | 1,03<br>1,50                               | 1,27   |

erklären sich die guten Festigkeitswerte, aus den stärkeren Karbidausscheidungen der Abfall der Kerbschlagzähigkeiten. In der G-Gruppe ergab sich austenitisch-ferritisches Gefüge und stärkere Karbidausscheidungen. Das Schweißnahtgefüge war stets sehr gleichmäßig ausgebildet. In dem höher manganhaltigen Schweißgut G2 und G4 wurden vereinzelt Ausscheidungen im Ferrit und auch im Austenit beobachtet. Bei G2 war gegenüber der stickstofffreien Elektrode C1 der Austenitanteil erhöht und das Korn verfeinert.

Die Bilder 9 bis 14 geben kennzeichnende, durch lange währende Glühungen veränderte Gefüge mit den Vergleichselektroden und den zum Austausch vorgesehenen Elektroden wieder. In allen Fällen wurden keine ausgesprochenen Umwandlungen, wohl aber Veränderungen durch Ausscheidung, Zersetzung



Bild 9  
50 h bei 800<sup>0</sup>/Ofen



Bild 10  
50 h bei 950<sup>0</sup>/Ofen

Bilder 7 bis 10: Gefüge der chrom- und nickellegierten Schweißelektrode A 2 (Vergleichselektrode) in der Verbindung, unbehandelt und geglüht (x 500, geätzt mit 60<sup>0</sup> warmem Gemisch von 50 ccm HCl, 5 ccm HNO<sub>3</sub> und 50 ccm H<sub>2</sub>O)

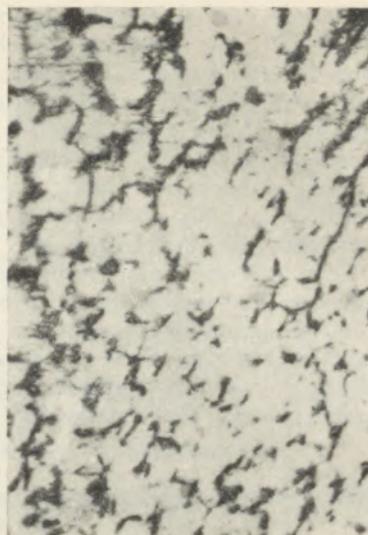


Bild 11  
50 h bei 800<sup>0</sup>/Ofen



Bild 12  
50 h bei 950<sup>0</sup>/Ofen

Bilder 11 und 12: Gefüge der chrom-nickel-stickstofflegierten Schweißelektrode E 2 in der Verbindung, geglüht (x 500, geätzt mit 60<sup>0</sup> warmem Gemisch von 50 ccm HCl, 5 ccm HNO<sub>3</sub> und 50 ccm H<sub>2</sub>O)

und Neubildung festgestellt. Bei A2 und A3 traten die zu erwartenden Ferritzersetzungen in den niedrigen Temperaturbereichen ein, Ausscheidungen der spröden  $\sigma$ -Phase wurden bei A2 nach Glühung bei 800 und 950<sup>0</sup> beobachtet (Bilder 9 und 10). Bei C2 ist der Austenit weniger beständig, jedoch seine Ausbildungsform für gute mechanische Werte sehr günstig. Durch Stickstoffzusatz bei E2 (Bilder 11 und 12) und E3 wurden die Gefüge beständiger und unterscheiden sich vor allem durch höhere Austenitgehalte. Die G-Gruppe ergab teilweise unbeständigen Austenit. Die Ausscheidung von FeCr war bei G1 schon bei 800<sup>0</sup> (Bild 13) und besonders deutlich bei 950<sup>0</sup> (Bild 14) zu beobachten, es traten auch vereinzelt Hofbildungen auf, die auf Ausscheidung der  $\sigma$ -Phase aus dem Ferrit hindeuten.

Durch die nähere Untersuchung der Übergangsgefüge wurde der Nachweis erbracht, daß sämtliche Versuchselektroden einen Zusatzwerkstoff ohne störende Härtungsempfindlichkeit im Übergang und in der Schweißung ergeben. Die Kristalle der Mischgefüge gehen unter gleichmäßiger Ausbildung in den ferritisch-austenitischen Grundwerkstoff über. In der Nähe der Übergänge der Schweißungen zum Grundwerkstoff lag der Austenit stellenweise in dendritischer Anordnung vor.

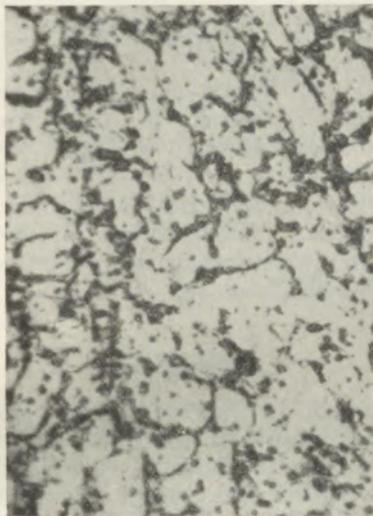


Bild 13  
50 h bei 800°/Ofen

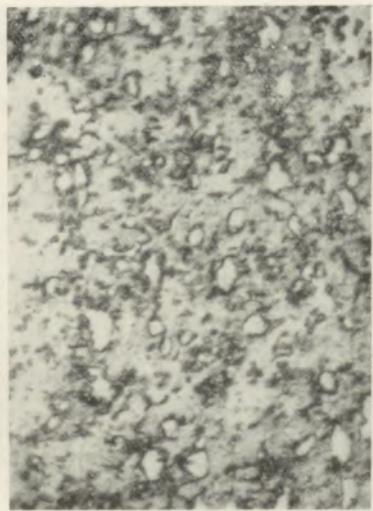


Bild 14  
50 h bei 950°/Ofen

Bilder 13 und 14: Gefüge der chrom-nickel-stickstofflegierten Schweißelektrode G1 in der Verbindung, gegläht (x 500, geätzt mit 60° warmem Gemisch von 50 ccm HCl, 5 ccm HNO<sub>3</sub> und 50 ccm H<sub>2</sub>O)

Die Röntgenprüfung ergab keinerlei Fehler für die Schweißungen mit Elektroden aus den A-, C-, F- und G-Gruppen und für die Elektroden D1, E1 und E2. In den Schweißungen mit B1 und B2 traten deutliche Längsrisse (Warmrisse) auf und schalteten dadurch

diese Elektroden aus. Eine bei D2 festgestellte, noch in zulässigen Grenzen liegende Porenbildung bestätigt, daß eine weitere Erhöhung des Stickstoffgehaltes nur mit Vorsicht durchgeführt werden darf. Eine bei E3 festgestellte geringe Porenneigung, die aber die mechanischen Eigenschaften nicht schädigte, muß einer unvorsichtigen Schmelzföhrung zugeschrieben werden.

### Folgerungen

Die Ergebnisse zeigen, daß Schmelzungen im Rahmen der angewendeten Legierungsgrenzen einwandfrei herstellbar sind. Erst bei Stickstoffgehalten von über 0,3 % trat Porenbildung auf, die sich auch nach dem Umschmelzen im Lichtbogen in der Schweißung erhält. Die Weiterverarbeitung der Schmelzen durch Schmieden, Walzen, Ziehen, Richten und Schneiden war ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar, jedoch verzünderten chrom-stickstofflegierte Rohblöcke bei Schmiedetemperatur stärker.

Mit einer für hochlegierte Elektroden bewährten Umhüllung konnten aus den Kerndrähten Versuchselektroden mit guten Schweiß Eigenschaften hergestellt werden. Fast alle Schweiß Eigenschaften wurden durch Nickel und Mangan im Kerndraht vorteilhaft, durch Stickstoff jedoch nachteilig beeinflusst. Während die chemische Zusammensetzung auf dem Wege vom Guß bis zum gezogenen Draht praktisch gleich blieb, traten beim Niederschmelzen der Elektroden durch Zu- und Abbrand Änderungen ein, und zwar: Erhöhungen bei Kohlenstoff, bei niedrigen Mangangehalten, bei Nickel, Stickstoff und Titan, Abnahmen bei Kohlenstoff, Silizium, hohen Mangangehalten und Chrom.

Rißempfindlich zeigten sich die fast ferritischen, chrom-mangan- und chrom-stickstofflegierten Schweißungen, und zwar traten Korngrenzenrisse auf, alle übrigen, vorwiegend ferritisch-austenitischen bzw. austenitisch-ferritischen Elektroden waren unempfindlich. Bei der Kehlnahtprobe entsprachen nur Elektroden mit Längsfaserung im Bruch. Zugversuche am Schweißgut ergaben bei hohen Festigkeiten gute Verformungsfähigkeiten, mit Ausnahme der chrom-manganlegierten Elektroden. Die Härte des Schweißgutes schwankte je nach Höhe und Art der Legierungszusätze. Die Kerbschlagzähigkeit lag auch im Schweißgut der Vergleichselektrode niedrig, es befriedigten voll nur die höchstlegierten Chrom-Nickel-, Chrom-Nickel-Stickstoff- und Chrom-Nickel-Mangan-Stickstoff-Elektroden. Im Zündverhalten wurde die Vergleichselektrode nur von den chrom-nickelhaltigen und chrom-mangan-stickstofflegierten Elektroden nicht erreicht.

Die bei einem Grundwerkstoff aus ferritisch-austenitischem Stahl in der Schweißverbindung entsprechenden Elektroden sind auch für ferritisch-perlitische und ferritische, hitzebeständige Stähle verwendbar. Auf Grund der Zugversuche ist die Vergleichselektrode nur durch Elektroden mit höheren Nickel- und Mangangehalten und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff auch mit geringeren Nickel-, Mangan bzw. Nickel-Mangangehalten austauschbar. Es muß aber auch festgestellt werden, daß

die Vergleichselektrode mit 3 % Ni nicht mehr den Ansprüchen an eine hochwertige Elektrode gerecht wird. Das ist erst durch einen erhöhten Nickelgehalt zu erreichen, jedoch kann bei Zulegierung von 0,25 % N auf eine Erhöhung des Nickelgehaltes verzichtet werden. Weitere Nিকেleinsparungen bei schweißtechnischen Vorteilen sind durch Mangan zu erreichen. In den Biegewinkeln und Biegedehnungen waren die Versuchselektroden meist der Vergleichselektrode überlegen. Die Kerbschlagzähigkeit in den Schweißverbindungen wurde niedriger gefunden als im Schweißgut, bei den höchstlegierten Elektroden aber höher.

Nach langwährenden Glühungen trat ein starker, auf die Bildung der spröden FeCr-Verbindung zurückzuführender Abfall ein. Die Härteprüfung ergab Höchstwerte vorwiegend in der Mitte des Schweißgutes, aber keinen unzulässigen und praktisch schädlichen Anstieg hier oder im Übergang. Der Härteverlauf nach langwährenden Glühungen lag bei fast allen Versuchselektroden etwa 50 Einheiten höher als beim Grundwerkstoff.

Zusatzwerkstoffe für hitzebeständige Schweißungen müssen im Gebiet der Dauerbeanspruchung versprödungsfreie Schweißungen ergeben, die in den kritischen Gebieten nur eine begrenzte Anfälligkeit zeigen; denn das Durchlaufen sämtlicher Temperaturen bei der Erwärmung und Abkühlung darf keine nachteiligen Folgen haben. Nach den Versuchsergebnissen wird diese Bedingung von den meisten Elektroden erfüllt, bei sonstigen Eigenschaften, die denen der Vergleichselektrode vielfach überlegen sind.

Im einzelnen können noch folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Vergleichselektrode mit etwa 24 % Cr und 3 % Ni entspricht nicht mehr in allen Fällen den Anforderungen der Schweißtechnik; denn sie ergibt eine Schweißung mit zu geringer Verformungsfähigkeit. Eine in der Zusammensetzung dem Grundwerkstoff gleiche Elektrode muß wegen zu hohen Kohlenstoffgehaltes durch Karbidausscheidung und Härteanstieg in den Zähigkeitswerten erst recht unbefriedigend werden, außerdem neigt karbidreiches Schweißgefüge stärker zum Verzundern. Bei 5 % Ni wird die Elektrode allen Anforderungen gerecht, und eine Erhöhung des Nickelgehaltes auf 7 % ergibt bei fast rein austenitischem Gefüge ausgezeichnete mechanische Werte. Eine solche Elektrode kommt jedoch wegen zu geringer Hitzebeständigkeit und zu hohen Sparstoffgehaltes nicht in Betracht.

Bei sonst vorzüglichen Schweiß Eigenschaften neigen chrom-manganlegierte Elektroden zu starker Rißanfälligkeit. Ein Zusatz von 1 % Ni bei 5 % Mn ergibt bei guten mechanischen Werten noch eine zu grobe Kornausbildung, und erst bei 3 % Ni werden überlegene Eigenschaften erreicht.

Bei 0,1 % Stickstoffzusatz tritt in nickelfreien Elektroden eine kaum feststellbare Verbesserung im Gefüge ein, während 0,25 % N zwar eine deutliche Verbesserung durch Kornverfeinerung ergibt, die Schweiß Eigenschaften aber verschlechtert.

Der Stickstoffzusatz von 0,25 % verbessert bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 % Ni die mechanischen Werte der Schweißverbindungen bedeutend, genügt aber nicht in den Schweißgutwerten. Bei 3 und 5 % Ni können jedoch mit stickstofflegierten Elektroden Gütewerte ähnlich denen von Elektroden mit 5 und 7 % Ni ohne Stickstoffzusatz erreicht werden.

Stickstoffhaltige Elektroden mit 3 und 5 % Mn ergeben in Schweißgut und Verbindung sehr gute Werte, genügen aber nicht im Zunderverhalten.

Die nachteilige Wirkung eines Stickstoffzusatzes auf Schweiß Eigenschaften und Schlackenausbildung kann durch die Anwesenheit von Mangan unter gleichzeitiger Verbesserung der Gütewerte aufgehoben und Nickel teilweise eingespart werden. Bei 3 % Mn werden durch 1 bis 2 % Ni ansteigende Verformungswerte der Schweißungen erreicht. Bei 5 % Mn und gleichen Nickelgehalten wie vorher treten keine weiteren Verbesserungen ein, aber das Zunderverhalten verschlechtert sich auffallend.

### Zusammenfassung

Zum Studium der Elektroden für zunderbeständige Stähle wurden niedriggekohlte Stähle mit 22 bis 24 % Cr und wechselnden Zusätzen von Nickel, Mangan und Stickstoff erschmolzen und daraus Kerndrähte hergestellt, auf die im Tauchverfahren eine Umhüllung auf Kalk-Flußspat-Basis aufgebracht wurde. Die Kerndrähte und Elektroden, ihr Schweißgut und Verbindungsschweißungen an einem hitzebeständigen, ferritisch-austenitischen Chromstahl wurden physikalisch-technologisch, mechanisch, chemisch und gefügetechnisch in Vergleich mit einer handelsüblichen, ferritisch-austenitischen Elektrode untersucht.

Das Abschmelzen der umhüllten Elektroden war mit Gleichstrom am Pluspol einwandfrei durchführbar. Die Schweiß Eigenschaften wurden mit steigendem Nickelgehalt günstiger. Durch Mangan wurde der Lichtbogen weicher und es wurden dadurch ungünstige Beeinflussungen der Verschweißbarkeit durch Stickstoff aufgehoben.

Zur Erreichung der besten Eigenschaften genügte weder ein Kerndraht von der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes mit 3 % Ni, noch eine Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes auf 0,10 %. Erst mit 5 % Ni wurden überlegene Eigenschaften erreicht, jedoch setzte eine weitere Erhöhung des Nickelgehaltes den Verzunderungswiderstand herab.

Auch bei Anwesenheit von Stickstoff war ein vollständiger Austausch von Nickel durch Mangan undurchführbar, jedoch war die Einsparung von 2 % Ni möglich. 5 % Mn ergaben mit 3 % Ni überlegene Elektroden, und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff war eine Herabsetzung von Mangan und Nickel möglich. Doch konnte auch bei Anwesenheit von Stickstoff auf austenitbildende Zusätze nicht verzichtet werden. Obwohl mit steigendem Stickstoffgehalt eine auffallende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eintrat, war der Zusatz wegen Neigung zu Porenbildung auf 0,25 % N begrenzt.

Nickel konnte bei Anwesenheit von 0,25 % N bis zu 2 % eingespart werden, und es ergaben sich mit 3 % Ni gute mechanische Eigenschaften, die durch 5 % Ni ohne Auftreten schädlicher Einflüsse weiter verbessert werden. Dagegen entsprachen stickstoffhaltige Elektroden mit erhöhten Mangangehalten nicht im Zunderverhalten, und auch eine teilweise Einsparung war nicht möglich.

Durch Mangan und Stickstoff gleichzeitig konnte weiter Nickel eingespart werden. In diesen Zusatzwerkstoffen mit nur 1 bis 2 % Ni verbesserten 0,25 % N die Dehnfähigkeit der Schweißungen und ergaben mit 3 bzw. 5 % Mn sehr gute Schweißeseigenschaften. Der höhere Mangangehalt wirkte aber nachteilig auf das Zunderverhalten.

Für den Kerndraht einer allen Ansprüchen gerechtwerdenden austenitisch-ferritischen Schweißelektrode hoher Hitzebeständigkeit wäre hiernach folgende Zusammensetzung vorzuschlagen:

| % C      | % Si    | % Mn | % Cr  | % Ni | % N  |
|----------|---------|------|-------|------|------|
| max. 0,1 | 0,8/1,0 | 3,0  | 22/24 | 1,5  | 0,25 |

### Summary

For the purpose of studying electrodes to be used for welding scaling resistant steels low carbon steels containing from 22 to 24 % chrome and varying percentages of nickel, mangan and nitrogen were made and used for making welding wires, which were given a coating on a lime-fluor spar basis in a submersion process. On a heat resisting ferritic-austenitic chrome steel the welding wires, the electrodes, the filling and the welds were subjected to physico-technological, mechanical, chemical and structural tests in comparison with a commercial ferritic-austenitic electrode. The fusing of the coated electrode was feasible at the positive pole with direct current without difficulty. The welding properties improved with the increasing nickel content. Mangan softened the welding arc, which counteracted the unfavorable influence of the nitrogen, upon the weldability.

Optimum properties could be attained neither with a welding wire of the composition of the basic material containing 3 % nickel nor by reducing the nitrogen content to 0,10 %. Only by increasing the nickel content to 5 % could superior properties be obtained, but a further increase of the nickel content lowered the scaling resistance. Even with nitrogen present a complete substitution of mangan for nickel was not feasible, but a saving of 2 % nickel was possible. A mangan content of 5 % together with a nickel content of 3 % resulted in superior electrodes, and the simultaneous presence of nitrogen made the reduction of the nickel and mangan contents possible, but even with nitrogen present austenite-forming additions could not be dispensed with. Although the increasing nitrogen content brought about a marked improvement of the mechanical properties, the nitrogen content had to be limited to 0,25 % owing to its pore-forming tendency.

The presence of 0,25 % nitrogen made possible a saving of nickel up to 2 %, and with 3 % nickel

good mechanical properties resulted. These could be enhanced by further increasing of the nickel content to 5 % without detrimental effects. However, an increase in the mangan content of electrodes containing nitrogen resulted in unsatisfactory scaling resistance. Nor was even a small saving of nickel possible.

The simultaneous presence of mangan and nitrogen made a further saving of nickel possible. The etpansability of he welds was improved if in these substitutes containing only 1 to 2 % nickel, 0,25 % nitrogen was present and a mangan content of 3 % or 5 % resulted in very good welding properties. However, the increased mangan content affected the scaling resistance adversely.

For welding wires of ferritic-austenitic welding electrodes of high scaling resistance that will meet all requirements we recommend consequently the following composition:

| % C        | % Si   | % Mn | % Cr   | % Ni  | % N    |
|------------|--------|------|--------|-------|--------|
| 0,1 % max. | 0,8—1% | 3 %  | 22—24% | 1,5 % | 0,25 % |

### Résumé

Pour examiner les électrodes pour des aciers inoxydables, des aciers avec une teneur basse en carbone, de 22 à 24 % Cr et des additions variantes de nickel, de manganèse et d'azote furent produits. On en fit des fils de soudure sur lesquels une couche à base de chaux — spath était mise par subversion. Les fils de soudure et les électrodes, les métaux soudés et les liaisons soudées au acier chrome ferritique — austénite résistant à la chaleur sont examinés et comparés à une électrode de ferrite-austénite de commerce quant à leur comportement physique, technologique, mécanique, chimique et structure.

La fusion des électrodes enveloppées au pôle positif était effectuée par courant continu irréprochablement. A une teneur croissante en nickel les qualités de soudure devenaient plus avantageuses. L'arc électrique devint plus mou par l'addition de manganèse et les influences désavantageuses de la qualité de soudure par l'azote en étaient éliminées.

Pour obtenir les meilleures caractéristiques il ne suffit ni un fil de soudure composé des matières premières avec 3 % Ni, ni de réduire la teneur en carbone à 0,10 %. Des caractéristiques supérieures étaient obtenues par une teneur en Ni de 5 %, mais il doit être constaté qu'une augmentation ultérieure de la teneur en Ni réduisit la résistance à l'oxydation.

Il était impossible de remplacer le nickel par le manganèse lors de la présence d'azote, toutefois il était possible de faire une économie de 2 % Ni.

Avec 5 % Mn et 3 % Ni il en résultaient des électrodes supérieures et lorsqu'il y avait en même temps de l'azote il était possible d'en réduire la teneur en manganèse et de nickel. Mais on ne pouvait se passer d'additions formant de l'austénite à la présence de l'azote.

Malgré le fait que les qualités caractéristiques augmentaient d'une manière remarquables avec la

teneur croissante en azote il fallait limiter l'addition à 0,25 % N pour éviter la formation des pores.

A la présence de 0,25 % N on pouvait économiser 2 % de nickel; et il en résultaient de bonnes qualités mécaniques et ces qualités furent améliorées par 5 % Ni sans provoquer des influences nuisibles. Par contre la résistance à l'oxydation baissait lorsqu'on utilisait des électrodes azoteuses à une teneur plus élevée en manganèse.

On réussit à faire des économies ultérieures par l'emploi simultané de manganèse et d'azote. Dans ces substances additionnelles avec une teneur de nickel de 1 à 2 % seulement l'extensibilité des soudures était améliorée par 0,25 % N; avec une teneur de 3 et 5 % Mn resp. il en résultaient des

qualités excellentes de soudure. Toutefois, une teneur plus élevée en manganèse influence défavorablement les résistances à l'oxydation.

On devrait donc proposer la composition suivante table pour obtenir le fil à soudure d'une électrode de ferrite-austénite résistante à la chaleur et qui répondrait à toutes demandes imposées à elle:

| % C      | % Si    | % Mn | % Cr  | % Ni | % N  |
|----------|---------|------|-------|------|------|
| 0,1 max. | 0,8—1,0 | 3,0  | 22—24 | 1,5  | 0,25 |

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr.-Ing. E. H. Schulz, Dortmund, für die wertvolle Unterstützung und Dir. Dr.-Ing. F. Pölguter, Bochum, für die Möglichkeit der praktischen Durchführung der Arbeit zu danken.

#### Literaturverzeichnis

- (1) H. Cornelius: Schweißen von korrosions- und hitzebeständigen Stählen. Deutsche Bearbeitung der amerikanischen Schrifttumsübersicht von W. Spraragen und C. E. Claussen. Z. VDI, Bd. 84 (1940), S. 132/136 und S. 173/177.
- (2) E. Houdremont: Die rostfreien Stähle, ihre Erzeugung und ihre Eigenschaften. Stahl und Eisen, 50 (1930), S. 1517/28.
- (3) F. Leitner: Schweißen von rost-, säure- und hitzebeständigen Cr- und Cr-Ni-Stählen. Die Schmelzschweißung, Jahrg. XI (1932), H. 9/10.
- (4) H. Hougardy u. P. Schierhold: Probleme beim Schweißen von rost-, säure- und hitzebeständigen Stählen. Z. f. wirtschaftl. Fertigung, H. 3 (1939).
- (5) W. Spraragen u. C. E. Claussen: Die Elektroschweißung von korrosionsfesten und zunderbeständigen Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen. Schrifttumsübersicht, bearbeitet von M. v. Pohl. Elektroschweißung, Jg. 10 (1939), S. 211/215.
- (6) G. Riederich: Der heutige Stand der hitzebeständigen Walz- und Schmiedestähle. Stahl und Eisen, 61 (1941), S. 852/60.
- (7) W. Tofaute u. H. Schottky: Ersatz von Nickel in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Stickstoff. Archiv f. Eisenhw., 14 (1940/41), S. 71/76.
- (8) F. Rapatz: Verwendungsmöglichkeiten von nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mit Stickstoffzusatz. Stahl und Eisen, 61 (1941), S. 1073/78.
- (9) H. J. Schiffler: Hitzebeständige Stähle und Legierungen. Werkstoff-Handbuch, 2. Auflage (1937), O 91.
- (10) H. J. Schiffler: Das Schweißen von hitzebeständigen Chrom-Aluminium-Stählen. Techn. Zbl. prakt. Metallbearb., Bd. 42 (1932), S. 324/29.
- (11) H. Schottky u. K. L. Zeyen: Die Schweißbarkeit der nichtrostenden und hochhitzebeständigen Stähle. Techn. Zbl. prakt. Metallbearb., Bd. 42 (1932), S. 316/24.
- (12) H. Schottky: Das Schweißen der warmfesten und hitzebeständigen Stahllegierungen. Z. VDI, 79 (1935), S. 41/46.
- (13) W. Tofaute: Das Schweißen von nichtrostenden, nickelfreien Chromstählen. Z. VDI, 81 (1937), S. 1117/22.
- (14) H. Hougardy u. G. Riederich: Über neuere rost-, säure- und zunderbeständige Stähle und ihre Anwendung. Metallwirtschaft, XVI. Jahrg. (1937), S. 1329/42.
- (15) V. W. Withmer: Die besten Verfahren zum Schweißen von rostfreiem Stahl. Weld. Engr. 23 (1938), S. 24/25.
- (16) T. R. Lichtenwalter: Das Schweißen rostfreier Chrom- und Chrom-Nickel-Legierungen. Weld. J., N. Y. 17 (1938), H. 4.
- (17) K. L. Zeyen u. H. Schottky: Das Schweißen legierter Stähle. Metallwirtschaft, Bd. 18 (1939), S. 343/47 und S. 363/66.
- (18) K. Bungardt: Über das Schweißen der nichtrostenden und säurebeständigen Stähle. Techn. Zbl. prakt. Metallbearb., Bd. 49 (1939), S. 706/08 und S. 753/56.
- (19) K. L. Zeyen: Die chemische Zusammensetzung von Schweißdrähten und ihre Veränderung bei der Schweißung. Techn. Mitt. Krupp, 3 (1935), S. 112/25.
- (20) K. Linden: Die Umwandlung im festen Zustande bei Manganstählen mit Gehalten bis 1,7 % C und 17 % Mn. Dr.-Ing.-Diss., T. H. Aachen (1933).
- (21) F. Pölguter: Fortschritte in der Erzeugung und Anwendung von hochlegiertem Stahlformguß. Intern. Gießereikongreß, Düsseldorf 1936.
- (22) M. Schmidt u. H. Legat: Hitzebeständige Chrom-Mangan-Stähle. Archiv f. Eisenhw., 10 (1936/37), S. 297/306.
- (23) F. Brühl: Gefüge und Eigenschaften von Chrom-Mangan-Stählen mit Gehalten von 1% C, 15% Mn und 30% Cr. Archiv f. Eisenhw., 10 (1936/37), S. 243/55.
- (24) H. Legat: Untersuchungen an 18/9-Chrom-Mangan-Stählen. Metallwirtschaft XVII (1938), S. 509/13.
- (25) E. Scheil u. E. H. Schulz: Hitzebeständige Chrom-Aluminium-Stähle. Archiv f. Eisenhw., 6 (1932/33), S. 155/60.
- (26) W. Oertel u. A. Schepers: Hitzebeständiger Stahl durch Legieren mit Chrom, Nickel, Aluminium und Silizium. Stahl und Eisen, 52 (1932), S. 511/13.
- (27) E. C. Bain u. W. E. Griffiths: Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 75 (1927), S. 166/213.
- (28) F. Wever u. W. Jellinghaus: Das Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Nickel. Mitt. K.-Wilh. Inst. Eisenforschg. 13 (1931), S. 93/108.
- (29) H. Krainer u. O. Mirt: Das Zustandsschaubild stickstoffhaltiger Chrom- und Chrom-Mangan-Stähle. Archiv f. Eisenhw., 15 (1941/42), S. 467/72.

- (30) H. Krainer u. M. Novak-Leoville: Das Zustandsschaubild stickstoffhaltiger Chrom-Nickel-Stähle. Archiv f. Eisenhw., 15 (1941/42), S. 507/18.
- (31) R. Scherer, G. Riederich u. H. Kessner: Die Wirkung von Stickstoff in austenitischen und austenitisch-ferritischen Chrom-Nickel-Stählen. Stahl und Eisen, 62 (1942), S. 347/52.
- (32) R. Franks: Die Wirkung von speziellen Zusätzen zu rostfreien Stählen. Trans. Amer. Soc. Met. 27 (1939), S. 505/29.
- (33) E. W. Colbeck u. R. P. Garner: Der Einfluß eines Stickstoffzusatzes und der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften eines Stahles mit hohem Chromgehalt. J. Iron Steel Inst. 139 (1939), S. 99/146.
- (34) O. Mirt: Zur Kenntnis der Ausscheidungshärtung im Schweißgut. Dr.-Ing.-Diss., T. H. Graz (1938).
- (35) P. Schafmeister u. R. Ergang: Die spröde Sigma-Phase im Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Mangan. Archiv f. Eisenhw., 12 (1939), S. 507/10.
- (36) P. Schafmeister u. R. Ergang: Das Zustandsschaubild Fe-Ni-Cr unter besonderer Berücksichtigung des nach Dauerglühung auftretenden spröden Gefügebestandteiles. Techn. Mitt. Krupp, 7 (1939), S. 5/14.
- (37) F. Rapatz u. W. Hummitzsch: Übergangsgefüge bei der Schmelzschweißung mit austenitischen Zusatzwerkstoffen. Archiv f. Eisenhw., 8 (1934/35), S. 555/56.

# Ordnungsprinzipien der anorganischen Stoffe

Von F. Machatschki, Universität Wien

*(Untersuchung über die Bewährung der an Silikaten gewonnenen Vorstellungen über mehr- bis unendlich-kernige Ionenkomplexe für die kristallchemische Betrachtung auch anderer Verbindungsklassen.)*

*(Investigation of the applicability of the theory regarding ion complexes built up from a plurality up to an infinite number of units to the crystallo-chemical study of other groups of compounds.)*

*(Recherches sur la possibilité d'application des théories sur les molécules de silicate comportant des complexes d'ions aux noyaux multiples jusqu'aux noyaux illimités servant de bases à l'étude chimico-cristallien d'autres classes de composés.)*

## I.

A. Werners im Jahre 1893 aufgestellte Komplexionentheorie in Verbindung mit der Einführung des Koordinationsbegriffes hat der chemischen Konstitutionsforschung auf anorganischem Gebiete grundlegend neue Wege gewiesen, die sich schon anfänglich in einem großen Bereich als sehr fruchtbringend erwiesen. Werners, an die Vorstellung der Existenz abgeschlossener Moleküle gebundenes Koordinationsprinzip erfuhr eine unerwartete Erweiterung durch die an die bahnbrechende Entdeckung M. v. Laues (1912) sich unmittelbar anschließende, von den beiden Bragg begonnene und weitgehend geförderte Erforschung des Aufbaues der festen anorganischen Stoffe, welche, die Bedeutung des Koordinationsprinzips unterstreichend und seinen Geltungsbereich ausdehnend, eine weitgehende Loslösung von der Vorstellung des Bestehens abgeschlossener Moleküle zumindest im festen Zustand, für kompliziertere Verbindungen aber allgemein, nach sich zog. Im Anschluß daran wurden besonders durch V. M. Goldschmidt durch umfangreiche, systematische Untersuchungen an einfachen Verbindungen die Koordinationsgesetzmäßigkeiten herausgearbeitet. Erstmals wurde dann an den Silikaten, wiederum unter entscheidender Beteiligung von W. L. Bragg gezeigt, wie sich der Aufbau dieser Stoffe durch Erweiterung der Koordinationsvorstellung nach Richtung von unendlichen Koordinationsverbänden ein-, zwei- und dreidimensionalen Charakters (Koordinationsverbände höherer Ordnung) hin, die ihre Anfänge schon in die vorkristallinen Zustände (Schmelzen, Gläser) hinein erstrecken, deuten läßt. Damit wurde ein großes, vielumstrittenes Gebiet der anorganischen Konstitutionsforschung in feste Bahnen gelenkt und der Chemiker wie der Mineraloge nach zahlreichen vergeblichen Versuchen einer großen Sorge enthoben. Die Silikate seien für die folgenden vergleichenden Darlegungen als Ausgangspunkt gewählt.

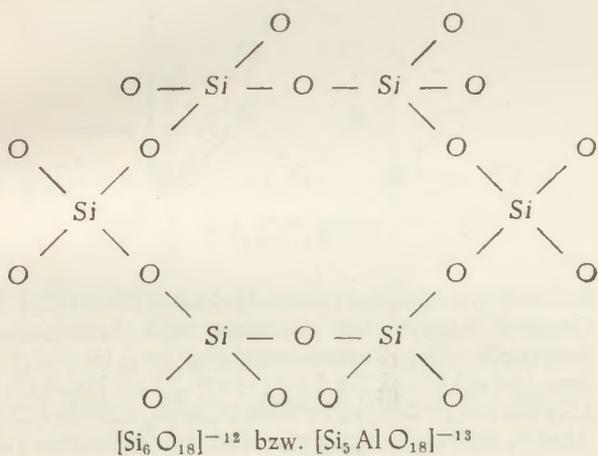
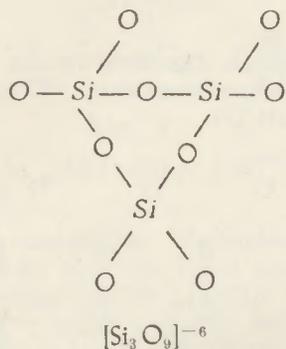
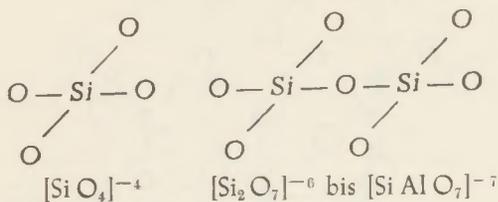
## II.

Die Rolle, die das Koordinationsprinzip im Aufbau anorganischer Kristalle spielt, wurde schon frühzeitig erkannt und hervorgehoben (P. Pfeiffer 1915, P. Niggli 1916). Man zögerte lange, daraus die Konsequenzen für die Vorstellungen vom Aufbau von solchen anorganischen Verbindungen zu ziehen, deren

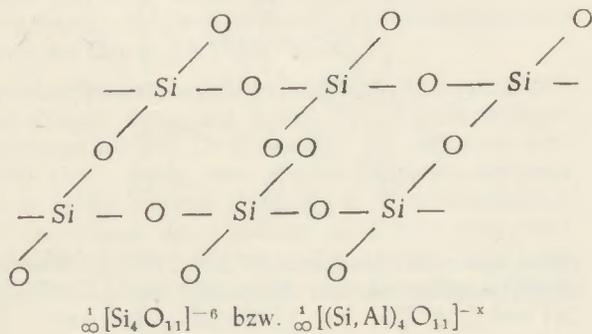
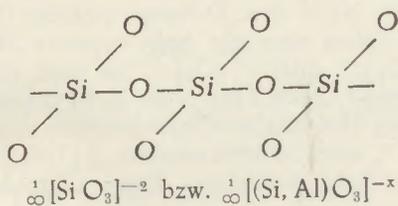
Kristallbaueinheiten noch nicht bekannt waren. Das galt zum Beispiel für das umfangreiche Gebiet der Silikate, für welche noch 1927 an die Vorstellungen der organischen Molekülchemie anklingende Molekularformeln aufgestellt wurden (W. Wahl 1927). In einer Diskussion über die Quarzstruktur hat P. Niggli 1926 in einem kurzen, leicht übersehbaren Satz die Möglichkeit der Deutung von Silikaten im Sinne von unendlichen Koordinationsverbänden gestreift; wir lesen in Zs. Krist. 63, 309: „Dieses Erkenntnis (gemeint ist die Erkenntnis von der dreidimensional unendlichen Verbindung der Si-Atome über jedes tetraedrisch koordinierte O-Atom mit den nächst benachbarten Si-Atomen. D. Verf.) ist von fundamentaler Bedeutung für die Konstitution der hochsilifizierten Silikate; doch soll darauf nicht näher eingegangen werden.“ Bald darauf konnte unter Bedacht auf die wenigen, damals bekannten, einfacheren Silikatstrukturen (W. L. Bragg und Mitarb., G. Menzer) und basierend auf der Annahme von endlichen bis unendlichen  $\text{SiO}_4$ -Tetraederverbänden mit teilweisem Ersatz von  $\text{Si}^{+4}$  durch  $\text{Al}^{+3}$  ein Schema über die Grundprinzipien des Aufbaues der Silikate entworfen werden (F. Machatschki 1928, L. Pauling 1929), das durch die folgende, rasch vorwärtsschreitende Silikatstrukturforschung (W. L. Bragg und viele Mitarbeiter, L. Pauling, B. E. Warren usw.) bestätigt und erweitert wurde.

Wir wissen heute, daß in den Silikaten die Si-Ionen ohne Rücksicht auf das Verhältnis Si : O in der Summenformel stets von 4 O-Ionen tetraedrisch umgeben sind und sehr häufig in verschiedenem Umfange (bis etwa zur Hälfte) durch  $\text{Al}^{+3}$ -Ionen ersetzt werden. Dem verschiedenen Verhältnis Si : O in der Summenformel wird in der Struktur dadurch Rechnung getragen, daß ein Teil der O-Ionen ebenso wie die etwa auftretenden anderen Anionen) als Anionen II. Art koordinativ nicht an die Si-Ionen gebunden ist, sondern nur an die größeren Kationen der Struktur (Kationen II. Art); oder dadurch, daß die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bei einem Si-O-Abstand von wenig mehr als 1,6 Å sich zu endlichen oder unendlichen Komplexen zusammenschließen. Die wichtigsten dieser Komplexe in schematischer Darstellung sind die folgenden (Es werden nur die für Vergleichszwecke mit den späteren Darlegungen benötigten Haupttypen angeführt; dabei sind in den Formelbildern die Tetraeder planar dargestellt; man vergleiche hierzu auch den Aufsatz von F. Spusta in Radex-Rundschau 1951, 87 ff.):

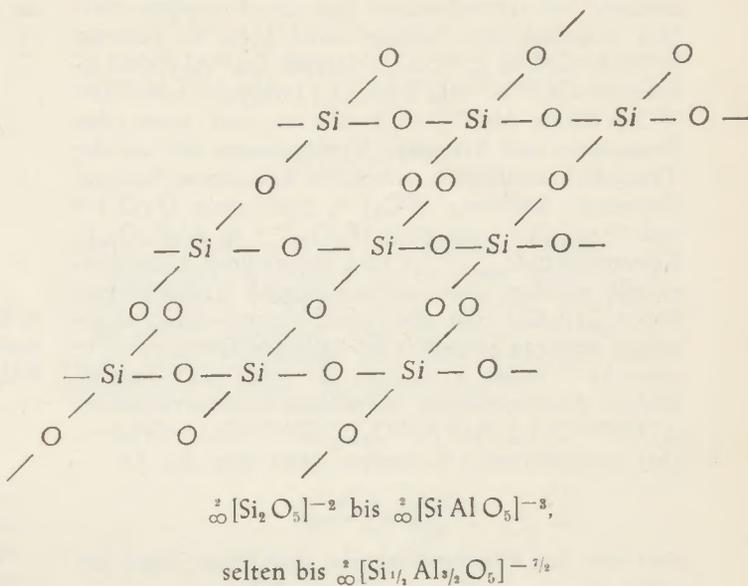
Endlichkernige Tetraeder-Verbände:



Ketten- und Bänderkomplexe:



Schichtkomplexe:



Gerüstkomplexe (Abb. 1) z. B.  ${}^3_{\infty}[SiAlO_4]^{-1}$ ,  
 ${}^3_{\infty}[Si_3AlO_8]^{-1}$ ,  ${}^3_{\infty}[Si_2AlO_6]^{-1}$

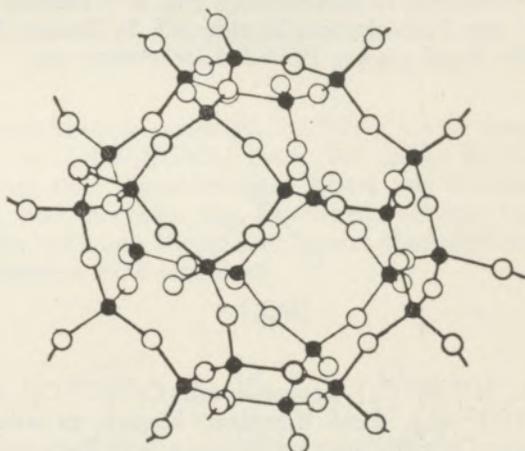


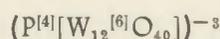
Abb. 1

Dreidimensionales Gerüst von (Si, Al) O<sub>4</sub>-Tetraedern von der Zusammensetzung  ${}^3_{\infty}[(Si, Al)O_2]^{-x}$

III.

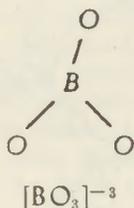
Es konnte auch bald darauf verwiesen werden, daß die Silikate unter den anorganischen Stoffen hinsichtlich der Befähigung zur Bildung von Komplexen höherer Ordnung keine Ausnahmestellung einnehmen. Eine Sonderstellung besteht nur insofern, als beim Silicium die Vierwertigkeit mit der Vierkoordination zusammenfällt, was die Bildung sehr verschiedenartiger Komplexe begünstigt. Ein weiterer Unterschied gegenüber anderen Verbindungsgruppen besteht noch darin, daß die Bindungsfestigkeit und sogar Bindungsart innerhalb der Komplexe von der rein heteropolaren bis zur homöopolaren (letzteres beim Vorliegen von kleinen, hochwertigen Kationen und leichter polarisierbaren Anionen; auch schon bei den Silikaten!) je nach der Art der Verbindungen variiert. Abgesehen

davon, daß zum Beispiel Orthophosphate und Orthoarsenate bei tetraedrischem Bau der Komplexe vielfach isomorph mit Silikaten sind<sup>1)</sup> (z. B. Xenotim  $Y^{[6]}[PO_4]$ -Zirkon  $Zr^{[8]}[SiO_4]$ ; Granat  $Ca_3^{[8]}Al_2^{[6]}[SiO_4]_3$ -Beriit  $Ca_2^{[8]}Na^{[8]}Mg_2^{[6]}[AsO_4]_3$ ; Lithiophilin  $Mn^{[6]}Li^{[6]}[PO_4]$ -Olivin  $Mg_2^{[6]}[SiO_4]$ ) gibt es auch unter den Phosphaten und Arsenaten Verbindungen mit auf der Tetraederkoordination ruhenden Komplexen höherer Ordnung: Einkernig  $[PO_4]^{-3}$ , zweikernig  $[P_2O_7]^{-4}$  und  $[As_2O_7]^{-4}$ , vierkernig  $[P_4O_{12}]^{-4}$  in  $Al_4[P_4O_{12}]_3$ . Kettenverbände  ${}^{\infty}[PO_3]$  sind bisher noch nicht festgestellt worden, aber durchaus möglich<sup>2)</sup>; Schichtverbände  ${}^{\infty}[P_2O_5]$  sind aber schon elektrostatisch abgesättigt, dagegen entstehen bei hälftigem Ersatz von  $P^{+5}$  oder  $As^{+5}$  durch  $Al^{+3}$  oder  $B^{+3}$  den  $SiO_2$ -Formen analoge dreidimensionale unendliche Strukturverbände:  ${}^{\infty}[Al^{[4]}P^{[4]}O_4]$ ,  ${}^{\infty}[Al^{[4]}As^{[4]}O_4]$ ,  ${}^{\infty}[B^{[4]}P^{[4]}O_4]$ . — Viel —, aber endlichkernige Komplexe etwa von der Art

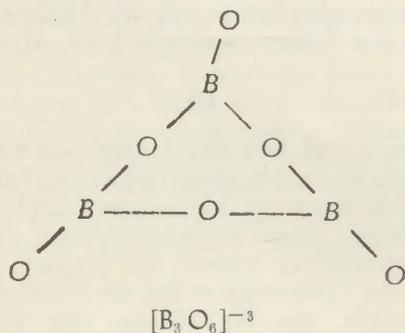


sind von den Heteropolysäuren und ihren Salzen her bekannt.

Die Möglichkeit zur Bildung von Komplexen höherer Ordnung ist auch keineswegs auf Tetraederkomplexe beschränkt. Nehmen wir zum Beispiel die Borverbindungen: In Borosilikaten tritt  $B^{+3}$  vielfach wie  $Si^{+4}$  mit Tetraederkoordination auf. In Boraten liegt in der Regel planare Dreieckskoordination vor:



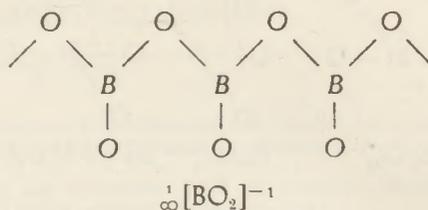
z. B.  $Sc^{[6]}[B^{[3]}O_3]$  isomorph mit  $Ca^{[6]}[C^{[3]}O_3]$  und  $Na^{[6]}[N^{[3]}O_3]$ ; diese Komplexe können zu solchen höherer Ordnung zusammentreten, z. B. zu dreikernigen Ringkomplexen:



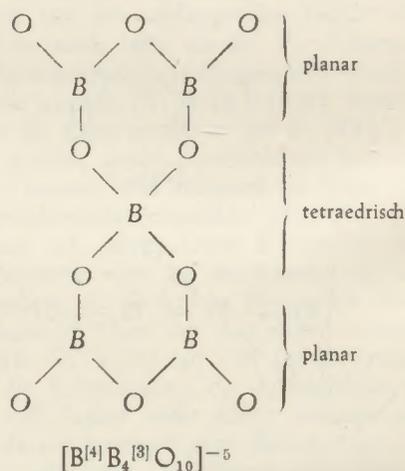
<sup>1)</sup> Die Zahl in [ ] rechts ober dem Elementsymbol bedeutet die Koordinationszahl.

<sup>2)</sup> Metaphosphate von hohem Molekulargewicht (7000 oder mehr) wurden von Ingelman und Malmgren 1950 (1) im vorkristallinen Zustand im Schimmelpilz *Aspergillus niger* nachgewiesen; offenbar handelt es sich dabei um hochmolekulare Kettenverbände.

$[B_3^{[3]}O_6]^{-3}$  in  $K_3[B_3O_6]$ , oder bei anderen Metaboraten zu Kettenkomplexen  ${}^{\infty}[B^{[3]}O_2]^{-1}$ ,

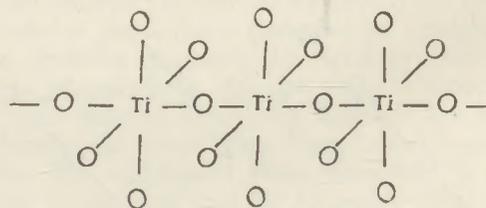


z. B. in  ${}^{\infty}Ca[BO_2]_2$ . Eigenartig ist der Bau der fünf-kernigen Pentaboratkomplexes  $[B^{[4]}_4B^{[3]}O_{10}]^{-5}$  in  $KH_4[B_5O_{10}] \cdot 2H_2O$ :



Ketten von dreieckig-pyramidal gebauten  $[Sb(As)O_3]^{-1}$ -Gruppen wurden bei Arseniten und Antimoniten festgestellt; ihre Zusammensetzung ist  ${}^{\infty}[Sb^{[3]}O_2]^{-1}$  bzw.  ${}^{\infty}[AsO_2]^{-1}$ : S. S t ä h l (1943)  ${}^{\infty}[Sb_2^{[3]}O_4]$ ; J. Z e m a n n (1950/51)  ${}^{\infty}[Fe^{[6]}[Sb_2O_4]]$  und  ${}^{\infty}[Cu^{[6]}[As_2O_4]]$ . Ähnlich gebaute Ketten treten auch bei Sulfosalzen auf.

$Ti^{+4}$  tritt in seinen Sauerstoffverbindungen im Gegensatz zu  $Si^{+4}$  in oktaedrischer Sechskoordination auf; gleiches gilt auch von den größtenähnlichen Kationen  $Sb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$ ,  $Nb^{+5}$  usw. Derartige einfache Oktaederkomplexe haben eine sehr hohe negative Aufladung, z. B.  $[TiO_6]^{-8}$  oder  $[TaO_6]^{-7}$ . Sie sind selbständig kaum bekannt. Auch Ring- oder Kettenkomplexe bei Verbindung über einzelne Oktaederecken, zum Beispiel  ${}^{\infty}[TiO_5]^{-6}$ , oder Schichtkomplexe  ${}^{\infty}[TiO_4]^{-4}$  haben noch eine hohe Aufladung. Einen Oktaederkettenkomplex:



kennt man vom Pseudobrookit  ${}^{\infty}Fe_2[TiO_5]$ . Oktaederschichtkomplexe wurden festgestellt bei  ${}^{\infty}Sb^{+3}[Sb^{+5}O_4]$  und  ${}^{\infty}Bi^{+3}[Ta^{+5}O_4]$  (Abb. 2). — Erst bei

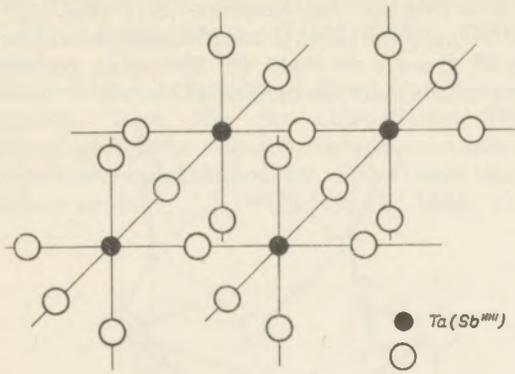
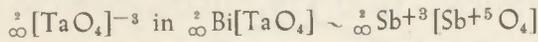


Abb. 2



dreidimensional unendlicher Verbindung der Koordinationsoktaeder über alle Ecken ergibt sich eine niedrigere Aufladung, z. B. für  ${}^3_{\infty}[\text{TiO}_3]^{-2}$  beziehungsweise  ${}^3_{\infty}[\text{NbO}_3]^{-1}$ ; solche sind z. B. bei den Perowskiten  ${}^3_{\infty}\text{Ca}^{12}[\text{Ti}^{6}\text{O}_3]$  oder  ${}^3_{\infty}\text{Na}^{12}[\text{Nb}^{6}\text{O}_3]$  bekannt

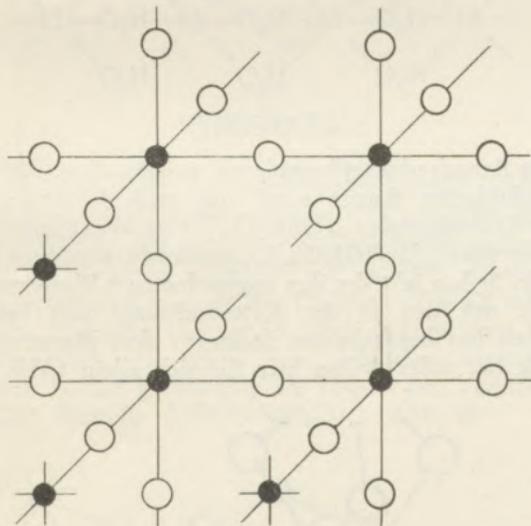
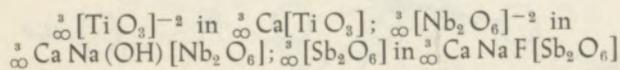
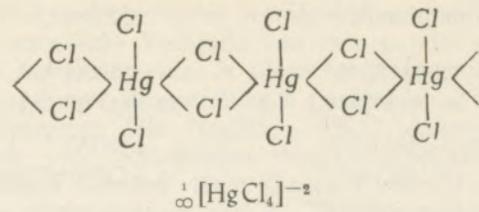


Abb. 3

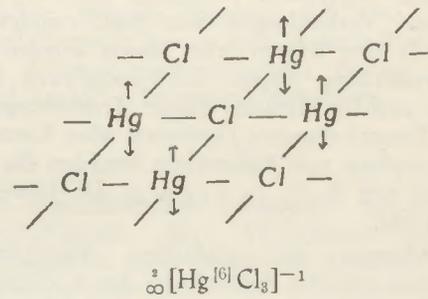


(Abb. 3); ganz ähnlich nach dem Prinzip von dreidimensionalen Oktaedergerüsten sind Ferrocyanalkalium und eine Reihe von verwandten Verbindungen gebaut; die Strukturformel für Ferrokali ferrocyanid ist daher:  ${}^3_{\infty}\text{K}^{12}[\text{Fe}^{6}(\text{CN})_3]$ .

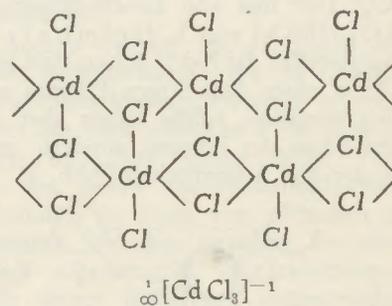
Niedrigerwertig werden Einzelkomplexe oktaedrischer Bauart, wenn wie bei  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (selbständiger einkerniger  $[\text{Pt}^{6}\text{Cl}_6]^{-2}$ -Komplex) die Anionen einwertig sind. Auch von diesen Halogenkomplexen gibt es solche höherer Ordnung, z. B. in Kettenform mit Verbindung der Oktaeder zu Ketten über zwei gegenüberliegende Kanten, also jeweils über ein Paar von Chlorionen, z. B. der Komplex  ${}^1_{\infty}[\text{Hg}^{6}\text{Cl}_4]^{-2}$  in  ${}^1_{\infty}\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$



oder in Schichtform, wobei im Komplex  ${}^2_{\infty}[\text{HgCl}_3]^{-1}$  in  ${}^2_{\infty}(\text{NH}_4)[\text{HgCl}_3]$  allerdings die vier mit anderen Hg-Ionen geteilten Cl-Ionen jedes Oktaeders insgesamt 4 Hg-Ionen zugeordnet sind; die beiden letzten Cl-Ionen jedes Oktaeders sind dem Schichtbau entsprechend nur einem Hg koordiniert<sup>3)</sup>:



Doppelkettenkomplexe  ${}^1_{\infty}[\text{Cd}^{6}\text{Cl}_3]^{-1}$  sind festgestellt für  ${}^1_{\infty}(\text{NH}_4)[\text{CdCl}_3]$ ; auch hier erfolgt die Verbindung über Oktaederkanten (Paare von Cl-Ionen) nicht nur innerhalb der Einzelkette, sondern auch bei der seitlichen Verbindung zweier Oktaederketten miteinander zu einem Band:



Mit den Tetraederkomplexen der Silikate lassen sich besonders gut die Aluminiumfluoride bei oktaedrischer Koordination der F-Ionen um die Al-Ionen parallelisieren. Die Verbindung der  $\text{AlF}_6$ -Oktaeder erfolgt in den unten angeführten Beispielen überall über Ecken, wie das bei der Verbindung der Tetraeder in den Silikaten der Fall ist.

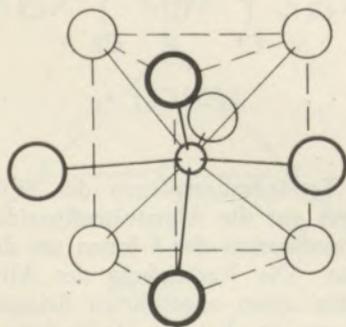
<sup>3)</sup> Zwecks Vermeidung von Unklarheiten sind die Lagen der außerhalb der Zeichenebene in der Schicht liegenden, nur an je ein Hg<sup>6+</sup> angelagerten Cl-Ionen durch nichtbeschriftete Vertikalpfeile angedeutet.

| Aluminiumfluoride <sup>4)</sup>   | Silikate   |
|---|--|
| einkernig $[\text{AlF}_6]^{-3}$<br>in $\text{Na}_3^{[6]}[\text{AlF}_6]$   | $[\text{SiO}_4]^{-4}$<br>in $\text{Mg}_2^{[6]}\text{SiO}_4$  |
| Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{AlF}_3]^{-2}$<br>in $\frac{1}{\infty}\text{Ti}_2[\text{AlF}_3]$  | $\frac{1}{\infty}[\text{SiO}_3]^{-2}$<br>in $\frac{1}{\infty}\text{Ca}^{[6]}\text{Mg}^{[6]}[\text{SiO}_3]_2$                 |
| Schichten $\frac{2}{\infty}[\text{AlF}_4]^{-1}$<br>in $\frac{2}{\infty}\text{Ti}[\text{AlF}_4]$   | $\frac{2}{\infty}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$<br>in $\frac{2}{\infty}(\text{OH})_4\text{Al}_2^{[6]}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ |
| Gerüste $\frac{3}{\infty}[(\text{Al}, \text{Mg})\text{F}_6]^{-3}$<br>in $\frac{3}{\infty}\text{Na}_2^{[9]}[(\text{Al}, \text{Mg})\text{F}_3]_2(\text{H}_2\text{O}, \text{F})$ | $\frac{3}{\infty}[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]^{-x}$<br>in $\frac{3}{\infty}\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_9]$          |
| Gerüste, neutral $\frac{3}{\infty}[\text{AlF}_3]$   | $\frac{3}{\infty}[\text{SiO}_2]$   |

## IV

Durch die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte wurde auch weitgehend Aufschluß über die Konstitution von Verbindungen mit Aquokomplexen gewonnen. In den letzten zehn Jahren wurden besonders verschiedene Typen von Komplexen höherer Ordnung auch im Bereiche dieser Verbindungen festgestellt. Bemerkenswerte Ergebnisse über Ketten- und Schichtkomplexe von Aquosalzen brachten die Untersuchungen von A. T. Jensen in den Jahren 1940 bis 1948 (4).

Verbindungen mit einfachen Aquokomplexen waren schon seit der Aufstellung der Koordinationstheorie durch A. Werner vielfach Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen; die statistische Austauschfähigkeit des Wassers durch Ammoniak wurde um 1928 von O. Hassel dargetan. Unter den Aquokomplexen sind sehr verbreitet die oktaedrisch gebauten Hexaquo-Ionen. Es sei hier nur der Komplex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  in  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  und der Komplex  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]$  erwähnt. Tetraedrisch ist der Kleinheit der Be-Ionen entsprechend der Bau des Tetraquokomplexes  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$  in  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SO}_4]$ . Der Bau von Enneakomplexen wurde für  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{BrO}_3]$  von L. Helmholtz im Jahre 1939 (5) festgestellt; die  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen sind sehr regelmäßig in Form eines dreiseitigen Prismas von Wassermolekülen umgeben, solche sitzen aber nicht nur in den sechs Ecken des Prismas, sondern auch über den Mitten der drei Seitenflächen (Abb. 4):

Abb. 4  $[\text{Nd}^{[9]}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$  in  $[\text{Nd}^{[9]}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}[\text{BrO}_3]_3$ 

<sup>4)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der Strukturen der Al-Doppelfluoride, basierend auf den Untersuchungen von C. Brosset, A. Byström, G. Menzer, A. Pabst usw., hat A. Pabst 1950 (3) gegeben; man vergleiche auch F. Machatschki 1939 (2).

Zweikernig ist der Komplex  $[\text{Sr}_2^{[6]}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{+4}$  in  $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{Ni}^{[4]}(\text{CN})_4]_2$ ; zwei Hexaquo-komplexe sind nach H. Lambot 1943 (6) über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden (Abb. 5):

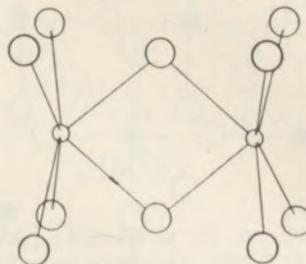
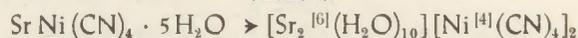
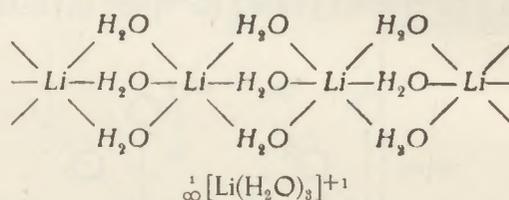


Abb. 5



Ein Beispiel für einen eindimensional unendlichen Komplex ist der Kettenkomplex  $\frac{1}{\infty}[\text{Li}^{[6]}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+1}$  in  $\frac{1}{\infty}[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ClO}_4]$ ; Hexaquo-teilkomplexe sind nach beiden Seiten in der Kettenrichtung durch je drei gemeinsame Wassermoleküle miteinander verbunden:



Aus Enneahydratteilkomplexen von der oben (Abb. 4) geschilderten Bauart setzt sich nach Jensen (4) der Kettenkomplex  $\frac{1}{\infty}[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  im stengelartig kristallisierenden  $\frac{1}{\infty}[\text{Sr}^{[9]}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  zusammen; wiederum teilt jedes Sr-Ion je 3 der ihm zugeordneten 9 Wassermoleküle mit den in der Kettenrichtung nach beiden Seiten hin benachbarten Sr-Ionen; drei Wassermoleküle hat jedes Sr-Ion hier für sich allein (Abb. 6).

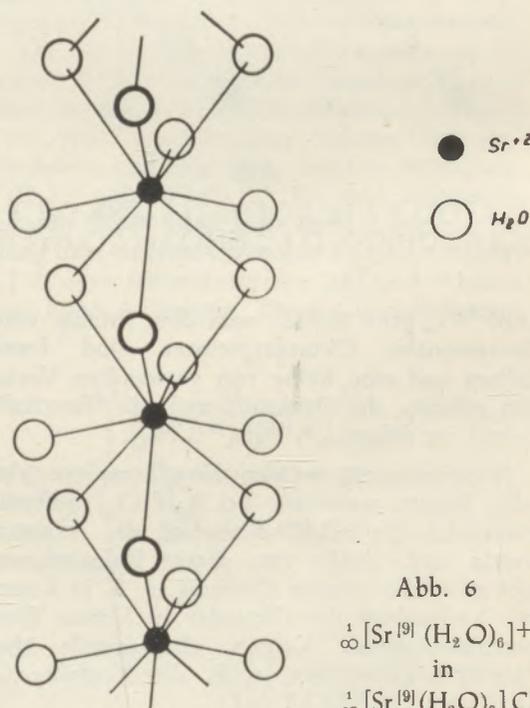
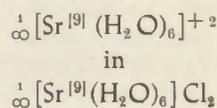


Abb. 6



Im Lithiumhydroxyd - Monohydrat sind nach R. Pepinsky 1939 (7) am Aufbau der tetraedrischen Teilkomplexe neben Wassermolekülen Hydroxyl-Ionen beteiligt. Die Verkettung der Komplexe führt hier zur Doppelketten-(Bänder-) Bildung, aber nicht von Ionencharakter, sondern von Doppelkettenmolekülcharakter. Die Formel der Verbindung ist daher  $\infty [\text{Li}^{[4]}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (Abb. 7).

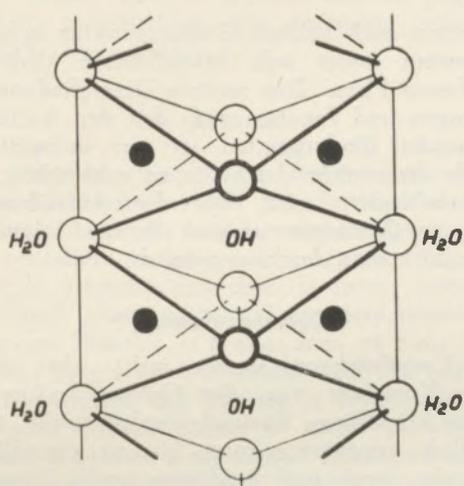


Abb. 7  
 $\infty [\text{Li}^{[4]}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$

Auch im tafelig kristallisierenden Strontiumchlorid-Dihydrat treten nach Jensen (4) gemischte Komplexe auf. An der verzerrt würfelfigen Achtkoordination um die Sr-Ionen beteiligen sich nämlich neben den Wassermolekülen auch die Cl-Ionen. Die Oktokomplexe sind über je zwei Cl-Ionen oder je zwei Wassermoleküle zu unendlichen Schichten verbunden, deren Formel gleichzeitig die Formel der Verbindung selbst darstellt:  $\infty [\text{Sr}^{[8]}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Abb. 8).

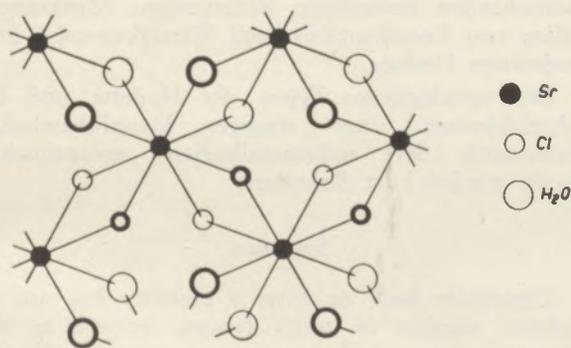


Abb. 8  
 $\infty [\text{Sr}^{[8]}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse ebenfalls nach Jensen bei dem tafelig kristallisierenden Bariumchlorid-Dihydrat  $\infty [\text{Ba}^{[8]}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Strontiumchlorid-Dihydrat liegt darin, daß hier in den einzelnen Schichten jedes Ba-Ion mit seinen vier benachbarten Ba-Ionen jeweils über e i n Cl-Ion und e i n  $\text{H}_2\text{O}$  verbunden ist.

Noch nicht gefunden wurden bisher dreidimensional unendliche Verbände von (reinen oder gemischten) Aquokomplexen. Es schien bei in dieser Richtung angestellten Untersuchungen anfänglich, daß im Schlipfeschen Salz  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  derartige Verbände von oktaedrischen  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Teilkomplexen vorliegen könnten. Nach Grund und Preisinger 1949 (8) liegen aber die Verhältnisse hier unerwartet kompliziert, insofern, als wohl zwei Drittel der Na-Ionen oktaedrisch beziehungsweise prismatisch von je sechs Wassermolekülen umgeben sind, das letzte Drittel aber von 3  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 S. Man könnte die Struktur durch die Annahme von zweikernigen Aquokomplexen  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{+2}$ , die über weitere Na-Ionen und durch die komplexen tetraedrischen  $[\text{SbS}_4]^-$ -Ionen verbunden sind, deuten; die Formel wäre dann:  $[\text{Na}_2^{[6]}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Na}^{[6]}[\text{SbS}_4]$ . Neuere Untersuchungen (Grund und Preisinger 1950) (9) haben übrigens ergeben, daß eine Reihe von Sulfosalz-Ennehydraten und Sauerstoffsalzen (Phosphate, Arsenate) entsprechender Formel ein weitgehend analoges Bauprinzip aufweisen.

## V

Die Aquokomplexe erschöpfen bekanntlich die Mannigfaltigkeit der Kristallwasserbindungen keineswegs. Da wäre einmal der Klumpenhydrate zu gedenken, welche durch die Heteropolysäuren und ihre Salze, wohl aber auch in modifizierter Form durch andere Verbindungen dargestellt werden; sie enthalten Aggregationen einer größeren Anzahl von Wassermolekülen in gegenseitiger tetraedrischer Gruppierung wie im Eis; ein H-Ion oder ein Metallkation bildet den Kern solcher kompliziert aufgebauter Wasserkomplexe, z. B. von der Formel  $[\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{+3}$ ; diese wieder treten mit den früher erwähnten mehrkörnigen Anionenkomplexen etwa vom Typus  $(\text{P}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}])^{-3}$  in Wechselverbindung zum Kristallgitter zusammen.

Eine andere Gruppe von Hydraten sind die Hydrate mit Anionenwasser, das im Gegensatz zu den Aquokomplexen koordinativ nicht an Kationen, sondern über die zwei positiven Pole allein an Anionen gebunden ist. Hier wären einige Tonsilikate zu nennen, bei denen die Wassermoleküle, an Anionen gebunden, in Form von einfachen oder zusammengesetzten Schichten zwischen die ebenfalls elektrostatisch abgesättigten Silikatschichten eingelagert sind; sie zeigen häufig ein ausgesprochenes Quellvermögen; auch das in den Kanälen von Beryllen und Cordieriten stets vorhandene Wasser gehört hierher. In den hier genannten Fällen führt die bei tiefen Temperaturen erfolgende thermische Entwässerung keineswegs zum Zusammenbruch des Kristallgitters. Letzteres gilt auch für das Wasser der großen Gruppe der Zeolithe mit ihrem eigenartigen Verhalten bei der Wasserabgabe (Zeolithwasser); die Wassermoleküle sind hier an Anionen gebunden, aber auch (ohne typische Komplexbildung) an die selbst wenig stabil in das Gitter eingebauten, großen, niedrigwertigen Kationen zweiter Art.

Noch nicht gesichert sind Hydrate, die ich als Eishydrate bezeichnen möchte: Die Strukturen zweier

Modifikationen des Eises sind bekannt. Sie schließen sich beide enge an die Strukturen der weniger dichten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen an. Das gewöhnliche Eis hat hexagonale Tridymitstruktur; Wasserdampf, der um  $-100^\circ$  auf entsprechend gekühlte Kollodiumhäutchen aufgetragen wird, ergibt nach H. König 1944 (10) ein Eis mit kubischer Cristobalitstruktur. In beiden Fällen sind die Wassermoleküle tetraedrisch zueinander gruppiert und bilden sohin ein großlückiges Gerüst. Nun gibt es tiefschmelzende Hydrate von großen Volumen, die nach Gitterkonstanten und Elementarkörperinhalt dem tetragonalen Cristobalit (und damit der kubischen Eisform) sehr nahe stehen. Zu ihnen gehört die tetragonal kristallisierende Verbindung  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , deren Formel wahrscheinlich richtig  $\text{Na}_2(\text{OH})(\text{SH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zu schreiben ist; es ist anzunehmen, daß hier eine dreidimensional unendliche, cristobalitähnliche Gruppierung von Wassermolekülen vorliegt, in deren weiträumige Lücken die Na-, OH- und SH-Ionen eingebaut sind.

## VI

Man könnte daran denken, auf den nach den vorausgehenden Darlegungen erkannten Zusammenhängen im Aufbau sehr verschiedener Verbindungen basierend ein Systematik jener anorganischen Verbindungen aufzubauen, die aus mehr als zwei kristallchemisch verschiedenen Bestandteilen bestehen. Dahingehende Überlegungen, die von vorneherein eine detaillierte Kenntnis der Konstitution voraussetzen, führen aber nicht zum Ziel einer eindeutigen Einreihungsmöglichkeit, da die verschiedensten Übergangstypen zu beobachten sind, unter anderem, wie früher mehrfach angedeutet, auch Übergänge von ionisierten Verbänden zu molekularen, wenn auch unendlichen Verbänden. Für eine künstliche, strenge Systematik der anorganischen Verbindungen nach ihrem kristallinen Aufbau wird man zweckmäßigerweise wohl auf ganz primitive Anordnungsprinzipien zurückgreifen müssen (11): Die Zusammensetzung eines kristallisierten anorganischen Stoffes ist durch das Verhältnis der kristallchemisch verschiedenen Bestandteile gegeben; dieses wird in der Summenformel dargestellt, die freilich mit Rücksicht auf Unregelmäßigkeiten im Kristallbau vielfach eine gewisse Variationsbreite beansprucht. Der kristalline Aufbau eines Stoffes ist dann über die Summenformel hinaus noch durch die Bindungsart und die Koordinationszahlen bestimmt, welche letztere wieder von den wirklichen und scheinbaren Elementarbestandteilgrößen und deren Polarisations-eigenschaften abhängen. Grundsätzlich gleichartig aufgebaute Stoffe gehören einem Strukturtypus an, von welchem auf jeden Formeltypus eine größere oder kleinere Anzahl entfallen. Der Typus der Summenformel (12) ist kennzeichnend für die Ordnung (oder Klasse) der Verbindung, der Strukturtypus für die Familie; innerhalb eines Strukturtypus sind wiederum verschiedene Verbindungen durch auch bei gewöhnlicher Temperatur stabile Mischkristalle miteinander verbunden; eine solche, oft sehr mannigfaltig zusammengesetzte Reihe stellt eine Verbindungsgattung dar, ihre nach Geschmack abgrenzbaren chemischen Varianten

(Grenzkomponenten oder bestimmte Mischkristallbereiche) die Verbindungsarten. Der Strukturtypus wird durch die Strukturformel gekennzeichnet, welche in möglichst übersichtlicher, aber doch vielsagender Art die Koordinationsverhältnisse, bei komplizierter zusammengesetzten Stoffen auch die Art der Komplexbildung und deren endlichen oder unendlichen Charakter erkennen lassen soll. In den vorausgegangenen Darlegungen wurden vielfach solche Strukturformeln benutzt.

In einem nach solchen Gesichtspunkten aufgestellten System findet jede kristallisierte Verbindung ihren festen Platz. Eine weitere Untergliederung der Ordnungen und Familien nach den den Aufbau beherrschenden Bindungsarten ist nur insoweit möglich, als diese nicht durch die so zahlreichen Übergänge behindert wird. Bei der Aufteilung der Familie in Gattungen ist eine Berücksichtigung der Bindungsart aber durchaus möglich.

## Zusammenfassung

Die Komplexchemie kannte mehr- aber endlich-kernige Komplexe von den Heteropolysäuren her. Für den kristallinen Zustand wurden solche in der wesentlich erweiterten Form bis zu unendlich-kernigen, ein-, zwei- und dreidimensionalen Komplexen erstmalig erkannt. Wenn man von der Verschiedenheit des Bindungscharakters innerhalb der Komplexe absieht, der in den meisten Fällen seinem Grade nach gar nicht direkt bestimmt werden konnte, sondern vorläufig nur aus den allgemeinen Polarisations-eigenschaften der Ionen erschlossen werden kann, lassen sich die für die Aufklärung der Konstitution der Silikate (einschließlich ihrer vorkristallinen Zustände: Schmelze, Glas) verwendeten kristallchemischen Gesichtspunkte auf die verschiedensten Verbindungsklassen (Phosphate, Arsenate, Titanate, Antimonate, Borate, Fluoride, Sulfosalze usw. bis zu den Kristallhydraten) anwenden, wenn auch meist nicht in dem für die Silikate wegen der bei diesen herrschenden besonderen Bedingungen (Zusammenfallen von Koordinations- und Wertigkeitszahl) aufgedecktem Umfang.

Die verschiedenen Typen der Hydrate und die Möglichkeiten einer strengen kristallchemischen Systematik der nichtmetallischen anorganischen Stoffe werden kurz diskutiert.

## Summary

Complexes built up from a plurality but not an infinite number of units became known to the chemistry of complexes in connection with the hetero-polyacids. In the crystalline state they were the first time identified in the greatly enlarged form of one, two and three dimensional complexes built up from a plurality up to an infinite number of units. The crystallo-chemical point of view on which the investigation of the constitution of the silicates inclusive of the pre-crystalline molten and vitreous states was based can also be applied to the most diverse groups of compounds (phosphates, arsenates, titanates, antimonates, borates, fluorides, sulpho-

salts etc. including hydrates), but not to the same extent, as for silicates special conditions (coincidence of coordination numbers and valencies) obtain, provided that the diversity of the linkage within the complexes is disregarded, which in the majority of cases cannot be directly determined, but can, at present, only be inferred from the general polarisation properties of the ions.

The various types of hydrates and the possibility of strictly systematizing the anorganic non-metals are briefly discussed.

### Résumé

Les composés complexes à *deux* noyaux multiples mais limités étaient connus dans la chimie complexe en relation avec des acides polyhétérogènes. Dans l'état cristallin ces composés complexes furent reconnus la première fois dans la forme essentiellement élargie allant jusqu'aux composés complexes à *deux* noyaux illimités et à une, deux ou trois dimensions. Les points de vue servant pour les recherches de la constitution des silicates (y compris leur état précristallin comme fusion et verre) peuvent être également appliqués à des classes différentes de composés (phosphates, arsénates, titanates, antimoniates, borates, sulfo-sels, composés fluorines etc. jusqu'aux hydrates cristallins) mais vu les conditions spéciales des silicates (coincidence du nombre des coordonnées et des valeurs) il n'est pas possible toutefois d'appliquer toujours ces théories silicates.

Mais, alors il ne faut pas tenir compte de la liaison divergente dans les composés complexes qui dans la plupart des cas ne peut être définie directement mais seulement conçu des qualités générales des polarisations d'ions. Les différents types des hydrates et la possibilité de systématiser exactement les substances inorganiques et non métalliques sont sommairement discutés.

### Literaturverzeichnis

Um das Verzeichnis nicht zu überlasten, werden nur neuere Arbeiten angeführt, welche die Darlegungen besonders stützen. Vor allen wurden jene Arbeiten, die vom Verfasser in seinen Sammelberichten in den „Naturwissenschaften“ (26, 1938, 67 und 86; 27, 1939, 670 u. 686) behandelt sind, nicht mehr berücksichtigt.

- (1) B. Ingelman und H. Malmgren: Acta chim. Scand. 4, 1950, 478.
- (2) F. Machatschki: Die Naturwiss. 27, 1939, 688.
- (3) A. Pabst: Amer. Miner. 35, 1950, 1949.
- (4) Zusammenfassung in A. T. Jensen: Kristallinske salthydrater, Kopenhagen 1948.
- (5) L. Helmholtz: J. Amer. chem. Soc. 61, 1939, 1544.
- (6) H. Lambot: Bull. Soc. Roy. Sc. Liege 1943, 6/7, 24.
- (7) R. Pepinsky: Zs. Krist. 102, 1939, 119.
- (8) A. Grund u. A. Preisinger: Acta cryst. 3, 1950, 363 u. Akad. Anzeiger Oest. Ak. d. Wiss. 1949, 109.
- (9) A. Grund und A. Preisinger: Akad. Anzeiger Oest. Ak. d. Wiss. 1950, 25.
- (10) H. König: Zs. Krist. 105, 1944, 279.
- (11) F. Machatschki: Spezielle Mineralogie, Anhang. Wien, 1952
- (12) F. Machatschki: Zentrbl. f. Miner. 1941, 55 und Mon. Hefte f. Chem. 77, 1946, 333.

# Die Entwicklung leistungsfähiger, kippbarer SM-Öfen mit Kaltgasfeuerung

Von H. Trenkler

(Entwicklung der Kaltgasöfen; Einfluß der Gas- und Luftenergie auf die Lage und Ausbildung der Flamme; Betriebsergebnisse mit verschiedener Anordnung von Gas- und Öldüsen; Auswirkung von Änderungen der Kopfkonstruktion; Übergang zum Maerz-Ofen mit zwei Luftschächten; Leistungs- und Haltbarkeitsergebnisse.)

(Development of the cokeoven gas fired furnace; influence of the gas and air energy upon the position and formation of the flame; operating results with different positions and numbers of the gas and oil nozzles; effects of the changes on the construction of the furnace ends; adaption to the Maerz-furnace with two air up-takes; performance and service life.)

(Développement des fours chauffés à gaz froide; influence de l'énergie du gaz et de l'air sur la position et la forme de la flamme; résultats de service en tenant compte des dispositions différentes de tuyères à gaz et à huile; l'effet de la modification de la construction des têtes brûleurs; transformation de la construction actuelle au four Maerz à 2 carneaux à air; résultats de rendement et durée.)

Die Beheizung des SM-Ofens mit Koksofengas ist in der österreichischen Stahlindustrie etwas Neues. Die österreichischen Stahlwerke haben mit Ausnahme der Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerke (VOEST) in Linz mangels einer Kokerei in ihrer Nähe nur Generatorgas zur Beheizung ihrer SM-Öfen zur Verfügung. Es ist daher der Kaltgasofen, d. h. der mit kaltem Koksofengas beheizte SM-Ofen für die österreichischen Stahlwerker nur von begrenztem Interesse. Wenn an dieser Stelle dennoch über die Entwicklungsarbeiten an dem kaltgasgefeuerten 200-t-Kippofen der VOEST berichtet wird, geschieht dies deshalb, weil dieser Ofen der größte und gleichzeitig einzige kaltgasgefeuerte Kippofen der Welt ist und weil hier unabhängig vom westdeutschen Industriegebiet, das die bevorzugte Domäne des Kaltgasofens ist, eigene Wege mit Erfolg gegangen wurden, und zwar Wege, die man in den Anfängen der Entwicklung an der Ruhr verlassen hat.

Zum leichteren Verständnis des Folgenden sollen grundsätzliche Überlegungen über die Beheizung von SM-Öfen mit Koksgas vorausgeschickt werden. In Tabelle 1 sind nach v. Sothen verschiedene Kennzahlen von Generator- und Koksgas gegenübergestellt. Als wesentlicher Zusatz zu dieser Zahlen-

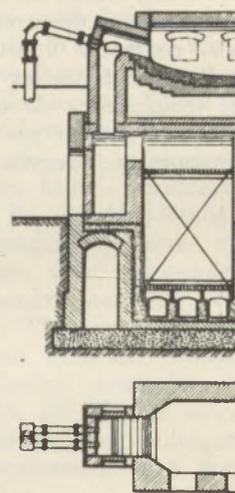


Abb. 1  
Siemens-Martin-Ofen mit Wassergasbeheizung,  
Bauart Maerz, aus dem Jahre 1912

|  | Steinkohlen-Generatorgas | Koks-Ofengas |
|--|--------------------------|--------------|
| <b>1. Gaszusammensetzung</b>                             |                          |              |
| CO <sub>2</sub> .....                                    | 4,0                      | 2,2          |
| Schwere Kohlenwasserst. ....                             | 0,2                      | 2,2          |
| O <sub>2</sub> .....                                     | —                        | 0,5          |
| CO .....   | 28,0                     | 5,8          |
| H <sub>2</sub> .....                                     | 12,0                     | 55,0         |
| CH <sub>4</sub> .....                                    | 2,8                      | 24,5         |
| N <sub>2</sub> .....                                     | 53,0                     | 9,8          |
| Teergehalt .....   | 20                       | —            |
| Feuchtigkeitsgehalt } q/Nm <sup>3</sup>                  | 40                       | 12           |
| <b>2. Rauchgaszusammensetzung</b>                        |                          |              |
| CO <sub>2</sub> max (λ=1) .....                          | 18,8                     | 10,0         |
| <b>3. Luftbedarf (λ=1) Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup></b> |                          |              |
|  | 1,45                     | 4,06         |
| <b>4. Rauchgasmenge</b>                                  |                          |              |
| (feucht) (λ=1) Nm <sup>3</sup> f./Nm <sup>3</sup>        | 2,32                     | 4,78         |
| <b>5. Heizwert Hu .....</b> kcal/Nm <sup>3</sup>         |                          |              |
|  | 1615                     | 4080         |
| <b>6. Kalorim. Verbrennungstemp.</b>                     |                          |              |
| a ohne Vorwärmung  | 1775                     | 2127         |
| b mit Vorwärmung   | 2657                     | 2900         |
| Gas Temperatur .....                                     | 1000                     | —            |
| Lufttemperatur .....                                     | 1200                     | 1300         |
| <b>7. Raumgewicht .....</b> kg/Nm <sup>3</sup> f.        |                          |              |
|  | 1,256                    | 0,470        |
| <b>8. Verh. Rauchgas./Luftbedarf</b>                     |                          |              |
|  | 1,60                     | 1,18         |

Tab. 1  
Feuerungstechnischer Vergleich des Koksofengases  
mit Generatorgas

tafel ist noch nachzutragen, daß die kalorimetrische Verbrennungstemperatur des Gemisches heißes Generatorgas + heißer Luft 2700°, dagegen kaltes Koksofengas — heißer Luft 2850° ist. Das bedeutet, daß man keine Gasvorwärmung braucht. Sie wäre aber auch nicht ausreichend möglich, da das Verhältnis von Rauchgas zu Luft zu niedrig ist. Bei der Luftvorwärmung bleibt wohl noch Wärme übrig (heiße Kammern der Kaltgasöfen), aber zur Erwärmung des Gases auf 1000 bis 1100° würde sie nicht ausreichen. Diese Tatsachen geben dem Kaltgasofen gegenüber dem Generatorgas- oder Mischgasofen ein gänzlich anderes Gesicht, der ganze Ofen und seine Bedienung werden viel einfacher. Die Umsteuerungsorgane braucht man nur für Luft und die Umsteuerung erfolgt, während die Gasdüse geschlossen ist. Aber selbst bei offener Gasdüse hat man nur Gas-

verlust, jedoch keine Kammer- oder Kaminverpuffungen zu erwarten. Das Wegfallen der Generatoren mit den ewig verteernten Gaskanälen ist ein weiterer, betrieblicher Vorteil. Der Ofenkopf wird kleiner und einfacher, da der Gaszug wegfällt und es ergibt sich beim Neubau solcher Öfen auch ein geringerer Investitionsaufwand.

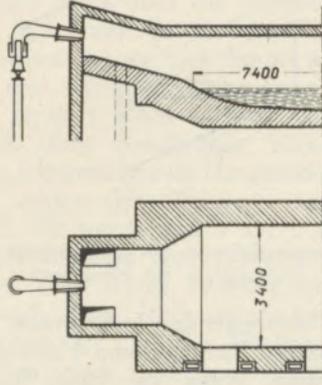


Abb. 2  
30-t-Siemens-Martin-Ofen älterer Bauart  
für Koksofengasbeheizung. System Maerz

Die Entwicklung dieses Ofentyps geschah vor allem in den Jahren 1913—1925 bei der Firma Hoesch in Dortmund. Es gab auch schon vor dieser Zeit den einen oder anderen Koksgasofen, ohne daß die Lösungen auf die Dauer befriedigten. Der in Abbildung 1 gezeigte wassergasbeheizte SM-Ofen des Torgauer Stahlwerkes, den Maerz 1912 baute,

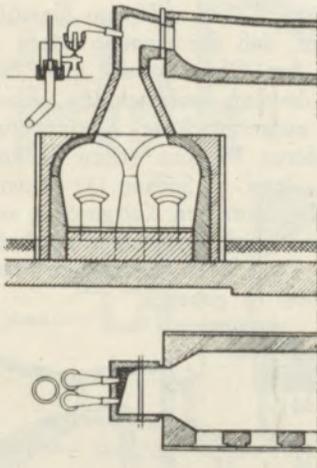


Abb. 3  
Bauweise eines 100-t-Idealofens für Koksgas.  
Nach O. Schweitzer

zeigt allerdings schon eine große Ähnlichkeit mit der endgültigen Lösung bei Hoesch. Auch bei diesem Werk ging die Entwicklung von einem von Maerz entwickelten Ofen aus. Abbildung 2 stellt den ersten bei Hoesch mit Kaltgas betriebenen 30-t-Maerz-Ofen dar. Man verließ aber aus verschiedenen Gründen diese Bauweise und entwickelte einen Ofen, dessen letzte Stufe Abbildung 3 wiedergibt; es ist der von Schweitzer im Jahre 1934 vorgeschlagene Idealofen mit 100 t Fassung.

Der Gaszug des Generatorgas- oder Mischgasofens ist verschwunden. Die Schlackenammern der beiden Luftkammern sind durch ein großes Tor verbunden und der senkrechte, breite Luftzug setzt sich trompetenförmig auf beide Schlackenammerngewölbe auf. Die aufströmende Luft wird am Gewölbe des Kopfes umgelenkt. Während beim Generatorgasofen die Flamme durch die sich im Winkel von 20—25° treffenden, durch die Züge geführten Gas- und Luftströme ihre Ausbildung und Lage erhält, ist dies beim Hoesch-Kaltgasofen gänzlich anders. Das kalte Koksgas tritt aus wassergekühlten Düsen im aufströmenden Luftzug mit hoher Geschwindigkeit aus und übernimmt dadurch in erster Linie die Führung der Flamme. In Tabelle 2 sind nach Wesenmann die Geschwindigkeitsverhältnisse an den Brennern von Siemens-Martin-Öfen wiedergegeben.

|  | Generatorgas-<br>öfen | Koksgasöfen         |
|--|-----------------------|---------------------|
| 1. Gasgeschwindigkeit<br>bei 760 mm Q. S. Nm/s<br>Betriebszustand<br>am Brenner m/s  | 6—8<br>29—39          | 55—75<br>60—80      |
| 2. Luftgeschwindigkeit<br>bei 760 mm Q. S. Nm/s<br>Betriebszustand<br>am Brenner m/s | 1,7—4,0<br>9,2—21,5   | 1,5—2,5<br>9,0—15,0 |
| 3. Gaszugwinkel $\alpha^\circ$   | 5—7                   | 12—17               |
| 4. Luftzugwinkel $\beta^\circ$   | 27—32                 | $< \alpha$          |

Tab. 2  
Brennerkennzahlen für SM-Öfen verschiedener  
Beheizung und einer Herdlänge über 9 m

Die nicht leuchtende Koksgasflamme erfordert ein Leuchtendmachen durch Karburierungsmittel, wie Öl, Teer oder Braunkohlenstaub. Der Zusatz erfolgt

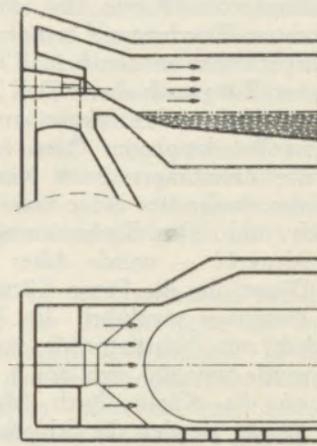


Abb. 4  
Amerikan. Bauart von Brennerköpfen  
für Öl- und Kaltgasfeuerung

möglichst nahe dem Bade, vom Gewölbe oder schräg von der Seite her. Dieser Ofentyp ist heute noch im Ruhrgebiet in grundsätzlicher Form erhalten, überwiegend sogar bis in seine Details.

In den USA ging man einen anderen Weg. Reine Kaltgasöfen sind äußerst selten, aber häufig setzt man der Ölfeuerung Kaltgas zu. Das Schema eines solchen Ofens zeigt Abb. 4. Die Öl- und Gasdüsen werden in den schrägen Gaszug des Generatorgasofens gelegt, während der aufsteigende Gaszug einfach weggelassen wurde. Im Unterofen gleicht der amerikanische Ofen den Öfen an der Ruhr.

Als nach dem zweiten Weltkrieg im Linzer Stahlwerk weder Generator- noch Gichtgas zur Verfügung stand, mußte man den von der DEMAG für Mischgas aus Koks- und Gichtgas gebauten, kippbaren 200-t-SM-Ofen auf Koksgasbeheizung umstellen. Der bis dahin größte Kaltgasofen war der 120-t-Kippofen bei Hoesch, der aber in einen feststehenden Ofen umgewandelt wurde. Der Ofenkopf wurde in Anlehnung an diese Ofenkonstruktion umgestaltet, wie aus der Anordnung in Abb. 5 hervorgeht.

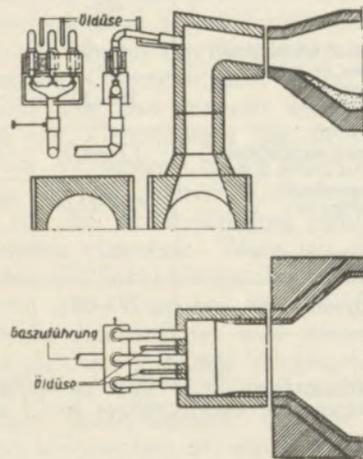


Abb. 5  
Erste Ausführung des 200-t-Kaltgasofens der VOEST

Drei Koksgasdüsen von 90 mm bzw. in der Mitte von 80 mm lichtigem Durchmesser bringen das Kaltgas. Das Gasabsperrorgan in den beiden Ofenköpfen war ein einfacher Zungenschieber. Die Zugabe des Karburierungsmittels von den Eckpfeilern oder dem Gewölbe aus ist bei kippbaren Öfen äußerst umständlich, da die Zuleitungen beim Kippen stören und die Eckpfeiler, besonders bei einem 200-t-Ofen schon sehr dick sind. Das Karburierungsmittel — Rohteer oder Schweröl — wurde daher bei diesem Ofen durch 2 Düsen, die die Firma Körting lieferte, unterhalb der Gasdüsen zugeführt, die Zerstäubung des Öles geschah mit Ventilatorluft von 0,7 atü. Das Gewölbe wurde um 200 mm höher gelegt und der Anschluß an die Köpfe durch Schräggewölbe vorgenommen. Ferner wurden die Schlackenammern durch ein großes Tor kurzgeschlossen und die Verbindung des Luftzuges mit der Kammer durch ein trompetenförmiges Zwischenstück bewerkstelligt.

Bevor auf die Bewahrung des so umgebauten Ofens eingegangen wird, soll die Flammenführung bei Hoeschköpfen einer kurzen Kritik unterzogen werden. In Abb. 6 wird versucht, die Strömungsverhältnisse am Düsenaustritt in einem Impulsparallelogramm darzustellen. Es bedeutet  $l$  die Energie und

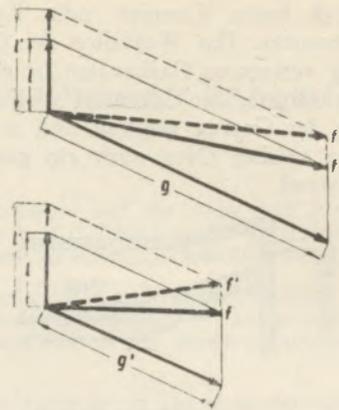


Abb. 6  
Strömungsverhältnisse am Düsenaustritt eines Kaltgasofens mit Hoeschkopf

Richtung des aufsteigenden Luftstromes,  $g$  die Gasenergie und deren Richtung und  $f$  die daraus resultierende Flamme. Wenn die Düse für bestimmte Strömungsverhältnisse eingestellt ist, so bringt jede Geschwindigkeitsänderung eine Änderung der Flammenlage. So z. B. bringt die Zunahme der Luftgeschwindigkeit etwa durch heißere Kammern, ausgedrückt durch  $l'$ , eine Ablenkung der Flamme nach oben. In gleicher Weise wirkt eine Verringerung der Gasgeschwindigkeit, z. B. bei Reduzierung der Gasmenge während des Frischens, ausgedrückt durch  $g'$ . Diese Überlegungen sind durchaus nicht nur theoretischer Natur, sondern deren Auswirkungen waren tatsächlich am Ofen zu sehen. An diesem Kräftespiel bleibt ein Teil der zwischen den Düsen aufsteigenden Luft unbeteiligt. Diese soll am Gewölbe so umgelenkt werden, daß die Flamme gegen das Bad gedrückt wird. Am Ofen konnte man diesen Einfluß jedoch nicht deutlich wahrnehmen. Ähnliche, allerdings nicht ausgesprochene Vermutungen müssen auch bei anderen Werken schon früher angestellt worden sein, denn v. Sothen (1) weist in seinem Bericht über die deutschen Kaltgasöfen auf die Wichtigkeit der Gas- und Luftgeschwindigkeit sowie der Neigung von Düse und Luftzuggewölbe hin, ohne dafür Richtlinien zu geben.

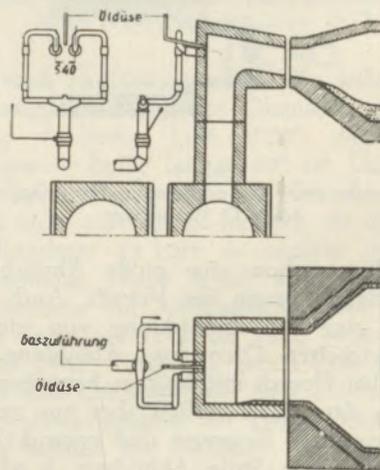


Abb. 7  
Zweite Ausführung des 200-t-Kaltgasofens der VOEST

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen soll nun die erste Ofenreise des mit Hoeschköpfen versehenen 200-t-Kippofens näher erläutert werden. Die Flammenführung war unbefriedigend. Die Gasgeschwindigkeit lag mit 56—60 m/sek. NZ beim Einschmelzen an der unteren Grenze der von Wesemann angegebenen Werte (Tabelle 2) und war zu gering. Ebenso hatte auch die Karburierungsflamme mit nur 0,7 atü Druck der Zerstäubungsluft eine zu geringe Geschwindigkeit und wurde nach oben abgelenkt. In dem Energieparallelogramm (Abb. 6) war die Linie  $g'$  zu kurz. Noch während der ersten Reise, als das sich nicht bewährende Silikagewölbestück gegen eine Chrommagnesit-Hängedecke ausgetauscht wurde, erhielt der Ofenkopf seine Gestaltung nach Abb. 7. Es wurde von 3 auf 2 Gasdüsen und eine Karburierungsdüse übergegangen und zur Zerstäubung des Öles wurde Prebluft mit 2 atü verwendet. Durch diese Maßnahmen trat eine offensichtliche Besserung ein, die Flammenführung war aber trotzdem noch nicht zufriedenstellend. Die Führung der Gasleitung brachte zu hohe Druckverluste durch Wirbel, die Komponente  $g$  (Abb. 6) war daher immer noch zu klein und auch die Karburierung war trotz hohen Ölverbrauches ungenügend. Die Flamme war zu wenig straff. In der Gaszuführung wurde der häufig undichte Zungenschieber durch ein konisches Gasventil ersetzt, bei dem sich der Konus auf eine Gummimanschette absetzte und eine tadellose Abdichtung erreichte.

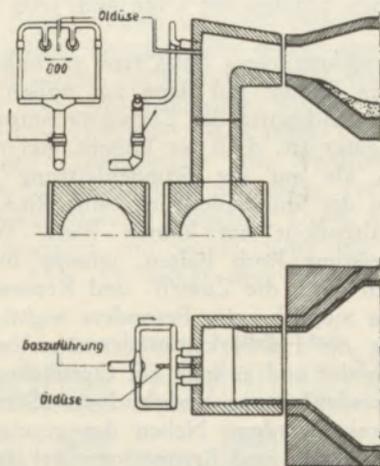


Abb. 8  
Dritte Ausführung des 200-t-Kaltgasofens der VOEST

Vor der 3. Reise wurde daher der Kopf entsprechend Abb. 8 umgebaut. Die beiden Gasdüsen wurden eng zusammengedrückt, die Öldüsen über die Gasdüsen gesetzt, um eine zu schnelle Verbrennung des Öles durch die heiße Luft zu verhindern, die Karburierungsflamme war sozusagen das Gerüst der Flamme. Die Gasleitungen wurden strömungstechnisch verbessert und der Erfolg dieser Maßnahme zeigte sich sofort: Die Flammenlage war besser, der Ölverbrauch geringer, die Leistung des Ofens höher. Während der 3. bis 5. Reise des Ofens wurde diese Anordnung beibehalten, lediglich der Prebluftdruck zur Zerstäubung des Öles wurde mit der Zeit auf 4 atü hinaufgesetzt.

Die bisherige Umsteuerung des Gases durch Betätigung des Schnellschlußventiles von Hand aus wurde in eine Fernsteuerung umgebaut. Es hatte sich nach dem Dichtschließen durch das konische Ventil, wie bereits oben beschrieben, herausgestellt, daß durch den Kaminzug und die geringen Undichtigkeiten in den Leitungsverbindungen Luft angesaugt wird und dadurch in dem Leitungsstück zwischen Schnellschlußventil und Düse ein explosives Gemisch entsteht, das sehr häufig zu Gasexplosionen führte.

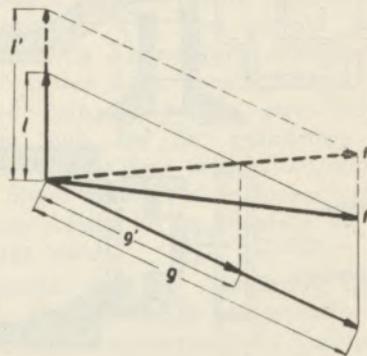


Abb. 9  
Strömungsverhältnisse am Düsenaustritt eines Kaltgasofens mit Hoeschkopf

Es mußte daher durch eine 1"-Leitung das dichte Ventil überbrückt werden. Wenn der dadurch entstehende Gasmehrverbrauch auch nicht sehr wesentlich war, so war es ein grundsätzlicher Fehler, auf der abziehenden Seite Gas in die sowieso schon sehr heiße Kammer einzuleiten. Nach den angestellten Überlegungen war eine Besserung der Verhältnisse nur zu erzielen, indem man den Raum zwischen Ventil und Düse wesentlich verringerte. Das Schnellschlußventil wurde bis ganz nahe an die Düse herangesetzt und an beiden aufsteigenden Ästen kleinere konische, durch Gummi abgedichtete Ventile eingebaut. Diese Ventile wurden vom Bedienungsstand des Ofens aus über ein Relais ferngesteuert. Zu gleicher Zeit wurde dieses Relais mit einem Gasdruckmesser verbunden, so daß beim Sinken des Gasdruckes unter einen einstellbaren Druck das Schließen der Ventile automatisch vor sich geht. Dadurch wurde auch die Gasmangelsicherung geschaffen, die die Gewerbebehörde von uns verlangt hat.

In Abb. 9 ist der Unterschied zwischen den ersten beiden und der letzten Reise im Energieparallelogramm schematisch festgehalten. Es ist daraus aber zu ersehen, daß der grundsätzliche Fehler des Hoeschkopfes erhalten geblieben war, denn bei größerer Gasgeschwindigkeit macht eine gleiche Änderung der Luftgeschwindigkeit, etwa auf 1', wohl weniger aus, ist aber immer noch da.

Während der ganzen Reisen hatten daher zwischen den werkseigenen Stahlwerkern und den Herren der Maerz-Ofenbau-G.m.b.H., die gemeinsam ständig an der Weiterentwicklung des Ofens arbeiteten, die Debatten über eine grundsätzliche Änderung des Kopfes nicht aufgehört. Es wurden die verschiedensten Überlegungen zur Umleitung des aufströmenden

Luftstromes angestellt. Die schlechte Haltbarkeit des breiten Luftzuges unterstützte diese Gedanken. In der Zwischenzeit hatte SM-Ofen 1 mit dem Maerz-Kopf bei Generatorgas mit Koksgaszusatz gute Resultate gebracht und so wurde der Kaltgaskopf des Ofens 2 entsprechend Abb. 10 auf System Maerz umgebaut. Man hatte also bei dem bisher größten

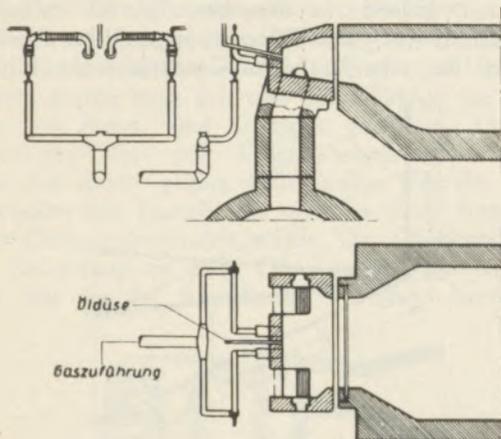


Abb. 10  
Erste Ausführung der Kaltgasbrenner, System Maerz,  
des 200-t-Kippofens der VOEST

Kaltgasofen einen Ofenkopf genommen, den man von Hoesch seinerzeit beim festen 30-t-Ofen verlassen hatte. Dieser Ofen (Abb. 2) befriedigte wohl hinsichtlich seiner Leistung, seine Haltbarkeit war jedoch schlecht und man entwickelte daraus den in Abb. 11 gezeigten, nicht mehr ganz echten Maerz-Ofen, der wohl besser hielt, aber eine schlechtere Leistung brachte.

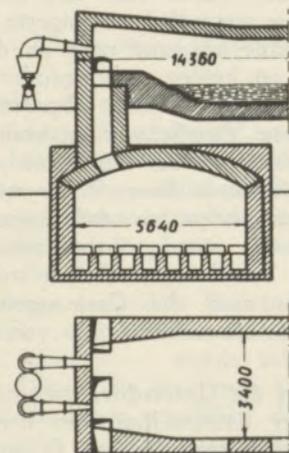


Abb. 11  
Kaltgasofen älterer Bauart

Die Flammenlage des umgebauten Linzer Ofens war von Anfang an befriedigend, allerdings trat vor allem bei schwächerer Gasbeaufschlagung eine starke Breitung der Flamme auf und die Karburierung war schlechter als bei den Reisen vorher. Die Karburierungsflamme lag, da sie oberhalb der Gasflamme belassen worden war, nun wieder dem Luftstrom zugekehrt und brannte zu schnell aus. Während der

Vorderwandreparatur der ersten Reise mit Maerz-Köpfen wurde daher die Brenneranordnung geändert (Abb. 12). An Stelle von 2 Gasdüsen wurde aus der Erkenntnis heraus, daß auch der Maerz-Kopf sehr genaue Einhaltung der Strömungsgeschwindigkeiten von Gas und Luft verlangt, eine regelbare Gasdüse eingebaut. Die Öldüse wurde wieder auf die dem

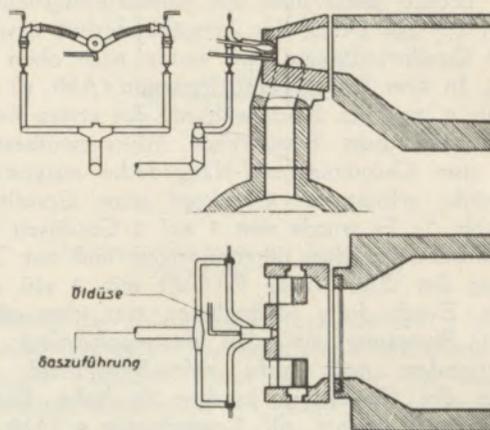


Abb. 12  
Zweite Ausführung der Kaltgasbrenner, System Maerz,  
des 200-t-Kippofens der VOEST

Luftstrom abgewandte Seite gesetzt, also diesmal unter die Gasdüse. Das Flammenbild war wesentlich besser und die Leistung des Ofens deutlich höher. In dieser Form arbeitet der Ofen auch jetzt in seiner 7. Reise.

Die Entwicklung eines SM-Ofens zu hohen Stundenleistungen kommt nur dann zur vollen Auswirkung, wenn gleichzeitig der Zeitausnutzungsgrad des Ofens ein guter ist, d. h. es kommt viel mehr auf die Jahres-, als auf die Stundenleistung an. Das Hochzüchten der Stundenleistung ohne Rücksicht auf die Ofenhaltbarkeit hat keinen Wert. Will man die Jahresleistung hoch halten, müssen die Ofenhaltbarkeiten gute, die Zustell- und Reparaturzeiten so kurz wie möglich sein. Besonders wichtig ist die Abstimmung der Haltbarkeiten der einzelnen Ofenteile aufeinander und es muß ein Optimum zwischen höchster Stundenleistung und höchster Ofenhaltbarkeit angestrebt werden. Neben der gezeigten Entwicklung der Kopf- und Brennerform lief daher eine solche des Mauerwerkes.

Bei der ersten Reise wurde das Gewölbe in seinem geraden Mittelteil noch aus Silikasteinen, die aus der Kriegszeit vorhanden waren, verlegt. Der übrige Oberofen bis zum Schlackenammergewölbe war mit Magnesit und Chrommagnesit zugestellt. Der Silikagewölbeteil hielt nur 38 Chargen; es war bei der damaligen ungenügenden Flammenlage auch nicht anders zu erwarten, doch wird als sicher angenommen, daß heute auch bei guter Flammenlage das Silikagewölbe in dem heißgehenden Ofen nicht entsprechen würde. An den Schräggewölben hatte man gesehen, daß ein Hängengewölbe in Chrommagnesit auch bei Spannweiten von 7 m vertretbar ist; es wurde daher nun auch der Mittelteil so ausgeführt. Die schlechte Flammenführung ließ aber noch keine befriedigende Haltbarkeit erreichen (185 Schmelzen).

Zur zweiten Reise wurde das Gewölbe in 500 mm langen Rippen- und 375 mm langen Zwischenfeldsteinen verlegt und mit Magnesitmehl isoliert. Das Gewölbe erhielt in der Bogenrichtung eine erhebliche Vorspannung, weil man bei dem schweren Gewölbe und der großen Spannweite beim Kippen des Ofens Schwierigkeiten erwartete. Obwohl bei der zweiten Reise die Flammenführung schon wesentlich besser war, war die Haltbarkeit des Gewölbes mit 203 Schmelzen noch ungenügend. Die Abblätterung geschah in dicken Lagen, woraus geschlossen wurde, daß das starke Einspannen des Gewölbes zu einem Abdrücken der Steine führte.

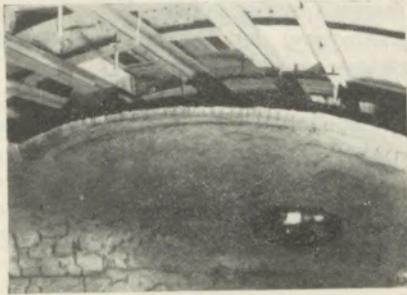


Abb. 13  
Aufgearbeitetes Magnesitgewölbe  
des 200-t-Kippofens

Zu den nächsten Reisen wurde das Gewölbe in 500 mm Rippensteinen und 300 mm Zwischenfeldsteinen verlegt. Das Gewölbe wurde sowohl in der Bogen- als auch Herdachsenrichtung ziemlich lose gehalten. Auf eine Isolierung wurde vollkommen verzichtet, im Gegenteil, es wurden dünne, stärker verschlissene Gewölbeteile mit Preßluft gekühlt. Waren die Zwischenfeldsteine nahezu verbraucht, so wurden Nachsetzsteine aufgelegt. Diese Arbeitsweise hat sich bewährt und wurde daher bis heute beibehalten. Abb. 13 bringt die Photographie eines

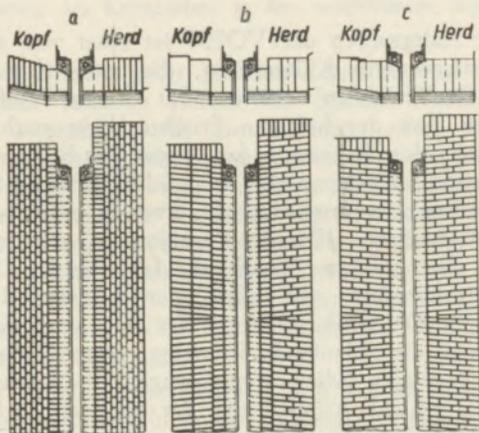


Abb. 14  
Verschiedene Ausführungen von Chillbögen

abgearbeiteten Gewölbes. Man sieht bis zu welchen geringen Stärken ein Chrommagnesit-Hängegewölbe auch bei den großen Spannweiten ausgenutzt werden kann. Eine besondere Entwicklung machten auch die

Mauerbögen am Schlitz zwischen Kopf- und Ofengefäß, die sogenannten Chill-Bögen, mit. In Abb. 14, Teil a, ist zunächst der ursprüngliche Zustand dargestellt. Der den Kühlbalken deckende Stein wurde, wenn er teilweise verschlissen war, sowohl vom Kopf, vor allem aber vom schrägen Herdgewölbe weggedrückt und stürzte ein. Zur zweiten Reise wurden die anschließenden Gewölbebögen als Kontrabögen vermauert, um den Gewölbeschub hier aufzufangen (Teil b). Der vollkommen für sich gemauerte Chill-Bogen hatte zu wenig Standfestigkeit und stürzte wieder zu früh ein, obwohl das Druckabfangen durch die Kontrabögen gelungen war. Erst das seit der dritten Reise vorgenommene Vermauern im Verband nach c) brachte eine befriedigende Lösung, die auch bei der geänderten Gewölbe-führung des Maerz-Ofens beibehalten wurde. Auch der untere Bogen des Abschlußrahmens gab so lange zu Störungen Anlaß, bis er ebenfalls als Gewölbebogen verlegt wurde.

Beim Kippofen muß der Ausführung der Vorderwandpfeiler ein besonderes Augenmerk geschenkt werden, da beim Kippvorgang die Gefahr des Einstürzens der Pfeiler erhöht wird. Entsprechend Abbildung 15 wurde der Verband in den einzelnen Lagen verbessert und ferner durch Blecheinlagen, die

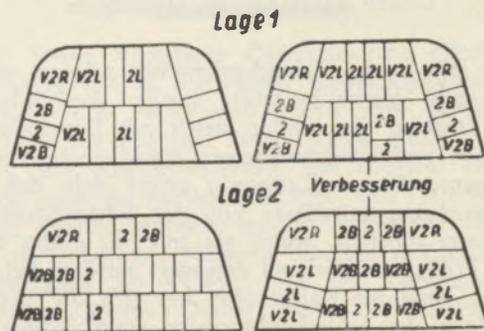


Abb. 15  
Verschiedene Vermauerungen von Vorderwandpfeilern

an der Armierung befestigt sind, die Pfeiler in ihrer Lage gehalten. Die Verwendung von „Steelklad“-Steinen hat sich ebenfalls günstig ausgewirkt. Einen besonderen Haltbarkeitsfortschritt brachte der Einbau von zwei horizontalen Kühlrohren. Zur Erhöhung der Pfeiler- und Rückwandhaltbarkeit hat auch in letzter Zeit der Einbau von Radex-B-Steinen beigetragen, weil hiedurch der Schlackenangriff am Fuß bedeutend geringer ist und Abbröckelungen durch Unterwaschungen leichter vermieden werden. Kurz gestreift sei auch die Verwendung von chemisch gebundenen Magnesitsteinen in der Rückwand, deren Haltbarkeit genau so gut wie jene von gebrannten Magnesitsteinen ist.

Die Fortschritte in der Zustellung der Luftzüge und -kammern sind kurz folgende:

Die erste Ofenreise zeigte, daß die Trompete, d. i. der sich nach unten erweiternde Luftzug, zu sehr vielen Zwischenreparaturen Anlaß gab. Der schwächste Punkt war der Übergang zum Schlackenkammergewölbe. Bei der zweiten Reise wurde daher von

dieser Form abgegangen, der Luftzug gerade gemauert und der Anschluß zum Schlackenammergewölbe in kräftigen Bögen verlegt (Abb 16). Das Schlackenammergewölbe wurde nicht mehr als Kreisbogen, sondern als Stüchgewölbe ausgebildet. Die Maßnahmen haben sich bestens bewährt.

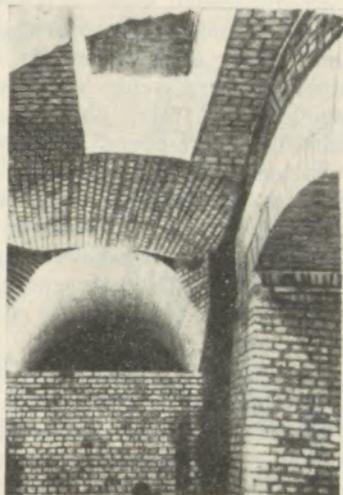


Abb. 16  
Gerader Luftschacht im Abstützbogen

Die Wände der Schlackenammer zeigten gegenüber dem Verbindungstor starke Aushöhlungen durch Erosion. Sie wurden daher mit Chrommagnetsteinen und Diachromsteinen stark schräg verlegt. Zu einem späteren Zeitpunkt zeigte sich, daß sich die Chrommagnetwände von der Schamottehintermauerung abheben, wenn sie mit ihr nicht durch einige Pfeiler im Verband gemauert werden. Bei dem heißen Gang der Kaltgasöfen hat sich die basische Zustellung der Schlackenammern ausgezeichnet bewährt. Im Laufe der Reisen sind daher sowohl die Pfeiler als auch das Gewölbe des Durchbruches zwischen den beiden Schlackenammern und die Feuerbrücke in Chrommagnet zugestellt worden und bei der nächsten Hauptreparatur wird auch das Schlackenammergewölbe in Chrommagnet ausgeführt werden. Dazu muß die gegen die Kammertür sich verengende Schlackenammer parallelwandig gebaut werden, wodurch auch ein starkes Hindernis beim Beseitigen der Schlacke wegfällt.

Aus den bisherigen Ausführungen ist zu entnehmen, daß durch Verbesserungen am Oberofen und den Schlackenammern die Hauptschwierigkeiten, die einer höheren Ofenhaltbarkeit und damit besseren Jahresleistung entgegenstanden, in diesem Teil beseitigt sind. In Tabelle 3 sind die Produktionsziffern und die zeitliche Ofenausnutzung der einzelnen Ofenreisen zusammengestellt. Man sieht die laufende Verbesserung der Haltbarkeit, ausgedrückt durch die erzeugte Rohstahlmenge und des Ausnutzungsgrades. Die geringere in der 6. Ofenreise abgestochene Rohstahlmenge ist die Folge eines höheren Roheisensatzes und der Verwendung ärmerer Frischerze. Die Jahresleistung stieg von 58.695 t 1948 auf 96.162 t 1949 und 88.329 t 1950. Die Zustellzeiten sind auf

8—10 % der Gesamtzeit gefallen. Die höhere Zahl für 1950 ist auf die längere Zustellzeit beim Umbau des Ofens auf System Maerz zurückzuführen.

Dieses Resultat befriedigt aber immer noch nicht, und zwar in der Hauptsache deshalb, weil die Gitterkammerhaltbarkeit mit der Entwicklung des Oberofens nicht Schritt gehalten hat. Es ist dies eine Erscheinung, die heute in ganz Europa anzutreffen ist. Durch die Verwendung von Magnesit- und Chrommagnetsteinen im Oberofen ist ein höherer Wärmedurchsatz möglich. Für die dadurch auch höhere Beanspruchung des Gitterwerkes muß erst der richtige Stein gefunden werden.

Ferner ist es die Eigenart aller Kaltgasöfen, daß sie in den Kammern heißer gehen als Generatorgasöfen. Bei der Besprechung der Tabelle 1 wurde schon darauf hingewiesen, daß entsprechend dem Verhältnis des Wasserwertes der Rauchgase zum Wasserwert der Luft nach Vorwärmung der Luft noch Wärme übrig bleibt, die eine Erhöhung der Gitterwerkstemperatur zur Folge hat. Vom Standpunkt der Ofenleistung kann dies nur günstig sein, weil die Flammentemperatur durch die erhöhte Luftvorwärmung steigt.

| Ofenreise  | 1         | 2      | 3      | 4      | 5      | 6                      |
|--|-----------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| Abgestochene Rohstahlmenge                           | 31 614    | 33 430 | 14 047 | 48 412 | 73 085 | 67 354                 |
| Ausnutzungsgrad Betriebszeit Kalenderzeit            | 57,6      | 74,2   | 65,3   | 76,7   | 75,5   | 77,4                   |
| Zustellungs- und Zwischenreparatur-Zeit Kalenderzeit | 15,2      | 13,5   | 22,0   | 8,0    | 12,4   | 8,1                    |
| Bemerkungen  | 2 Gewölbe |        | Expl.  |        |        | Umbau auf System Maerz |

Tab. 3  
Haltbarkeit und Zeitausnutzungsgrad der verschiedenen Ofenreisen des Kaltgasofens

Der Kaltgasofen der VOEST ist einer von sicherlich nur wenigen Kaltgasöfen, die nach dem Roheisen-Erz-Verfahren arbeiten. Bei diesem Verfahren ist zur Zeit der heftigen Frischreaktion nach dem Einleeren des Roheisens das Abgas durch die hochspritzennde Schlacke stärker von Schlacken und Eisenoxydteilchen verunreinigt als etwa beim Roheisen-Schrottverfahren. Diese Verhältnisse verursachen einen sehr starken Verschleiß der obersten Lagen des Gitterwerkes, vor allem der heißeren Innenkammern. Der Silikastein schmilzt weg, wird messerdünn und die ablaufende Schmelze verstopft die darunter liegenden Schamottegitterlagen. Es wurde versucht, durch die Ausgitterung der obersten 10 Lagen mit Magnesit-Spezialsteinen eine Besserung zu erreichen. Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß basische Gittersteine als Schutz gegen höhere Temperaturüberschreitungen und Einwirkung von Flugstaub aus den Abgasen gute Erfolge gebracht haben, wobei noch der betriebliche Vorteil eine ganze Ofenreise ohne Abstellen durchzufahren als ein wesentlicher, wirtschaftlicher Gewinn zu werten ist. Dazu

kommen noch die wärmetechnisch günstigen Eigenschaften basischer Steine, wie höhere Wärmeleitfähigkeit und größere Speicherfähigkeit.

Auf eine weitere Schwierigkeit in den großen Kammern von etwa 6300x2200x4000 mm soll noch hingewiesen werden, und zwar auf das Abheben der Wände von der glatten Blechummantelung. Dieser Fehler wurde wohl nicht ganz, aber weitgehend dadurch behoben, daß man die Kammerwände als Gewölbe ausgebildet hat. Es wird aber auch zweckmäßig sein, zur Erhöhung der Stabilität der Wände, in Bogenmitte dieselben am Blechmantel anzuklammern.

Nach der Entwicklung der Brennerform und der Ofenzustellung soll nun abschließend die Leistung des Ofens in den verschiedenen Reisen betrachtet werden. Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung, aus der hervorgeht, daß die reine Schmelzleistung von Reise zu Reise gesteigert werden konnte und heute für die gegebenen Einsatzverhältnisse ausgesprochen günstig liegt. Die Leistung, bezogen auf

beeinträchtigen. Der geringe Rückgang der Leistung je Betriebsstunde hängt mit erhöhten Herdflickzeiten, hervorgerufen durch den höheren Roheisensatz, zusammen.

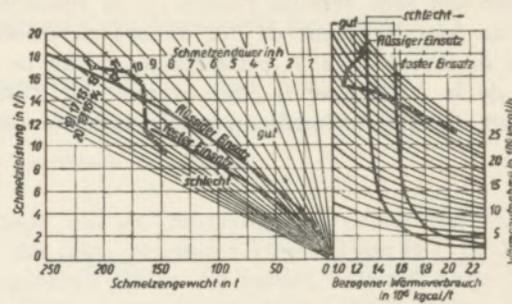


Abb. 17 Leistung und Wärmeverbrauch des Kaltgasofens

Wenn die Leistungszahlen in das Diagramm nach Veh aus den Anhaltszahlen für die Wärmewirtschaft für das deutsche Eisenhüttenwesen eingetragen werden, so ergeben sie die in Abb. 17 eingezeichneten Punkte. Diese zeigen aber, daß es uns gelungen ist, bei sicher nicht leichten Verhältnissen durchaus gute Leistungen mit dem Kaltgasofen zu erzielen.

**Zusammenfassung**

Die Firma Vereinigte Österreichische Eisen- und Stahlwerke hat in den ersten Nachkriegsjahren den sicherlich nicht risikolosen Schritt zum Umbau des 200-Tonnen-Kippofens, ihres damals einzigen S.M.-Ofens, auf Koksgasfeuerung tun müssen. Daß zu Beginn nicht die besten Leistungs- und Haltbarkeitszahlen erreicht wurden, war zu erwarten. Obwohl sehr oft technisches Neuland betreten wurde, da den Stahlwerkern der VOEST und den Konstrukteuren der Maerz-Ofenbau-GmbH. kein Vorbild eines so großen Kippofens mit Kaltgasfeuerung zur Verfügung stand, kann behauptet werden, daß schon gute Resultate erreicht wurden. Diese stellen aber noch nicht das maximal Mögliche dar und es muß in zäher Arbeit noch manches erkämpft werden.

**Summary**

During the first years of the post-war period VOEST faced the necessity of rebuilding its only open-hearth furnace, a 200 ton tilting furnace, in order to adapt it to coke-oven gas firing, an undertaking involving not inconsiderable risks. As was to be expected, optimum furnace efficiency and maximum life were not attained in the beginning. Although new technical problems arose frequently, there being no coke-oven gas fired tilting furnace of this capacity within the reach of either the VOEST engineers or the furnace designers of Maerz Ofenbau G. m. b. H. that might have served them as a model, it may safely be asserted that good results have already been obtained. There is, however, still ample room for improvement, and a great deal of work and study will be required to bring them about.

| Ofenreise                          |                   | 1                | 2    | 3     | 4                   | 5    | 6    |      |
|------------------------------------|-------------------|------------------|------|-------|---------------------|------|------|------|
| Schmelzleistung in t/h             | Reine Schmelzzeit | 9,0<br>11,4      | 14,5 | 15,4  | 16,4                | 16,9 | 16,9 |      |
|                                    | Betriebszeit      | 7,36             | 13,0 | 14,7  | 14,6                | 14,1 | 13,8 |      |
| Störzeit in Betriebszeit enthalten |                   | 16,0             | 6,5  | 3,0   | 3,8                 | 8,5  | 9,1  |      |
| Gesamtwärmeverbrauch               |                   | 2,68<br>2,08     | 1,39 | 1,11  | 1,17                | 1,34 | 1,29 |      |
| Warmhalte- und Stillstandszeit     |                   | 27,2             | 12,3 | 12,7  | 15,3                | 12,6 | 14,5 |      |
| Einsatzverhältnis                  | RE in %           | 61,0             | 62,0 | 59,0  | 58,0                | 55,0 | 60,0 |      |
|                                    | Schrott in %      | 32,0             | 25,5 | 30,0  | 34,0                | 36,5 | 28,5 |      |
|                                    | Erz Fe            | Gesamt in %      | 7,0  | 12,5  | 11,0                | 8,0  | 8,5  | 10,5 |
|                                    |                   | Schwedenerz in % | 4,5  | 7,0   | 8,0                 | 7,0  | 8,5  | 4,5  |
| Bemerkungen                        |                   |                  |      | Expl. | O <sub>2</sub> Anw. |      |      |      |

Tab. 4 Leistung des Kaltgasofens in den verschiedenen Reisen

die Betriebszeit, zeigt bei den Reisen 3 und 4, die aus dem Rahmen fallen, die besten Werte. Die Reise 3 mußte durch die Explosion eines Sprengkörpers nach 84 Schmelzen abgebrochen werden und hatte daher noch kaum Reparaturzeiten aufzuweisen. Während der Reise 4 wurden von 275 Schmelzungen 40 mit Sauerstofffrischen durchgeführt, was sich in geringerer Gesamt-ofenhaltbarkeit, aber zugleich geringeren Störzeiten durch Flickarbeiten auswirkte. Diese beiden Reisen fallen auch durch den niedrigsten Wärmeverbrauch auf.

Der Vergleich der Reisen 5 und 6 zeigt, daß durch die Weiterentwicklung des Ofens, Übergang vom Hoesch- zum Maerz-Kopf, trotz ungünstigerer Einsatzverhältnisse kein Absinken der reinen Schmelzleistung eingetreten ist. Besonders hervorzuheben ist hier der Rückgang des Anteiles an Schwedenerz an der gesamten Frischerzmenge. Das bedeutet höheren Schlackenanteil und stärkere Neigung zum Schäumen, Faktoren, die die Leistung eines Ofens

### Résumé

Aux premières années d'après-guerre la Vereinigte Österreichische Eisen- und Stahlwerke devait entreprendre-non sans certains risques — la transformation du four basculant de 200 tonnes au chauffage à gaz de four à coke. A cette époque c'était le seul four de la VOEST et il était évident que l'on ne pouvait attendre les meilleurs résultats dès le début.

Malgré le fait que les aciéristes de la VOEST et les constructeurs de la Maerz Ofenbau n'avaient pas à leur disposition l'exemple d'un four basculant chauffé à gaz de four à coke et se trouvaient en effet sur terra vierge on doit quand même admettre que des résultats concluants et satisfaisant ont été obtenus.

Mais il faut constater que le rendement maximum n'est pas encore atteint et il sera nécessaire de bien continuer les efforts tenaces.

# Lichtelektrische Temperaturregelvorrichtung

Von K. Allgeuer, physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck

(Prinzip der Anlage, Ausführung, Verstärker, Regelgenauigkeit.)

(Principle of the installation, details of the installation, intensifier, accuracy of control.)

(Principes du dispositif, l'installation, l'amplificateur, exactitude de réglage.)

Das nachstehend beschriebene Gerät wurde zur Ausführung kinetischer Messungen an Magnesit gebaut<sup>1)</sup>; es läßt sich jedoch ebenso gut für andere genaue Hoch- und Tieftemperaturregelungen heranziehen.

## Prinzip der Anlage

Die Anlage arbeitet nach folgendem Prinzip: Die Spannung der im Thermostaten befindlichen hintereinandergeschalteten Thermolemente wird durch eine von einem Akkumulator gelieferte Gegenspannung kompensiert und Stromlosigkeit durch ein im Leiterkreis vorhandenes Spiegelgalvanometer angezeigt (Abb. 1). Mit Änderung der Temperatur ändert sich die EMK der Thermokette, was bei gleichbleibender Kompensationsspannung Stromfluß und damit einen Ausschlag des Galvanometers verursacht. Die Verschiebung der Lichtmarke bewirkt über eine Photozelle, Verstärker und Relais die Schaltung des Thermostatenheizstromes.

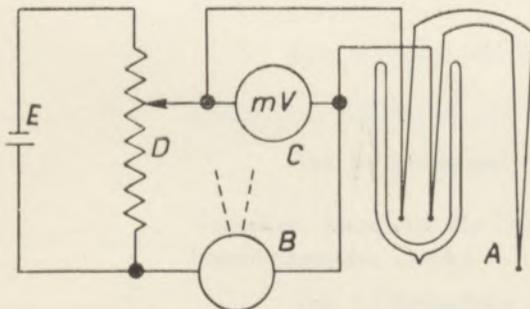


Abb. 1  
Schaltung der lichtelektrischen Temperaturregelvorrichtung  
A = Thermokette, B = Spiegelgalvanometer,  
C = Millivoltmeter zur Temperaturanzeige,  
E = Akkumulator, D = Spannungsteiler.

## Ausführung

Sowohl für die Temperaturablesung als auch für deren Regelung kam dieselbe Thermokette, bestehend aus zwei hintereinandergeschalteten Eisen-Konstantan Thermolementen, zur Anwendung. Die von einem Bleiakkumulator gelieferte Kompensationsspannung wurde durch einen Präzisions-Gleichstrom-Kompensator der Firma Hartmann & Braun auf die für die verschiedenen Temperaturen jeweils erforderliche Größe gebracht. Das verwendete Spiegelgalvanometer, von dessen Empfindlichkeit die mit der Anlage zu erreichende Regelgenauigkeit vorwiegend

abhängt, war ein Zweisysteminstrument und stammte von der oben genannten Firma (Type H L sp 2; die angegebenen Daten der beiden Systeme sind:  $R_1 = 100 \text{ Ohm}$ ,  $1 \text{ mm/m} = 4,78 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$ ;  $R_2 = 4,1 \text{ Ohm}$ ,  $1 \text{ mm/m} = 39 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$ ). Es wurde dabei stets das hochohmige System verwendet. Zur Ausschaltung störenden Tageslichtes waren Spiegelgalvanometer, Lichtquelle und Photozelle in einem innen geschwärzten Holzkasten untergebracht. Die Entfernungen zwischen Spiegel und lichtelektrischer Zelle bzw. zwischen Spiegel und Lichtquelle waren gleich und betragen etwa 550 mm. Als Lichtquelle diente eine mit 24 Volt Gleichspannung betriebene 25-Watt-Lampe, von der ein schmales Lichtbündel ausgeblendet wurde.

Sämtliche Kontaktstellen müssen zuverlässig ausgeführt sein. Dies gilt in erhöhtem Maße für die Lötstellen der Thermokette, da durch eine Stromunterbrechung das Spiegelgalvanometer Schaden erleiden würde. Dieses Gefahrenmoment kann dadurch umgangen werden, daß für die Temperaturablesung und für die Regelung getrennte Thermolemente verwendet werden.

## Verstärker

Zur Verstärkung der schwachen Photozellenströme diente der in Abb. 2 mit seiner Schaltung wiedergegebene Gleichstromverstärker. Wie aus der Schaltung ersichtlich, handelt es sich um ein zweistufiges

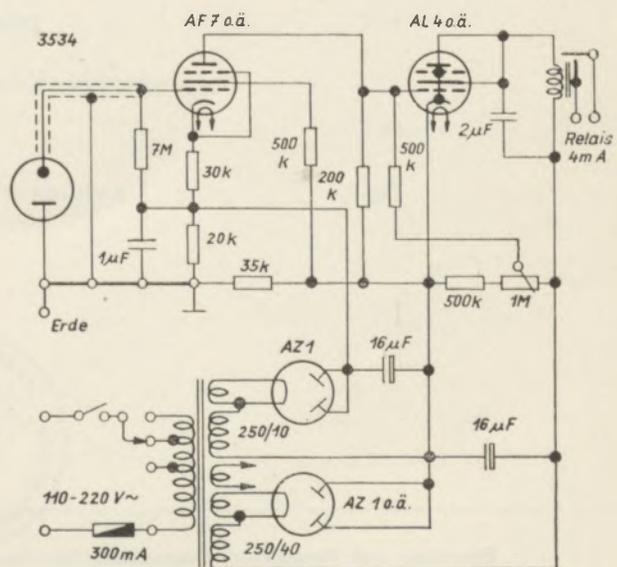


Abb. 2  
Die Verstärkerschaltung

<sup>1)</sup> Eine kurze Zusammenfassung der dabei erhaltenen Ergebnisse ist in „Radex-Rundschau 1952“, Heft 1, zu finden.

Gerät für Ruhestrombetrieb. Seine Wirkungsweise ist kurz folgende: Wird die Photozelle belichtet, so steigt ihr Emissionsstrom und somit die positive Gittervorspannung der ersten Röhre. Ihr Anodenstrom erreicht dann einen hohen Wert und bewirkt einen entsprechend großen Spannungsabfall am Arbeitswiderstand, wodurch die Endröhre gesperrt ist und das in ihrem Anodenkreis befindliche Relais abfällt. Dieses steuert über ein zweites, höher belastbares, den Heizstrom des Thermostaten. Bei nicht belichteter Zelle drehen sich die Vorgänge sinngemäß um.

Zur Einstellung der Empfindlichkeit des Verstärkers wird dem Gitter der Endröhre von einem Spannungsteiler, bestehend aus einem 0,5 MOhm-Widerstand und einem 1-MOhm-Potentiometer, eine veränderliche positive Vorspannung zugeführt und dadurch eine gute Anpassung an die verwendete Lichtquelle ermöglicht. Die im Gerät verwendete Photozelle ist die Type 3534 der Firma Philips, welche infolge ihres großen Fensters (5,3 cm<sup>2</sup>) für den vorliegenden Verwendungszweck sehr gut geeignet ist. Die benutzten Röhren sind: AF 7, AL 4 und 2×AZ 1. Die Speisung des Gerätes erfolgt aus dem Wechselstromnetz.

Bei Erprobung der Regelgenauigkeit konnte gezeigt werden, daß — gute Ofenisolation und richtige Bemessung der Heizstromstärke vorausgesetzt — auch bei Temperaturen über 500° C keine größeren Temperaturschwankungen als  $\pm 0,1^{\circ}$  auftraten. Abschlie-

ßend sei erwähnt, daß sich die Anlage in nunmehr zweijährigem Betrieb bestens bewährte und bei richtiger Einregulierung der Heizstromstärke für den Thermostaten vollkommen zuverlässig arbeitet.

### Zusammenfassung

Es wird eine lichtelektrische Temperaturregelvorrichtung beschrieben, die eine sehr genaue Temperaturregelung sowohl bei hohen, wie auch bei tiefen Temperaturen gestattet.

### Summary

A photo-electric temperature control device is described that makes possible a very strict temperature control at both high and low temperatures.

### Résumé

Un dispositif de réglage de température à signalisation électrique est décrit, permettant un réglage exact de température soit pour les températures élevées soit pour les températures basses.

### Literaturverzeichnis

- B. Lange u. E. Voos, Z. f. techn. Physik, Bd. 15 (1934), S. 323.  
 B. Lange, Chem. Fabrik, Bd. 8 (1935) S. 35.  
 W. Exner, Funktion und Schaltungstechnik der Photozelle, Radiotechnik, Bd. 25 (1949), S. 250.  
 L. Ratheiser, Anwendungen der Photozelle, Das Elektron 1950, S. 47.

424-

# RADDEX

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM JUNI 1952

### INHALT

|  | Seite |
|--|-------|
| Ferrolegerungen  |       |
| <i>Von L. Schmidt und F. Harms . . . . .</i>                                   | 97    |
| Düsen zum Zerstäuben von Flüssigkeiten   |       |
| <i>Von R. Bruniak und F. Magyar, Technische Hochschule Wien</i>                | 120   |
| Gedanken, betreffend die Herstellung von Heizgas für<br>hüttenmännische Zwecke |       |
| <i>Von J. Oberfeichtner, Kapfenberg . . . . .</i>                              | 124   |
| Phasenaufbau einer römischen Eisenhüttenschlacke                               |       |
| <i>Von F. Trojer, Radenthein . . . . .</i>                                     | 132   |
| Für den Praktiker: Analysen - Kontrollproben . . . . .                         | 137   |



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochter-  
Gesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street,  
Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der  
General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of  
General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General  
Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie est la succursale appartenant  
exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General  
Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

# Ferrolegierungen

Von L. Schmidt und F. Harms in Eschweiler

## Teil II.

*(Ferromangan: Mangan, ein Desoxydations- und Legierungselement, Versorgungslage, Manganminerale, -erze und -lagerstätten, Bezeichnung und Zusammensetzung der Ferromangane, Arten ihrer Herstellung, künstliches Manganerz und sein Herstellungsverfahren, Herstellung der Ferromangane im Elektroofen, Betriebsdaten und -beispiele, Aluminothermische Herstellung von Manganmetall, Mangan als Desoxydationsmittel und Legierungselement, Zusammensetzung und Eigenschaften der wichtigsten Manganstähle, Erzeugungs- und Bedarfszahlen.)*

*(Ferrochrom: Chromminerale, -erze und -lagerstätten, Chromerzförderung, Zusammensetzung und Bewertung der Chromerze, Ferrochromsorten und ihre Zusammensetzung, Herstellungsverfahren, Betriebsdaten und -beispiele, Versuchsweise Verhüttung minderwertiger Erze, Charakteristik des Chroms als Stahlligierungselement, die wichtigsten Chromstähle, Verbrauchszahlen, Weltbedarf.)*

*(Ferromanganese: Manganese as a deoxidizing agent and alloying element, supply situation, manganese minerals, manganese ores, manganese deposits, designation and composition of ferromanganese alloys, methods of their production, artificial manganese ore and method of its production, production of ferromanganese alloys in electric furnaces, operating data and examples of their production in practice, aluminothermic production of metallic manganese, manganese as a deoxidizing agent and alloying element, composition and characteristics of the most important ferromanganese alloys, figures on supply and demand.)*

*(Ferrochrome: chrome minerals and chrome ores, chrome ore deposits, chrome ore mining, composition and evaluation of chrome ores, ferrochrome alloys and their composition, production processes, operating data and examples of their production in practice, experimental smelting of inferior chrome ores, characteristics of chromium as a steel alloying element, the most important ferrochrome alloys, figures on consumption, world demand.)*

*(Ferromanganèse: le manganèse constituant un élément de desoxydation et d'alliage, situation d'approvisionnement, les minerais et les gisements du manganèse, la dénomination et la composition des ferromanganèses: mode de leur production; le minerai de manganèse artificiel et son procédé de fabrication la fabrication des ferromanganèses au four électrique; chiffres de service et d'exemples, la fabrication aluminothermique du métal de manganèse, le manganèse comme agent de desoxydation et comme élément d'alliage, composition et caractéristiques des aciers manganèse les plus importants; production et besoins.)*

*(Ferrochrome: minerais et gisements de chrome, exploitation du minerai de chrome, composition et évaluation des minerais de chrome les qualités de ferrochrome et leur composition, les procédés de fabrication, dates et exemples, des opérations sidérurgiques des minerais inférieurs à titre d'essai, caractéristique du chrome comme élément d'alliage d'acier, les aciers au chrome les plus importants; chiffres de consommation, besoin mondial.)*

### III. Abschnitt: Ferromangan.

Mangan ist neben Kohlenstoff das wichtigste Hilfselement der Metallurgie des flüssigen Eisens. Während der Kohlenstoff in der ersten Erzeugungsstufe des Eisens als Reduktionsmittel dient, hat das Mangan in der zweiten, dem Schmelzfrischen, die Aufgabe, sowohl von Anfang an eine übermäßige Sauerstoffaufnahme der Schmelze zu verhindern, als auch am Ende des Frischens den hierbei aufgenommenen Sauerstoff sowie auch den in der Schmelze vorhandenen Schwefel in eine unschädliche Form überzuführen und dadurch das Eisen schmiedbar zu machen. Überdies ist Mangan ein wichtiges Legierungselement. Demgemäß überwiegt der Bedarf an Ferromangan bei weitem den an allen übrigen Ferrolegierungen.

Für die Versorgungslage mit Mangan ist kennzeichnend, daß, mit Ausnahme der Sowjetunion, keines der Schwerindustrieländer nennenswerte eigene Manganerzvorkommen besitzt, und — bezüglich der gegenwärtigen Lage — daß 50 % der sichergestellten und etwa 70 % der mutmaßlichen Manganerzvorkommen der Erde in Rußland liegen. Im Jahre 1938 entfielen auf die Sowjetunion 47 % der Weltförderung an Mangan. Der Manganerzimport der USA aus der UdSSR sank von 427.000 tons im Jahre 1948 auf 81.000 tons im Jahre 1949, d. i. auf rund ein Fünftel (1).

Die wichtigsten Manganminerale sind durchwegs oxydischer Natur und entsprechen weitgehend denen des Eisens:

MnO<sub>2</sub> Poliantit, Pyrolusit,  
MnO<sub>2</sub> · MnO · H<sub>2</sub>O Psilomelan,  
Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O Manganit,  
Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hausmanit,  
MnCO<sub>3</sub> Rhodocrasit,  
MnSiO<sub>3</sub> Rhodanit.

Die natürlichen Manganerze besitzen durchwegs einen mehr oder minder hohen Eisengehalt. Dementsprechend unterscheidet man:

„Manganerze“ mit einem Gehalt von  
40 bis 63 % Mn und 0 bis 10 % Fe,  
„eisenhaltige Manganerze“ mit  
25 bis 50 % Mn und 10 bis 30 % Fe,  
„manganhaltige Eisenerze“ mit  
5 bis 30 % Mn und 30 bis 65 % Fe,  
„Eisenerze“ mit  
0 bis 5 % Mn und 45 bis 70 % Fe.

Ihrer geographischen Lage nach verteilen sich die Manganerzlagerstätten wie folgt:

1. UdSSR: Tschiaturi (Georgien) als wichtigste Manganerzlagerstätte der Erde, Nikopol (Ukraine). Manganengehalte von 44 bis 52 % und 48 bis 50 %. Die Erze sind z. T. mulmig.

Tafel I

## Erzeugung von Manganerz einschließlich manganhaltigem Eisenerz im Jahre 1938

| Land   | Förderung<br>in 1000 t | Durchschn.<br>Mn-Gehalt % | Mn-Gehalt<br>in 1000 t | Anteil an der<br>Ges.-Förderung % |
|--|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| UdSSR  | 2950                   | 48                        | 1415                   | 47,2                              |
| Indien   | 983                    | 50                        | 492                    | 16,4                              |
| Deutschland (einschließlich<br>Mn-haltige Eisenerze) | 15010                  | 1,8                       | 266                    | 8,9                               |
| Südafrikanische Union                                | 552                    | 41                        | 226                    | 7,5                               |
| Goldküste  | 329                    | 52                        | 171                    | 5,7                               |
| Brasilien  | 222                    | 47                        | 104                    | 3,5                               |
| USA  | 744                    | 8                         | 58                     | 1,9                               |
| Kuba   | 124                    | 43                        | 53                     | 1,8                               |
| Ägypten  | 153                    | 29                        | 44                     | 1,5                               |
| Franz. Marokko                                       | 79                     | 40                        | 32                     | 1,1                               |
| Japan  | 68                     | 40—50                     | 31                     | 1,0                               |
| Philippinen  | 49                     | 45—54                     | 24                     | 0,8                               |
| Rumänien   | 60                     | 30                        | 18                     | 0,6                               |
| Tschechoslowakei                                     | 100                    | 17                        | 17                     | 0,6                               |
| Italien  | 48                     | 31                        | 15                     | 0,5                               |
| Malaya   | 32                     | 30                        | 9                      | 0,3                               |
| Ungarn   | 22                     | 40                        | 9                      | 0,3                               |
| Niederl. Indien                                      | 10                     | 54                        | 9                      | 0,3                               |
| Gesamt   |                        |                           | 2989                   |                                   |

- Indien: Madras und die zentralen Provinzen Bihar, Orissa und Mysore.
- Südafrikanische Union: Postmasburg (Transvaal).
- Goldküste: Nsuta-Dagwin.
- Brasilien: Minas Geraes, Ouro Porto und Matto Grosso.
- USA: Meist minderwertige Erze oder geringe Vorkommen in Minnesota, Michigan, Montana, Georgia und Arkansas.
- Kuba: Nordkuba.
- Ägypten: Westküste von Sinai.
- Marokko, Japan, Philippinen, Rumänien u. a. O.

Die sichergestellten Manganerzvorkommen der Erde betragen etwa 500 Millionen Tonnen. Hiervon entfallen auf die UdSSR 250 (mutmaßlich 500), Indien 100, Brasilien 50 und Südafrika mit Goldküste 20 bis 30 Millionen t.

In Tafel I ist die Produktion an Manganerzen einschließlich der manganhaltigen Eisenerze in den einzelnen Ländern im Jahre 1938 (2) zusammengestellt. Für die nachfolgende Zeit sind geschlossene und halbwegs sichere Gesamtangaben nicht zu erhalten.

Der Manganbedarf Deutschlands für die Ferromanganerzeugung betrug 1944 rd. 100.000 t. Die spärlichen deutschen Manganerzvorkommen eignen sich fast nur für die Herstellung von Spiegeleisen. Die wichtigsten sind die manganhaltigen Siegerländer Eisenspaten mit 6 bis 8 % Mn und 31 bis 38 % Fe. Hiervon wurden 1941 etwa 236.000 t mit 28.000 t Mn gefördert. Die gesamte Siegerländer Erzförderung betrug 1941 rd. 1,8 Millionen t mit rd. 100.000 t Mangan.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Manganerze beträgt:

|               |       |     |                  |                                |     |     |     |         |                  |
|---------------|-------|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|---------|------------------|
| Bestandteil : | Mn    | Fe  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | BaO | MgO | P       | H <sub>2</sub> O |
| Gehalt in % : | 45—55 | 0—5 | 3—15             | 1—5                            | 1—3 | 0—2 | 0—2 | 0,1—0,3 | 1—15             |

Neben dem Mangangehalt ist für die Bewertung der Manganerze ein geringer Kieselsäure- und besonders Phosphorgehalt sowie Stückigkeit maßgebend. Feine oder mulmige Erze müssen unter Umständen brikettiert werden.

Mit „Ferromangan“ bezeichnet man Legierungen mit 25 bis 95 % Mn, während man solche mit 95 und mehr Prozent Mn „Manganmetall“ und solche mit 6 bis 20 % Mn „Spiegeleisen“ nennt. Für die Bewertung der Ferromangansorten ist neben dem Mangangehalt ihr Kohlenstoffgehalt und ein möglichst niedriger Phosphor- und Arsengehalt maßgebend.

Die Auswahl der Ferromangansorten wird bestimmt durch die Art des Schmelzprozesses, den im Erzeugnis erstrebten Mangangehalt, die mit dem Ferromangan in das Bad gebrachten höchstzulässigen Mengen an Kohlenstoff und den übrigen Begleitelementen und Verunreinigungen sowie u. U. auch durch die infolge des Manganzusatzes eintretende höchstzulässige Abkühlung des Metallbades.

Tafel II gibt eine Übersicht über die Bezeichnung und die Zusammensetzung der wichtigsten Mangan-Eisen-Legierungen. Im Handel findet eine feinere Unterteilung der Sorten nach dem Mangangehalt und — besonders der im Elektroofen erzeugten — nach dem Kohlenstoffgehalt Anwendung.

In den USA ist der zulässige Siliziumgehalt der Spiegeleisensorten mit max. 3 % Si begrenzt. Die Richtwerte für mittelgekohltes Ferromangan betragen 80 bis 85 % Mn und 1,25 bis 1,5 % C. Niedriggekohltes Ferromangan wird nach folgenden Kohlenstoffgehalten gestuft: max. 0,50 — 0,30 — 0,15 — 0,10 und max. 0,07 % C bei max. 0,06 % P. Zwischen den mittelgekohlten und den niedriggekohlten Sorten liegt ein Erzeugnis mit max.

Tafel II  
Bezeichnung und Zusammensetzung der Mangan-Eisen-Legierungen

| Bezeichnung          | Mn      | C        | Zusammensetzung, Gew.-%: |        |        |         |         | Sonstige    |
|----------------------|---------|----------|--------------------------|--------|--------|---------|---------|-------------|
|                      |         |          | rd Si                    | max. P | max. S | max. As | max. Al |             |
| Stahleisen           | 3—6     | rd. 4,3  | 1                        | 0,25   | 0,05   | 0,05    | —       |             |
| Spiegeleisen         | 6—14    | rd. 4,5  | 1                        | 0,15   | „      | „       | —       |             |
| Spiegeleisen         | 14—24   | rd. 4,5  | 1                        | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Hochofen-Ferromangan | rd. 35  | 6—8      | 1,5                      | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Hochofen-Ferromangan | rd. 50  | 6—8      | 1,5                      | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Hochofen-Ferromangan | rd. 80  | 6—8      | 1,5                      | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Ferromangan carburé  | rd. 80  | 2—6      | 1,5                      | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Ferromangan affiné   | rd. 80  | 0,4—2    | 1,5                      | 0,25   | „      | „       | —       |             |
| Manganmetall         | min. 95 | bis 0,50 | 1,5                      | 0,20   | „      | „       | 1       | max. 0,2 Cu |
| Silikomangan         | rd. 70  | rd. 1,5  | 25                       | 0,25   | „      | „       | 0,2     |             |
| Silikospiegel        | rd. 20  | rd. 3,0  | 12                       | 0,25   | „      | —       | —       |             |

0,75 % C und max. 7 % Si. Für Manganmetall gilt: min. 96 % Mn, max. 0,2 % C und max. 1,0 % Si. Ferner erscheint in den USA noch ein Elektrolyt-Mangan höchster Reinheit auf dem Markt.

Die Herstellung des Spiegeleisens erfolgt ausschließlich im Hochofen, die des Ferromangans mit 6 bis 8 % C vorwiegend im Hochofen, in Ländern mit billiger elektrischer Energie aber auch im Elektroofen, die der niedriggekohlten Sorten ausschließlich im Elektroofen, die des Manganmetalls bis zu 98 % ebenfalls im Elektroofen, darüber hinaus auf aluminothermischem oder elektrolytischem Wege.

Auf die Herstellung des Spiegeleisens im Hochofen soll hier nicht näher eingegangen werden. Metallurgisch gilt hierfür das nachstehend Gesagte.

Die Herstellung von Ferromangan im Hochofen unterscheidet sich von der eines Roheisens metallurgisch durch die höhere Reduktionswärme des Manganoxyduls gegenüber dem Eisenoxydul (96,7 gegenüber 64,3 kcal je Mol Metall) und die geringere Basizität des ersteren gegenüber dem letzteren ( $MnO + SiO_2 = MnSiO_3 - 1,5 \text{ kcal}$ ,  $FeO + SiO_2 = FeSiO_3 - 5,9 \text{ kcal}$ ).

Infolge des ersteren Umstandes und um zur Vermeidung eines höheren Manganverlustes mit einer höher basischen Schlacke arbeiten zu können, erfordert die Ferromanganherstellung einen heißeren Ofengang und dadurch höhere Kokssätze. Da ferner das Mangan stark zur Verdampfung neigt, darf die Gichttemperatur zwecks Vermeidung größerer Verdampfungsverluste nicht zu hoch ansteigen. Deswegen muß die Beschickung eine gleichmäßige Gasverteilung über den Ofenquerschnitt gewährleisten, was nur durch stückiges Erz und druckfesten Koks zu erreichen ist. Feine oder mulmige Manganerze, wie es die russischen teilweise sind, müssen daher brikettiert oder gesintert werden. Der Phosphorgehalt des Erzes geht zur Gänze in das Metall über und kann durch kein wirtschaftlich arbeitendes Verfahren ausgeschieden werden. Da andererseits ein Ferromangan mit mehr als 0,5 % P nicht mehr ver-

wendungsfähig ist, darf der Phosphorgehalt des Manganerzes 0,3 % nicht übersteigen. Der Kieselsäuregehalt des Erzes und der Koksasche muß durch erhöhten Kokssatz ausgeglichen werden, wodurch die Schlackenmenge und damit die Manganverluste durch Verschlackung zunehmen, weshalb der Kieselsäuregehalt des Erzes und der Aschegehalt des Kokes möglichst gering sein sollen.

Betriebszahlen über die Ferromanganerzeugung im Hochofen gibt u. a. R. Durrer (3). Hiernach läßt sich durch hohe Temperatur und Basizität der Mangangehalt der Schlacke auf weniger als 6 % bringen. Nach älteren Angaben beträgt das Manganaustragen im Hochofen bei Erzeugung eines 80 %-igen Ferromangans etwa 80 %. Hierbei beträgt der Kokssatz 2200 bis 2800 kg/t Ferromangan, die Gichttemperatur 350 bis 700°. Nach neueren Angaben arbeitet man mit Windtemperaturen zwischen 900 und 950° bei einem Kokssatz von rd. 1500 kg/t Ferromangan und erreicht eine Manganausbeute von 90 % oder 10 % = 75 kg/t Gesamtverlust, wovon 5 kg/t auf die Manganverdampfung fallen. Ein anderer Betrieb gibt bei der Erzeugung eines 80 %-igen Ferromangans aus einem Erz mit 52 % Mn folgende Zahlen an: Koks 1540 kg/t Ferromangan, Windtemperatur 930°, Gichttemperatur 270°, Gasbedarf für die Wind-erhitzer 35 % der Gesamtgasmenge, Manganaustragen 90 %.

H. Reinhold (4) macht Angaben über die Erzeugung eines 50 bis 75 %-igen Hochofen-Ferromangans mit Siliziumgehalten von 1,7 bis 2,6 % aus minderwertigen, mulmigen Nikopol-Erzen mit rd. 24 % Mn. Da eine hinreichend flüssige und zugleich basische Schlacke mit Kalk allein nicht zu erreichen war, wurde ein Dolomit mit 14 bis 17 % MgO und 38 bis 42 % CaO im Verhältnis 5:1 mit Kalk vermöllert.

Das Verhältnis Schlacke : Metall, das bei der Herstellung von Ferromangan normalerweise 1:1 beträgt, erhöhte sich auf 3:1 bis 4:1, wobei keine Schwierigkeiten in der Schlackenführung auftraten. Das Ver-

hältnis  $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  der Schlacke betrug 1,35 bis 1,43. Bei einem Möllerausbringen von 14 bis 15 % betrug das Manganausbringen 70 bis 80 %, die Schlackenverluste 11 bis 14 % bei einem Mangangehalt der Schlacke herunter bis zu 2 %. Trotz des verhältnismäßig hohen Siliziumgehaltes des Ferromangans konnte ein ungünstiger Einfluß der Siliziumreduktion auf die des Mangans und die Verdampfungsverluste nicht festgestellt werden. Der Koksverbrauch betrug rd. 4 t/t Ferromangan, wobei mit einem verhältnismäßig aschenreichen oberschlesischen Naßkoks gearbeitet wurde.

Die knappe und unsichere Versorgungslage mit hochwertigem Manganerzen zusammen mit dem ansteigenden Bedarf an hochwertigem Ferromangan hat besonders in Deutschland, aber auch in den USA, schon frühzeitig zu Versuchen geführt, auch arme und minderwertige Manganerze und manganreiche Hüttenschlacken zur Erzeugung von hochprozentigem Ferromangan heranzuziehen. Der grundlegende Gedanke aller diesbezüglich eingeschlagenen Wege ist die Trennung des Mangans vom Eisen durch Erzeugung einer manganreichen und eisenarmen Schlacke als künstliches Erz für die nachfolgende Ferromanganerzeugung. Die Möglichkeit einer solchen Trennung ergibt sich aus dem Unterschied der Sauerstoffaffinitäten des Mangans und Eisens. Die hierbei angewandten Verfahren sind: Hochofenreduktion, Herdfrischen, basisches Windfrischen und Frischen in der Rinne oder Pfanne.

Im Jahre 1917 meldete A. Sonnenschein (5) ein Verfahren zum Patent (6) an, wonach aus phosphorarmen oder -reichen manganhaltigen Stoffen im Hochofen ein phosphorreiches Ferromangan oder Spiegeleisen erschmolzen wird, das anschließend durch Herdfrischen unter saurer Schlacke eine phosphorarme manganhaltige Schlacke liefert, die schließlich im Hochofen auf ein phosphorarmes Ferromangan verarbeitet wird. Das Verfahren kam wegen seiner Umständlichkeit und Unwirtschaftlichkeit nicht zu betriebsmäßiger Anwendung.

Nach H. Rosenbaum (7) wurden minderwertige Manganerze und manganreiche Eisenerze im Hochofen bei saurer Schlackenführung und möglichst niedriger Windtemperatur niedergeschmolzen und hierbei eine Anreicherung der Schlacke auf etwa 25 % Mn bei einem Gehalt von 0,87 % Fe erzielt. Die Schlacke wurde dann im Hochofen auf ein 70 %-iges Ferromangan verschmolzen. Auch bei diesem Verfahren wirkt sich der hohe Siliziumgehalt der Schlacke störend bei der Weiterverarbeitung zu Ferromangan aus.

Nach dem Verfahren von Löfquist (8) wird eine manganreiche, aber an anderen Beimengungen arme Schlacke durch Aufgeben eines Gemenges von Eisensulfid (Schwefelkies) und Eisenoxyd (Hammer Schlag oder Erz) auf ein Spiegeleisenbad im Herdofen erzeugt, wobei das Mangan als Sulfid in die Schlacke übergeht, ohne daß hierbei andere Stoffe mitverschlackt werden. Nach Entfernung des Schwefels durch Rösten wird das künstliche Erz auf Ferromangan weiterverarbeitet. Nach diesem Verfahren

erzielte H. Bansen (8) bei Versuchen in den Jahren 1936/37, welche bei der niedrigen Frischtemperatur von 1350 bis 1400°, die dem Schmelzpunkt der entstandenen Mangansulfid-Manganoxyd-Schlacke entsprach, durchgeführt wurden, in der Schlacke ein Verhältnis Mn:Fe von 9 bis 10. Das verarbeitete Spiegeleisen enthielt 10,5 bis 18,8 % Mn und 0,3 bis 0,9 % Si. Es wurde auf 2,4 bis 2,8 % Mn heruntergefrischt und ergab hierbei eine Schlacke von 48 bis 56 % Mn, 5,7 bis 6,7 % Fe, 12 bis 17 %  $\text{SiO}_2$  und 3 bis 9 % S. Als nachteilig erwiesen sich die zur Aufrechterhaltung eines vollständigen Umsatzes zwischen Bad und Schlacke notwendige Wärmezufuhr und die unangenehme Notwendigkeit des Abröstens der Schlacke.

T. L. Joseph, E. P. Barret und G. E. Wood (9) schildern ein Verfahren zur Erzeugung eines künstlichen Manganerzes aus einem phosphorreichen Spiegeleisen mit 12 bis 15 % Mn, 4,5 % C und 0,5 % P durch Verschlacken im Herdofen. Die Schlacke enthielt 43 bis 58 % Mn, 14 bis 16 %  $\text{SiO}_2$  und 0,15 bis 0,20 % P bei einem Verhältnis Mn:Fe von 6,3 bis 8,2, das Eisenbad 0,75 % Mn und 0,45 % P. Der Phosphorgehalt heiß geführter Schmelzen lag niedriger als der kalt geführte und stieg mit abnehmendem Mangangehalt des Zwischenmetalles an. Das Verfahren wurde nur versuchsweise angewandt.

Am weitesten vorwärtsgetrieben wurden in Deutschland in den Jahren 1937 bis 1944 Versuche zur Herstellung eines künstlichen Manganerzes durch Verblasen von Spiegeleisen im basischen Konverter. Diesbezügliche Versuche wurden bereits 1926 in Angriff genommen und dann 1936 soweit entwickelt, daß während des Krieges, vor allem 1942 und 1943, beschränkte Mengen eines brauchbaren künstlichen Manganerzes erzeugt werden konnten. Eine eingehende Darstellung der Betriebsergebnisse gibt W. Bading (10), eine solche der hierbei in Betracht kommenden metallurgischen Gesetzmäßigkeiten Th. Kootz und J. Willems (11) unter Mitarbeit von W. Oelsen und H. Wentrup. Die Beziehungen zwischen dem Mangan- und Phosphorgehalt von Roheisen und Schlacke wurden von W. Oelsen (12) klargelegt. Kootz und Willems kommen zu den folgenden Feststellungen: Die Durchführung des Verfahrens gestaltet sich im Einzelnen verschieden, je nach der Art des zu verblasenden Spiegeleisens — phosphorarm oder phosphorreich — und der Art der weiteren Verarbeitung des Zwischenmetalles — Rückführung desselben in den Mischer oder Fertigblasen auf Stahl oder Duplexmetall. Bestimmend für die Brauchbarkeit der Schlacke ist neben ihrem absoluten Mangangehalt die Größe der Verhältnisse Mn:Fe und Mn:P. Aus einer Schlacke mit dem Verhältnis Mn:Fe von 2 bis 4 läßt sich bestenfalls ein 50 %-iges Ferromangan herstellen. Ein höherer Kieselsäuregehalt der Schlacke verschlechtert das Manganausbringen. Ein Zusatz von Kalk zur Schlacke verschlechtert deren Manganaufnahme und das Mn:Fe-Verhältnis. Bei phosphorreicher Roheisen verbietet er sich wegen der Phosphorverschlackung. Ferner darf das Zwischenmetall nicht unter 1 % Mangan heruntergeblasen

werden, da sonst das Mn:Fe-Verhältnis der Schlacke unter 2 sinkt.

Beim Verblasen von phosphorarmem Spiegeleisen arbeitet man zweckmäßig mit einer möglichst kieselsäurearmen, teigigen bis krümeligen Schlacke, wobei die Temperatur im Konverter durch mehr oder minder kräftiges Kühlen mittels Erz oder Schrott niedrig gehalten wird. Führt man das Zwischenmetall in den Mischer zurück, so empfiehlt sich eine Endtemperatur beim Blasen von etwa 1500°, während für das Fertigblasen auf Stahl oder die Weiterverarbeitung im Duplexverfahren eine Endtemperatur von 1650 bis 1700° benötigt wird, wobei zur Vermeidung eines zu hohen Anstiegs des Eisengehaltes der Schlacke nicht unter 1,5 bis 2% Mn im Zwischenmetall heruntergeblasen werden darf. Der günstigste Siliziumgehalt eines Roheisens mit 6 bis 12% Mn liegt bei 0,3 bis 1,0% Si. Bei einer Endtemperatur von 1500° treten Verdampfungsverluste des Mangans nur in unbedeutendem Maße auf, wogegen sie bei einer solchen von 1700° auf 20% und höher ansteigen können. Da die teigige und krümelige Schlacke stets größere Mengen an Eisengranalien enthält, müssen diese vor der Weiterverarbeitung mittels eines Magnetscheiders abgetrennt werden.

Das Verblasen von phosphorreicher Spiegeleisen erfolgt zweckmäßig unter Anwendung einer kieselsäurereichen, flüssigen Schlacke aus einem Roheisen mit einem Verhältnis Mn:Si gleich 2,5 bis 4, wobei die Konvertertemperatur auf etwa 1400° gehalten und bis zum Beginn der Kohlenstoffverbrennung geblasen wird. Die Kühlung kann zu Beginn des Blasens durch Zugabe von etwa 10 bis 15% Erz, Walzzunder oder Phosphorspiegeleisen erfolgen. Infolge der niedrigen Reaktionstemperatur liegen Eisen- und Phosphorgehalt und infolge der Flüssigkeit der Schlacke auch deren Granaliengehalt niedrig. Letzterer steigt hierbei nicht über 5% an, so daß sich eine magnetische Aufbereitung der Schlacke erübrigt. Ist andererseits eine solche möglich, so kann man vorteilhaft auch mit einer teigigen bis krümeligen Schlacke, d. h. mit einem siliziumärmeren Roheisen arbeiten, wobei dann aber zur Vermeidung eines Anstiegs des Phosphorgehaltes in derselben die Temperatur über 1600° gehalten werden muß, da die höhere Temperatur der Schmelze die Phosphorverschlackung hintanhält. Allerdings treten dann höhere Eisengehalte in der Schlacke auf als beim Arbeiten mit flüssiger Schlacke bei 1400°. Betriebliche Schwierigkeiten treten beim Verblasen von Phosphorspiegeleisen insofern nicht auf, als das Zwischenmetall infolge seines hohen Phosphorgehaltes sowohl in einem zweiten Konverter auf Stahl fertiggeblasen, als auch in den Mischer zurückgebracht werden kann, wobei es den Phosphorgehalt des Roheisens erhöht und dessen Siliziumgehalt senkt. Infolge des hohen Phosphorgehaltes ist eine größere Temperaturreserve im Zwischenmetall für das Fertigblasen nicht erforderlich.

Die bei den Versuchen erzielten Mn:Fe-Werte der Schlacken liegen zwischen 2 und 8, die Manganhalte schwanken zwischen 42 und 53%, die Kieselsäurehalte zwischen 10 und 15%, die Phosphor-

gehalte zwischen 0,04 und 0,7% mit einem Durchschnittswert von etwa 0,18% P. Eine ungünstige Beeinflussung der Konverterhaltbarkeit trat beim Arbeiten mit teigiger oder krümeliger Schlacke nicht auf. Nur bei sehr eisenarmen flüssigen Schlacken kam es zu einer stärkeren Abnutzung der Konverterflanken.

J. Willems und P. Ischebeck (13) beschreiben ein Verfahren zur Gewinnung eines künstlichen Manganerzes durch Frischen manganreichen Roheisens mittels Erz in einer Durchlaufpfanne, welches ebenfalls auf einer Verwertung der von W. Oelsen gewonnenen Erkenntnisse über Manganoxydul-Kieselsäure-Schlacken beruht. Die Pfanne besaß die Abmessungen 1400/1800 mm Dmr. mal 2000 mm Höhe und war zur Verringerung der Wärmeverluste zwischen den Roheisenabstichen mit einem abnehmbaren Deckel und im oberen Teil mit einem Kranz von Heizbrennern versehen. Sie besaß ferner einen Siphonüberlauf für das Roheisen, ein Schlackenstichloch, einen Roheisenzulauf und ein Stichloch zum Ablassen des gesamten Inhaltes.

Bei diesem Verfahren wurde — zum Unterschied zu dem Blaseverfahren — dem Roheisen nicht der überwiegende Anteil des Mangans, sondern jeweils nur etwa 1 bis 2% Mn durch Verschlackung entzogen. Um ein günstiges Mn:Fe-Verhältnis in der Schlacke zu erreichen, erwies es sich als notwendig, mit einer dünnflüssigen, reaktionsfähigen Schlacke zu arbeiten, deren Kieselsäuregehalt bei den gegebenen Reaktionstemperaturen von 1200 bis 1400° zwischen 28 und 36% liegen muß. Derselbe konnte nur bei einem bestimmten Mn:Si-Verhältnis in Roheisen erreicht werden, während bei einem zu großen oder zu kleinen Verhältnis entweder eine nicht ausreagierte, zähe und hoch eisenoxydulhaltige, oder eine zähe, hoch kieselsäurehaltige Schlacke entstand. Ebenso führte ein zu hoher Zusatz von Frischmittel zu einer nicht ausreagierten, hoch eisenhaltigen Schlacke. So forderte z. B. ein Manganerz des Roheisens von 4% einen Siliziumgehalt von 0,4 bis 1,1%. Ein fehlender Siliziumgehalt des Roheisens ließ sich durch eine Kieselsäurezugabe im Frischmittel ausgleichen. Infolge der Abkühlung des Roheisens durch die Frischmittelzugabe durfte dessen Menge 40 bis 50 kg je t Roheisen nicht übersteigen. Anderenfalls erhöhte sich der Eisengehalt der Schlacke. Da der Phosphorgehalt der Schlacke mit deren Eisengehalt ansteigt, mußte letzterer beim Arbeiten mit phosphorhaltigem Roheisen durch vollständiges Ausreagieren unter 4% gehalten werden, was zum Teil auf betriebliche Schwierigkeiten stieß.

Das Roheisen wurde abstichweise mittels einer Rinne unmittelbar vom Hochofen in die Reaktionspfanne geleitet. Das Frischmittel wurde während des Abstiches in staubfeinem Zustand in die Zulauf Rinne gegeben, und zwar etwa 30 bis 40 kg je t Roheisen. In der Pfanne verblieb dauernd ein Sumpf von 4 bis 5 t Roheisen. Schlacke und Roheisen verblieben während 4 bis 5 Abstichen in der Pfanne. Der obere Teil der Pfanne wurde mittels der Brenner auf 900 bis 1000° gehalten, wobei der Roheisenumpf nicht einfro. Die Zustellung der Pfanne, bestehend aus Magnesit-Spezialsteinen, hielt 65 Arbeitstage.

Beim Frischen von Spiegeleisen betrug die dem Mn:Si-Verhältnis desselben angepaßte Zusammensetzung des Frischmittels 20 % Sand, 3 % Flußspat und 77 % Walzzunder oder Siegerländer Röstspat und Flußspat, die Satzmenge 30 bis 40 kg/t. Aus einem Spiegeleisen von 17 bis 24 % Mn und 0,3 bis 1,3 % Si wurden rd. 2,3 % Mn und 0,25 % Si verschlackt, wobei rd. 0,1 % C abbrannte. Die Schlacke besaß eine Zusammensetzung von 2,46 bis 6,0 % Fe, 34,1 bis 43,9 % Mn und 29,2 bis 35,1 % SiO<sub>2</sub>, bei einem Verhältnis Mn:Fe zwischen 6,2 und 17,8 und Mn:SiO<sub>2</sub> zwischen 0,97 und 1,5. Sie enthielt 1 bis 4 % Granalien.

Das Frischen von Stahleisen erfolgte mittels 87 % Walzzunder, 3 % Flußspat und 10 % Kieselsäure oder mittels 97 % Zunder und 3 % Flußspat. Die Analysen des Roheisens vor und nach dem Frischen, die der Frischschlacke sowie die Verhältnisse Mn:Fe und Mn:SiO<sub>2</sub> sind in Tafel III zusammengestellt.

durch direkte Widerstandserhitzung und kurze Lichtbögen zwischen den einzelnen Stücken der Beschickung.

Der Möller besteht aus Erz, Koks oder Steinkohle und aus Kalk in Form von Kalkstein mit einem Zusatz von etwa 20 % gebranntem Kalk. Das Gewicht des Kokssatzes beträgt etwa 1/3 des Erzgewichtes, entsprechend einem Verhältnis C:O von rd. 0,85. Der Kalkzuschlag richtet sich nach der Zusammensetzung des Erzes so, daß sich eine Zusammensetzung der Schlacke von etwa 38 bis 42 % SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 46 bis 50 % Basen oder ein Verhältnis Säuren:Basen von 0,68 bis 0,63 ergibt. Die bei der Erzeugung eines 80 %-igen Ferromangans anfallende Schlackenmenge beträgt etwa 700 bis 900 kg/t Ferromangan.

Der Betrieb des Ofens erfolgt kontinuierlich. Der gut durchgemischte Möller wird entsprechend dem Niedergehen der Beschickung von Hand mittels

Tafel III  
Frischschlackengewinnung aus Stahleisen (nach Willems u. Ischebeck)

| Stahleisen       |      |                   |      | Schlacke |      |                    |       |                     |
|------------------|------|-------------------|------|----------|------|--------------------|-------|---------------------|
| vor dem Frischen |      | nach dem Frischen |      | Fe %     | Mn % | SiO <sub>2</sub> % | Mn/Fe | Mn/SiO <sub>2</sub> |
| Mn %             | Si % | Mn %              | Si % |          |      |                    |       |                     |
| 3,3              | 0,5  | 2,70              | 0,63 | 5,1      | 24,6 | 37,16              | 4,8   | 0,66                |
| bis              | bis  | 2,5               | 0,60 | 6,4      | 29,0 | 37,10              | 4,5   | 0,78                |
|                  |      | 2,60              | 0,40 | 4,7      | 34,8 | 31,10              | 7,4   | 1,12                |
| 3,6              | 0,9  | 2,40              | 0,42 | 5,4      | 36,8 | 32,20              | 6,8   | 1,14                |

Anderweitige Versuche mit einem Stahleisen von 2,5 bis 1,5 % Mn, aber 1,3 bis 2,0 % Si ergaben unbrauchbar niedrige Verhältnisse Mn:SiO<sub>2</sub> in der Frischschlacke. Bei einem Verhältnis Mn:SiO<sub>2</sub> von rd. 1 konnte bei der Verhüttung der Schlacke im Hochofen zu Ferromangan ein Manganausbringen von höchstens 50 bis 60 % erzielt werden.

Die Herstellung von Ferromangan im Elektroofen erfolgt nach verschiedenen Verfahren je nach dem angestrebten Kohlenstoffgehalt des Erzeugnisses, wobei allgemein die Unterteilung nach den Sorten „Ferromangan carburé“ mit 6 bis 8 % C, „Ferromangan affiné“ mit 0,5 bis 2,0 % C und „Manganmetall“ mit weniger als 0,5 % C angewandt wird.

Zur Herstellung von Ferromangan carburé findet durchwegs der Dreiphasen-Niederschachtofen mit rundem Ofengefäß und drei hängenden Elektroden Verwendung. Die üblichen Ofenleistungen liegen zwischen 2000 und 4000 kVA. Der Wannendurchmesser eines 3000-kVA-Ofens der Firma Siemens-Halske beträgt 3500/3800 mm, die Schachthöhe etwa 2/3 des mittleren Durchmessers. Der Ofen arbeitet mit drei Kohleelektroden von 500 mm Durchmesser, deren Regulierung automatisch erfolgt. Die basische Zustellung der Öfen besteht aus aus Magnesitstampfmasse.

Der Umsatz von elektrischer in Wärmeenergie erfolgt bei in die Beschickung tauchenden Elektroden

Schaufeln aufgeworfen. Eine Beschreibung des Ofenganges, der dabei auftretenden Störungen und deren Behebung gibt A. E s m e (14). Metall und Schlacke werden abstichweise in einem entnommen. Die Temperatur des Metalles beträgt hierbei 1380 bis 1400°, während die Schmelztemperatur eines hochgekohlten Ferromangans bei 1210 bis 1250° liegt. Im Ofen befindet sich oberhalb des Metall- und Schlackenbades in unmittelbarer Berührung mit diesem, d. h. ohne Hohlraumbildung, die teigig-flüssige Beschickung, durch die das reduzierte, geschmolzene Metall nach unten tropft. Die Elektroden dürfen hierbei nicht in die flüssige Schlacke tauchen. Die Beschickung geht unmittelbar um das Elektrodendreieck und innerhalb desselben rascher nieder als an der Ofenwand. Der Spannungsabfall zwischen Elektroden und Metallbad beträgt 35 bis 40 V und ändert sich mit der Beschaffenheit des Erzes und der Schlacke. Die Oberfläche der Beschickung soll einen nach dem Rande zu abfallenden Kegel bilden. Ein Hängenbleiben der Beschickung oder eine Brückenbildung innerhalb derselben muß durch Stochern mittels Brechstangen behoben werden. Die Durchsatzdauer beträgt bei einem Ofen mittlerer Größe, d. i. etwa 3000 kVA, 6 bis 7 Stunden, wobei etwa 4 Stunden auf den Ablauf der Reduktionsreaktionen entfallen.

Betriebsdaten, vor allem solche neueren Datums, sind in der Literatur nur spärlich und unvollständig zu finden (3), was zum Teil auch darauf zurück-

zuföhren sein dürfte, daß im allgemeinen die Erzeugung von hochgekohltem Ferromangan im Hochofen wirtschaftlicher durchzuführen ist als im Elektroofen und daher vorwiegend in ersterem erfolgt. Der Energieverbrauch je t 80 %-iges Ferromangan beträgt nach neueren Angaben (15) für einen Ofen von 2000 bis 4000 kVA 3000 bis 3500 kWh/t. Als Elektrodenverbrauch werden 30 bis 40 kg/t Ferromangan, aber auch solche von 65 bis 115 kg/t, genannt. Das Manganausbringen liegt nach älteren und neueren Angaben zwischen 72 und 88 %, wobei jeweils etwa 60 % der Verluste auf Verschlackung und 40 % auf Verdampfung und Verstaubung entfallen. Nach einer älteren Aufstellung (3) herrscht wirtschaftliches Gleichgewicht zwischen Hochofen- und Elektroofenerzeugung von Ferromangan, wenn der Preis von 3500 kWh gleich ist dem für 1400 kg Koks, wobei ein Koksverbrauch von 2400/t Ferromangan zugrundegelegt wurde.

Da in neuzeitlichen Hochofenanlagen günstigere Koksverbrauchszahlen erreicht werden, verschiebt sich damit das wirtschaftliche Gleichgewicht nach der Seite des Hochofens. Ein wesentlicher Vorteil des Niederschachtofens liegt in seiner Anspruchslosigkeit gegenüber dem Hochofen bezüglich Stückigkeit des Erzes und Festigkeit des Kokes.

Die Herstellung von Ferromangan affiné mit 1 bis 2 % C erfolgt ausschließlich im elektrischen Niederschachtofen. Abmessungen und Zustellung sind hierbei dieselben wie für die Herstellung von Ferromangan carburé. Das Herstellungsverfahren ist silikothermisch und wird chargenweise durchgeführt. Die Öfen sind meist kippbar. Bei Leistungen von 1500 bis 2000 kVA verwendet man zum Teil Graphitelektroden bis 300 mm Durchmesser, bei 3000-kVA-Öfen meist Kohlelektroden von 500 mm Durchmesser.

Nachstehend sind Betriebsdaten eines deutschen Werkes mit 3000-kVA-Öfen wiedergegeben:

Möller: 5000 kg Manganerz (Urkrut, Ungarn) mit  
34,1 % Mn,  
2300 kg Kalk, gebrannt,  
3000 kg Siliziummangan  
oder 2800 kg Siliziummangan + 150 kg Ferrosilizium, 78 %-ig.

Auf dem Boden des Ofens wird zuerst der Kalk ausgebreitet und hierauf das Erz aufgegeben. Sodann wird die Beschickung aufgeschmolzen. Wenn sie flüssig ist, wird unter weiterer Stromzufuhr schaufelweise das Siliziummangan oder die Siliziummangan-Ferrosilizium-Mischung zugegeben und solange unter Strom gehalten, bis die Reaktion beendet ist, wobei das Metall höchstens 1,5 % Si enthält. Die Probenahme erfolgt mittels eines Löffels unmittelbar aus dem Ofen. Hierauf wird Metall und Schlacke gemeinsam abgestochen. Die Abstichmulden bestehen aus Stahlformguß und sind mit Schamottesteinen ausgekleidet, die zur Schonung mit einem Sand-Wasserglas-Gemisch überzogen werden.

Es betragen:

Abstichgewicht: 2,7 bis 3,27 Ferromangan;  
Tagesproduktion je Ofen: 15 bis 16 t;

Metallausbeute, bezogen auf das Ferromangan:

55 bis 60 %.

Metallausbeute, bezogen auf Metall + Schlacke:

95 bis 98 %.

Ofenbelastung: 1800 bis 2000 kW bei 195 bis 225 V von Phase zu Phase;

Energieverbrauch je Charge: 5000 bis 6300 kWh;

Elektrodenverbrauch: rd. 36 kg/t Ferromangan;

Ofenhaltbarkeit: etwa 100 Chargen.

Analysen:

Manganerz: 34,1 % Mn, 12,1 % Fe, 7,3 % SiO<sub>2</sub>,  
0,14 % P, 14,0 % H<sub>2</sub>O.

Siliziummangan: 62 % Mn, 19,7 % Si, 1,2 % C,  
0,10 % P.

Ferromangan: 75 bis 77 % Mn, 0,8 bis 1,3 % Si,  
0,5 bis 1,0 % C, 0,30 % P.

Manganschlacke: 18 bis 22 % Mn.

Die anfallende, basische Manganschlacke, die bis zu 25 % Mn enthält, wird auf Siliziummangan mit 60 bis 70 % Mn und 20 bis 25 % Si weiterverarbeitet, welches dann wieder als Reduktionsmittel für die Herstellung des Ferromangan affiné dient.

Die Herstellung von Siliziummangan erfolgt in Öfen gleicher Bauart wie für Ferromangan affiné, durch Reduktion mittels Kohlenstoff, meist in Form von Koksgrus, unter Zumöllerung von Quarzit. Genauere Angaben über Einsatz, Durchführung des Verfahrens und Energieverbrauch liegen nicht vor. Eine überschlägige Nachrechnung ergibt je Tonne erzeugtes Siliziummangan ein Einsatzgewicht von etwa 3000 kg Manganschlacke, 300 bis 400 kg Koksgrus und etwa 450 kg Quarzit. Nimmt man an, daß in der eingesetzten Manganschlacke das Verhältnis SiO<sub>2</sub>:CaO etwa 6:5 beträgt, so sind je t erzeugtes Silizium etwa 1000 kg CaO zu verschlacken, was einer Schlackenmenge von 1,5 bis 2 t je t Siliziummangan entsprechen dürfte. Ferner ergibt die überschlägige Rechnung einen Energieverbrauch von etwa 6000 kWh/t Siliziummangan. Da je t Ferromangan ein Einsatz von etwa 1 t Siliziummangan benötigt wird, ergibt sich hieraus ein Energieverbrauch von etwa 8000 kWh/t Ferromangan affiné. Der gesamte Elektrodenverbrauch dürfte mit 70 bis 90 kg/t Ferromangan affiné nicht zu hoch geschätzt sein.

Der Ofenbetrieb auf Siliziummangan erfolgt kontinuierlich, ähnlich wie der auf Ferrosilizium. Hierbei verursacht die verhältnismäßig große Menge der anfallenden Schlacke, die sich im Unterofen ansammelt, ihr Abstich und ihre Trennung vom Metall betriebliche Schwierigkeiten.

Fallweise wird Siliziummangan auch unmittelbar aus einem Gemisch von Manganerz, Quarzit, Kalk und Koksgrus durch kontinuierliches Erschmelzen im Niederschachtofen hergestellt. Betriebszahlen für dieses Verfahren liegen ebenfalls nicht vor, doch dürfte sich der Betrieb bei Einsatz eines reichen Manganerzes nicht ungünstiger gestalten als bei Verarbeitung einer Manganschlacke.

Die Herstellung von Manganmetall im Elektroofen erfolgt silikothermisch in einem zweistufigen Verfahren: die erste Stufe

besteht in der Erzeugung eines Mangan-Schlacken-konzentrates, welches sodann in der zweiten Stufe silikothermisch zu Manganmetall mit 93 bis 98% Mn, 0,08 bis 0,20% C und max. 1,5% Si reduziert wird.

Zur Herstellung des Schlackenkonzentrates kann außer reinem, phosphorarmem Manganerz oder Manganerzkonzentraten auch manganarmes, phosphorreiches Erz herangezogen werden. Sie besteht in einer chargenweisen Vorreduktion des Erzes im elektrischen Lichtbogenofen unter Verwendung hochreduktionsfähigen Kohlenstoffes, wie Holzkohle, Schwelkoks oder Reaktionskoks als Reduktionsmittel. Durch dieses wird der größte Teil des Eisens im Erz reduziert, wobei geringe Mengen eines Ferromangans mit 50 bis 70% Mn anfallen, welches den größten Teil des Phosphors des Erzes enthält und getrennt von dem erzeugten Schlackenkonzentrat abgestochen wird. Das Schlackenkonzentrat enthält nur sehr geringe Mengen an Eisen, Phosphor und Kohlenstoff. Es dürfen in demselben keine Kohlenstoffreste verbleiben, da diese bei der nachfolgenden silikothermischen Reduktion quantitativ in das Manganmetall übergehen würden. Statt Kohlenstoff kann zur Herstellung des Schlackenkonzentrates mit Vorteil auch sehr eisen- und kohlenstoffarmes Silikomangan verwendet werden. Bei dem Verfahren ist auf möglichst geringe Manganverdampfung zu achten.

Als Beispiel sind nachstehend die Betriebszahlen bei der Erzeugung eines Manganschlackenkonzentrates unter Verwendung eines Gemisches aus Holzkohle und 80%-igem Ferrosilizium als Reduktionsmittel wiedergegeben:

Analyse des verwendeten Erzes (aufbereitetes Nikopol-Erz):

48,2% Mn, 12,3% SiO<sub>2</sub>, 2,59% Fe, 0,23% P, 8,2% H<sub>2</sub>O.

Einsatz je t Konzentrat:

Erz: 1255 kg

Holzkohle: 12,4 kg

Ferrosilizium, 80%-ig: 33 kg

Koksgrus: 193 kg

#### Benennung und Zusammensetzung der Legierung:

FeMn affiné: 1—2% C, 78—85% Mn, 0,2—0,3% P

Mn-Metall I: rd. 0,1% C, 96—98% Mn, rd. 0,02% P

Mn-Metall II: 0,1—0,2% C, 94—96% Mn, rd. 0,2% P

FeMn carburé (Elektroofen): rd. 80% Mn

Hochofen-FeMn: rd. 80% Mn umgerechnet

Hochofen-FeMn: rd. 50% Mn umgerechnet

Hochofen-FeMn: rd. 30% Mn umgerechnet

Siliziummangan:

0,3—1,5% C, 20—25% Si, 60—70% Mn

aus Erz

aus Schlacke

Manganausbringen:

Hochofen (30—80%-iges FeMn):

Elektroofen (FeMn affiné u. Mn-Metall, 80—98% ig)

Sand: 57 kg

Elektrodenverbrauch je t Konzentrat: 23 kg

Energieverbrauch je t Konzentrat: 1720 kWh;

Phosphorreiches Ferromangan je t Konzentrat: 66,4 kg

Analyse des Konzentrates:

50,8% Mn, 0,33% Fe, 0,03% P, 21,6% SiO<sub>2</sub>.

Analyse des Ferromangans:

61,5% Mn, 32,25% Fe, 4,1% C, 1,6% P, 0,85% Si.

Manganausbeute im Konzentrat: 91,5%.

Manganausbeute gesamt: 99,0%.

Die Herstellung des Manganmetalles aus dem Schlackenkonzentrat erfolgt silikothermisch im Elektroofen in chargenweisem Betrieb. Als Einsatz dient das Schlackenkonzentrat mit Zusätzen von gebranntem Kalk oder Dolomit als Schlackenbildner und 98%-igem Silizium als Reduktionsmittel. Nach dem Aufschmelzen wird die entstandene Schlacke abgestochen und frisches Schlackenkonzentrat nachgeschmolzen. Das Schlackenziehen und Nachsetzen wird drei- bis viermal wiederholt, um die nötige Entsilizierung des Metallbades auf 1 bis 1,5% Si zu erreichen. Die hierbei anfallenden Schlacken zeigen ansteigenden Mangangehalt von etwa 6% bei der ersten, bis zu 22 bis 28% in der letzten Schlacke. Nach erreichter Entsilizierung, die an Hand von Schöpfproben festgestellt wird, erfolgt der Abstich des Metalles. Verhältnismäßig hohe Manganverluste durch Verdampfung sind bei diesem Verfahren unvermeidlich. Das Manganausbringen beträgt etwa 75%. Voraussetzung für die Herstellung von Manganmetall ist das Vorhandensein eines sehr reinen Siliziums.

Nach einer Zusammenstellung von H. Werwach (15) ergeben sich bei der Herstellung von Ferromangan, Manganmetall und Siliziummangan im Durchschnitt folgende Energieverbrauchszahlen:

| Benennung und Zusammensetzung der Legierung:      | Energieverbrauch:              |               |
|---|--------------------------------|---------------|
|   | kWh/t FeMn                     | kWh/t Mn      |
| FeMn affiné: 1—2% C, 78—85% Mn, 0,2—0,3% P        | 8.800—9.500                    | 11.300—12.200 |
| Mn-Metall I: rd. 0,1% C, 96—98% Mn, rd. 0,02% P   | 12.100—13.300                  | 13.000—14.000 |
| Mn-Metall II: 0,1—0,2% C, 94—96% Mn, rd. 0,2% P   | 12.100—13.300                  | 13.000—14.000 |
| FeMn carburé (Elektroofen): rd. 80% Mn            | 5.000                          | 6.000—6.500   |
| Hochofen-FeMn: rd. 80% Mn umgerechnet             | 2.800—4.200 (2—3 t Koks/t)     |               |
| Hochofen-FeMn: rd. 50% Mn umgerechnet             | 2.600—3.900 (1,9—2,8 t Koks/t) |               |
| Hochofen-FeMn: rd. 30% Mn umgerechnet             | 2.400—3.500 (1,7—2,5 t Koks/t) |               |
| Siliziummangan:                                   |                                |               |
| 0,3—1,5% C, 20—25% Si, 60—70% Mn                  | 6.000—7.000                    |               |
| aus Erz   | 7.000—8.000                    |               |
| aus Schlacke                                      |                                |               |
| Manganausbringen:                                 |                                |               |
| Hochofen (30—80%-iges FeMn):                      |                                | rd. 82%       |
| Elektroofen (FeMn affiné u. Mn-Metall, 80—98% ig) |                                | rd. 83—74%    |

Über die aluminothermische Herstellung von Manganmetall liegen nur spärliche Berichte vor. Da die Manganbegleiter, besonders Eisen und Silizium, durch das Aluminium zum größten Teil reduziert werden, ist die Verwendung eines entsprechend reinen Ausgangsproduktes ebenso wie die eines reinen Aluminiums Voraussetzung für ein brauchbares Endprodukt. Sowohl das Erz wie das Aluminium werden in gemahlenem Zustand und gut durchgemischt in den Tiegel eingesetzt. Als beste Körnung geben K. Giessen und W. Dautzenberger (16) eine solche von 0,2 bis 0,3 mm und von 0,2 bis 0,7 mm an, als geeignetste Tiegelgröße eine solche für einen Einsatz von etwa 1200 kg Erz. Das Erz soll in einer durchschnittlichen Oxydationsstufe vorliegen, die einem Gemisch von  $\frac{2}{3} \text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\frac{1}{3} \text{Mn}_2\text{O}_3$  entspricht.

Der Aluminiumzusatz soll 86 % der für die Verbrennung des gesamten Sauerstoffes des Einsatzes theoretisch erforderlichen Menge betragen.

Der Aluminiumgehalt des Metalles läßt sich dadurch unter 0,5 % halten. Zwecks Bildung einer flüssigen, gut vom Metall trennbaren Schlacke und zur Verringerung der Metallverluste durch Granalien erweist sich ein Zusatz von etwa 10 % gebranntem Kalk zum Möller als günstig. Das Ausbringen wird hierdurch um etwa 5 % gesteigert. Die Manganausbeute wird mit 71 % angegeben.

Seiner Verwendung nach spielt das Mangan, ebenso wie das Silizium, in der Metallurgie des Eisens eine Doppelrolle, einmal als Desoxydationsmittel, zum anderenmal als Legierungselement, wobei sich beide Wirkungen teilweise überdecken.

Die Wirkung des Mangans als Desoxydationsmittel beruht nicht auf einer quantitativen, unlöslichen Abscheidung des im Metallbad gelösten Sauerstoffes, wie etwa durch Silizium oder Aluminium — denn in kohlenstoffarmen Schmelzen können bei 1600° noch 0,1 %  $\text{O}_2$  mit 0,2 bis 0,6 % Mangan nebeneinander in Lösung bestehen — sondern erstens in der Verhinderung einer übermäßigen Sauerstoffaufnahme durch das Bad bereits beim Frischen, so daß man den Frischverlauf durch die im Prozeß befindliche Manganmenge in gewissem Sinne steuern kann; sodann in der Überführung des Badsauerstoffes und auch des Schwefels in eine im rotwarmen Zustand des Stahles unschädliche Form, d. i. in der Verhinderung des Rotbruches; und schließlich in der Bildung gut flüssiger, leicht koagulierender und daher gut abscheidbarer Manganoxydulsilikate als Desoxydationsprodukte bei der Enddesoxydation mit Silizium, worauf bereits unter Ferrosilizium hingewiesen wurde.

Als Legierungselement zählt das Mangan einesteils zu den das Austenitgebiet des Eisens erweiternden Elementen, anderenteils in gewissem Maß zu den Karbidbildnern, letzteres infolge seiner dem Eisen gegenüber erhöhten chemischen Affinität zu Kohlenstoff. Als Austenitbildner erniedrigt das Mangan bei Gehalten bis zu 12 % den  $\text{Ac}_3$ -Punkt um rund 20° je % Mn, den  $\text{Ar}_3$ -Punkt um rund 58° je % Mn. Die Kohlenstofflöslichkeit des Austenits wird durch Mangan verringert, und zwar sinkt der

Kohlenstoffgehalt des Perlitpunktes auf etwa 0,3 % bei 13 % Mn und einer Temperatur von 600°. Die Umwandlung in der Perlitstufe wird durch Mangan träger, so daß in Manganstählen bereits nach dem Normalisieren (Luftabkühlung nach dem Erhitzen über  $\text{A}_3$ ) nennenswerte Mengen von Zwischenstufengefüge (nadeliges Gefüge mit hochdispenser Zementitausscheidung) auftreten. Dementsprechend werden bei weichen Stählen Zugfestigkeit und Streckgrenze nach dem Normalisieren je % Mn um etwa 10 kg/mm<sup>2</sup> erhöht, wobei die Dehnung schwach abnimmt. Obwohl Stähle mit Mangangehalten unter 0,8 % meist nicht zu den Manganstählen gerechnet werden, tritt die kennzeichnende Wirkung des Mangans bereits bei Gehalten von etwa 0,2 % ab maßgeblich in Erscheinung. Bei steigenden Mangangehalten tritt bis zu 1 % Mn eine Erhöhung der Schmiedbarkeit und Feuerschweißbarkeit, sowie eine Verschiebung des Steilabfalles der Kerbschlagzähigkeit zu tieferen Temperaturen ein. Besonders wichtig ist die starke Erhöhung der Einhärtungstiefe und damit der Durchvergütung des Stahles durch Mangan, die auf einem Zusammenwirken der Austenit- und Karbidbildner-eigenschaft des Mangans beruht. Sie wird durch verhältnismäßig geringe Zusätze von stärkeren Karbidbildnern, z. B. Chrom, noch bedeutend erhöht und ermöglicht so praktisch eine restlose Ausschaltung des teuren und zunehmend verknappenden Nickels als Legierungselement in Vergütungsstählen auch für höchstbeanspruchte Bauteile mittlerer bis großer Vergütungsdurchmesser. Man geht zu diesem Zweck nicht über Mangangehalte von etwa 2 % hinaus. Der Überhitzungsempfindlichkeit der Manganstähle, u. a. bei Gesenkschmiedestücken, begegnet man durch geringe Vanadinzusätze bis zu etwa 0,2 %. Kohlenstoffreiche Manganstähle neigen in stark erhöhtem Maße zur Restaustenitbildung nach dem Abschrecken, was besonders bei den Einsatzstählen zu berücksichtigen ist. Ferner neigen die Manganvergütungsstähle, ebenso wie die Nickelstähle, zu Anlaßsprödigkeit, d. i. zu einem Abfallen der Kerbschlagzähigkeit bei längerem Verweilen oder langsamer Abkühlung im Temperaturgebiet zwischen 450 und 550°. Sie ist durch entsprechende Wahl der Anlaßtemperatur, rasches Abkühlen nach dem Anlassen und, falls dadurch nicht zu umgehen, auch durch geringe Zusätze von Molybdän zu vermeiden.

Vielverwendet für mittlere und hohe Beanspruchungen sind die Manganfederstähle (Autofedern) mit Gehalten bis zu etwa 2 % Mn. Als Werkzeugstähle finden Manganstähle mit 0,45 bis 0,60 % C und rund 1 % Mn als schmiedeharte (nach dem Schmieden an Luft abgekühlt) und vergütete Gesenke, solche mit 0,6 bis 0,7 % C und 1 bis 2 % Mn als Warmsägen, Brikettwalzenringe, Schläger u. dgl., solche mit rund 1 % C und 1 bis 2 % Mn als Fräser, Stehbolzenbohrer, Gewindestrahler, Reibahlen, Schnitte, Kaliberbolzen, Lineale, Bohrer u. a. m., häufig schwach mit Chrom legiert, ausgedehnte Verwendung.

Bekannt ist ferner der Manganhartstahl mit rund 1 % C und 12 % Mn, der nach dem Abschrecken von 1000° rein austenitisch ist und bei hoher Druckbeanspruchung oberflächlich durch Kaltverformung

martensitisch, d. i. glashart, und dadurch höchst verschleißfest wird.

Er ist außerdem gut schweißbar, aber schwer zerspanbar und findet Verwendung für Baggerbolzen und -ketten, Brechplatten, Gesteins- und Aufbereitungsgesiebe u. dgl. Ein Stahl mit 0,3 % C, 18 % Mn und 1 bis 3 % Cr oder 5 % Cr und 0,1 % N (letzteres zu Austenitstabilisierung) findet vorzugsweise Verwendung für Kappenringe elektrischer Maschinen. Nach dem Abschrecken von 1000° in Wasser ist er rein austenitisch, d. h. unmagnetisch, und sehr zähe. Infolge seines niedrigen Kohlenstoffgehaltes verfestigt er sich bei Verformung nicht so stark wie Manganhartstahl, weshalb er leichter als dieser bearbeitbar ist.

Manganaustenit ist nicht so stabil wie Nickel-austenit, weshalb sich in Stählen, bei welchen große Beständigkeit des austenitischen Gefüges gefordert wird, das Nickel nicht immer restlos durch Mangan ersetzen läßt. In den meisten dieser Fälle kann aber ein großer Teil des Nickels durch Mangan ersetzt werden, besonders wenn man zwecks Austenitstabilisierung geringe Mengen Stickstoff zulegiert.

Im Gegensatz zu Nickel, das ausgesprochen veredelnd gegen Korrosionsbeanspruchung wirkt, hat das Mangan keinen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit des Stahles. Es findet daher in rostfreien Stählen überall dort Verwendung, wo die nötige Korrosionsbeständigkeit bereits durch Chrom allein gewährleistet ist, man aber die austenitbildende Eigenschaft des Mangans, gute Kaltverformbarkeit oder hohen thermischen Ausdehnungsbeiwert des Stahles benötigt. Letzterer, der bei austenitischen Manganstählen 18 bis  $20 \cdot 10^{-6}$  gegenüber  $12 \cdot 10^{-6}$  bei perlitischen Stählen beträgt, ist wichtig beim Zusammenbau wärmebeanspruchter Konstruktionen aus Stahl und Leichtmetall (Ventilsitzringe u. dgl.).

Auch in der Metallurgie der Nichteisenmetalle ist das Mangan ein wichtiges, zum Teil unentbehrliches Legierungselement. Hier gelangt es als kohlenstoffarmes Manganmetall zur Anwendung. Mangan-Kupferlegierungen mit rund 85 % Cu und 12 bis 15 % Mn sind ein wichtiger Werkstoff für elektrische Widerstandsdrähte (Manganin, Resistin). Eine Legierung mit 55 bis 68 % Cu, 26 bis 28 % Mn und 9 bis 14 % Al ist als ferromagnetische „Heusler'sche Legierung“ bekannt. Die Legierung „Mega-perm“ mit 45 % Ni, 45 % Fe und 10 % Mn zeichnet sich durch hohe Anfangspermeabilität aus und findet in der Nachrichtentechnik ausgedehnte Verwendung. Die Manganbronze mit 94 bis 95 % Cu und 6 bis 5 % Mn besitzt erhöhte Festigkeit und Beständigkeit gegen Seewasser.

In den Leichtmetallen, sowohl denen auf der Aluminium- als auch der Magnesiumbasis, findet Mangan als Legierungselement bis zu Gehalten von 2 % zur Erhöhung der Festigkeit ausgedehnte Anwendung.

Der Bedarf an Mangan wird durch die Eisenindustrie bestimmt. Hier ist Mangan einerseits das schlechthin unentbehrliche Hilfsmetall bei der Herstellung von Flußstahl, andererseits das weitaus wohlfeilste Legierungselement zur Steigerung der Festigkeit, Warmbildsamkeit und Schweißbarkeit der

Massen- und Baustähle. Bezüglich des mengenmäßigen Bedarfes sind diese beiden Anwendungsgebiete nicht ohne gewisse Willkür auseinanderzuhalten, da beide Wirkungsbereiche sich zum Teil überdecken.

Stellt man die Erzeugungszahlen an Erz-Mangan nach Tafel I und an Rohstahl einander gegenüber, so entspricht einer Gesamtförderung von rund 3 Millionen t Mangan im Jahre 1938 eine Rohstahlproduktion von etwa 140 Millionen t im Mittel der Jahre 1939/40 (als der Zeitspanne, in welcher das im Jahre 1938 geförderte Mangan als Ferromangan bei der Stahlerzeugung zum Einsatz kommt), woraus sich ein Verbrauch von 2,1 % der Stahlerzeugung an Erz-Mangan ergibt.

Die Rohstahlerzeugung der Ostblockländer im Jahre 1939 betrug etwa 24 Millionen t entsprechend einem Eigenbedarf derselben an Mangan von rund 0,6 Millionen t. Nach Abzug dieses Betrages verblieben für die Versorgung der übrigen Welt 2,4 Millionen t Erz-Mangan zur Erzeugung von 116 Millionen t Rohstahl. Bei einem gänzlichen Ausfall der Manganerzlieferungen der Ostblockländer wären für die Manganversorgung der übrigen Welt unter Zugrundelegung eines Bedarfes von 21 kg Erz-Mangan je t Rohstahl und einer etwa der gegenwärtigen entsprechenden Jahresproduktion von 150 Millionen t Rohstahl, 3,15 Millionen t Erz-Mangan jährlich aufzubringen, was eine Verdoppelung der Manganerzproduktion des Jahres 1938 in den Ländern außerhalb des Ostblockes erforderlich machen würde.

Der Bedarf der deutschen Stahlindustrie an Mangan zu Legierungszwecken (worunter die beim Fertigmachen der Schmelze zur Desoxydation und zum Auflegieren zugesetzten Manganmengen zu verstehen sind) beläuft sich in der westdeutschen Stahlindustrie zurzeit etwa auf 4,2 kg Mangan je t Rohstahl, entsprechend etwa 5,3 kg Erz-Mangan. Er beträgt 55 % ihres Gesamtbedarfes an Legierungselementen und das 2,3-fache ihres Bedarfes an Ferrosilizium.

Die genannten Zahlen beleuchten die Bedeutung des Mangans in der Stahlwirtschaft und lassen die Wichtigkeit einer sparsamen Manganverwendung erkennen.

#### IV. Abschnitt: Ferrochrom.

Während Silizium und Mangan als Desoxydationsmittel und Legierungselemente in der gesamten Stahlerzeugung benötigt werden, ist Chrom das grundlegende Legierungselement für die Mehrzahl der Edelmetalle und Sonderstähle und steht hinsichtlich seines mengenmäßigen Bedarfes unter den Legierungselementen an dritter Stelle. Außerdem benötigt die chemische Industrie nennenswerte Mengen an Chrom (1927 etwa 13 % der Gesamtförderung). Auch finden ärmere Chromerze ausgedehnte Anwendung als feuerfeste Baustoffe im Industrieofenbau.

Nach der Menge seines Vorkommens in der Erdkruste steht Chrom unter den Metallen mit 0,02 % an zwölfter Stelle, ist also verhältnismäßig häufig. Obwohl es viele Mineralien gibt, die Chrom enthalten (Chromate und komplexe Silikate), eignet sich

aus wirtschaftlichen Gründen für die Herstellung von Chrom nur der Chromit,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , mit einem theoretischen Chromgehalt von 46,5 %. In den natürlichen Chromiten ist das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  teilweise durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das  $\text{FeO}$  durch  $\text{MgO}$  ersetzt. Die handelsüblichen Chromerze besitzen mehr als 48 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , im Mittel 52 bis 58 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 24 bis 40 % Eisenoxyde, 5 bis 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 5 bis 10 %  $\text{MgO}$ . Für die Verhüttung ist das Verhältnis Chrom : Eisen im Chromerz wichtig. Ferner darf es an Verunreinigungen nicht über 0,2 % Phosphor und 0,5 % Schwefel enthalten.

Die wichtigsten Chromerzlagstätten sind:

1. Türkei: Gulema (Zentralanatolien), Eskischehir-Gebiet westlich Istanbul, Mersina im Fethiye-Gebiet. Chromoxydgehalt 50 % und mehr.
2. Südafrikanische Union: Rustenburg und Lydenburg (Transvaal). Chromoxydgehalt rund 45 %.
3. Süd-Rhodesien: Zwischen Lomagundi und Viktoria. Chromoxydgehalt zwischen 45 und 55 %.
4. Philippinen: Insel Luzon, Minandao u. Dinagat.
5. Kuba: Camaguey und an zahlreichen anderen Stellen. Ärmere Erze mit Chromoxydgehalten zwischen 33 und 43 %.
6. Jugoslawien: Skoplje (Mazedonien). Ärmere Erze.
7. Griechenland: Thessalien, Makedonien und Thrazien. Ärmere Erze mit Chromoxydgehalten von 38 bis 43 %.
8. Neu-Kaledonien.
9. Indien: Mysore, Beludschistan, Singhbhum.
10. Sowjetunion: Khalilovo, Baschkirien, Perm- und Orenburg-Gebiet.

11. Kleinere und ärmere Erzvorkommen in Sierra Leone, Bulgarien, Brasilien, Zypern, USA.

Die Weltproduktion an Chromerzen, mit Ausnahme Sowjetrußlands, das seine Erzeugungsziffern geheim hält, ist in Tafel I zusammengestellt. Da die handelsüblichen Chromgehalte der Erze zeitlichen Schwankungen unterliegen und zeitweise unter 38 % heruntergegangen waren, ist es nicht möglich, Ziffern für die Produktion an Rein-Chrom anzugeben.

Deutschland besitzt keine nennenswerten Chromerzvorkommen. Während des Krieges erfolgte seine Chromerzversorgung aus Jugoslawien, Griechenland und zum Teil aus der Türkei.

Für die Verhüttung auf Ferrochrom kommen Erze folgender Zusammensetzung in Betracht (1):

Bestandteil:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{FeO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{MgO}$   $\text{CaO}$   $\text{SiO}_2$   
Gehalt %: 33-56 10-20 10-30 3-20 bis 13 bis 10

Die Bewertung der Erze erfolgt in erster Linie nach ihrem Gehalt an Chromoxyd und sodann nach dem Verhältnis Cr : Fe, das bei hochwertigen Erzen bis zu 3,3, im Mittel etwa 3,0 beträgt und bei geringwertigen Erzen, wie z. B. den nordamerikanischen, auf 1,5 bis 1,3 herabsinkt. Erwähnt sei, daß nach Versuchen (2), die im Auftrag des U. S. Bureau of Mines durchgeführt wurden, Aufbereitungsverfahren zur Verbesserung des Cr : Fe-Verhältnisses nordamerikanischer Erze nur geringen Erfolg hatten, da fast das gesamte Eisen und der größte Teil des Aluminiums und Magnesiums zusammen mit dem Chrom angereichert werden. Ebenso haben ausgedehnte Versuche zur chemischen Verbesserung von Chromerz kein wirtschaftlich brauchbares Verfahren ergeben.

Tafel I  
Weltproduktion an Chromerz in t verkaufsfähiges Erz

| Land            | Förderung |         |         |                          |       |       |
|-----------------|-----------|---------|---------|--------------------------|-------|-------|
|                 | in t      |         |         | in % der Gesamtförderung |       |       |
|                 | 1938      | 1939    | 1940    | 1938                     | 1939  | 1940  |
| Australien      | 1000      |         |         | 0,087                    |       |       |
| Brasilien       |           | 3500    | 4600    |                          | 0,30  | 0,37  |
| Bulgarien       | 1700      | 4300    |         | 0,148                    | 0,37  |       |
| Brit.-Indien    | 44900     | 49900   |         | 3,90                     | 4,26  |       |
| Griechenland    | 42500     | 57000   |         | 3,70                     | 4,87  |       |
| Guatemala       |           | 2000    |         |                          | 0,17  |       |
| Jugoslawien     | 58500     | 59000   |         | 5,09                     | 5,09  |       |
| Kuba            | 40200     | 67000   | 52800   | 3,50                     | 5,72  | 4,22  |
| Neu-Kaledonien  | 52200     | 52000   | 55800   | 4,54                     | 4,45  | 4,47  |
| Philippinen     | 67000     | 126700  | 149400  | 5,82                     | 10,8  | 11,96 |
| Sierra Leone    | 500       | 10700   |         | 0,043                    | 0,91  |       |
| Südafrik. Union | 176600    | 160000  | 163600  | 15,36                    | 13,38 | 13,1  |
| Süd-Rhodesien   | 186000    | 139100  | 300000  | 16,17                    | 11,9  | 24,0  |
| Türkei          | 213000    | 191600  | 110000  | 18,5                     | 16,4  | 15,3  |
| USA             | 800       | 3700    | 2700    | 0,07                     | 0,32  | 0,22  |
| Gesamtförderung | 1150000   | 1170000 | 1250000 |                          |       |       |

Als Beispiel für die Zusammensetzung der in Deutschland während des Krieges 1939/45 verarbeiteten Chromerze seien die folgenden angeführt:

| Land         | Zusammensetzung %              |                |                  |                                |      |     |
|--------------|--------------------------------|----------------|------------------|--------------------------------|------|-----|
|              | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO            | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO |
| Mazedonien   | 34,6                           | 11,6           | 14,9             | 5,6                            | 23,9 | 2,5 |
| Albanien     | 36,1                           | 13,7           | 12,4             | 7,7                            | 22,4 | 1,8 |
| Bulgarien    | 33,0                           | nicht bestimmt |                  |                                |      |     |
| Griechenland | 29,9                           | nicht bestimmt |                  |                                |      |     |
| Türkei       | 47,3                           | 14,1           | 6,2              | 9,9                            | 17,1 | 2,8 |

Die handelsübliche Zusammensetzung von Ferrochrom liegt innerhalb folgender Grenzen (1):

| Bestandteil: | Cr    | Fe    | C      | Si    | Mn      | Al    | S        | P        |
|--------------|-------|-------|--------|-------|---------|-------|----------|----------|
| Gehalt %:    | 60-75 | 20-35 | 0,1-10 | bis 2 | bis 0,5 | bis 2 | bis 0,04 | bis 0,03 |

In Deutschland hat sich im Laufe der Zeit folgende Sortenbezeichnung herausgebildet:

| Bezeichnung:          | Gehalt in %              |           |         |
|-----------------------|--------------------------|-----------|---------|
|                       | Cr                       | C         | Si      |
| Ferrochrom carburé:   | 60-70                    | 4,1 - 8,0 | 0,5-0,8 |
| Ferrochrom affiné:    | 60-70                    | 1,0 - 4,0 | 0,5-1,5 |
| Ferrochrom suraffiné: | 60-70                    | 0,06-0,5  | 1-2     |
| Chrommetall:          | mindest 99 prakt. C-frei |           | —       |

Ferrochrom suraffiné wird noch feiner nach dem Kohlenstoffgehalt gestuft: max. 0,04 — 0,06 — 0,08 — 0,10 — 0,20 — 0,50 % C.

Aluminothermisch hergestelltes Chrommetall hat nach Angabe von K. Goldschmidt (1) folgende Zusammensetzung:

#### Chrommetall, Marke „Thermit“

| Bestandteil: | Cr    | Fe   | S         | Si   | Al      | C         |
|--------------|-------|------|-----------|------|---------|-----------|
| Gehalt %:    | 98,95 | 0,45 | 0,03—0,10 | 0,35 | 0,1—0,5 | 0,03—0,05 |

#### Ferrochrom, Marke „Thermit“

| Bestandteil:        | Cr     | Fe     | S         | Si    | Al      | C         | Mn      |
|---------------------|--------|--------|-----------|-------|---------|-----------|---------|
| Gehalt %, 1. Sorte: | rd. 75 | rd. 25 | 0,05—0,10 | rd. 1 | 0,5     | 0,02—0,06 | rd. 0,3 |
| Gehalt %, 2. Sorte: | 60—65  | Rest   | 0,02—0,06 | rd. 1 | 0,5—1,0 | 0,02—0,06 | rd. 0,3 |

Am amerikanischen Ferrolegerungsmarkt (3) werden zurzeit folgende Ferrochromsorten gehandelt:

Ferrochrom mit 65—75 % Cr und max. 2 % Si, gestuft nach max. 0,06 — 0,10 — 0,15 — 0,20 — 0,50 — 1,00 — 2,00 % C; ferner: 65—69 % Cr und 4—9 % C; ferner: 62—66 % Cr, 4—6 % C und 6—9 % Si. Hoch stickstoff-, niedrig kohlenstoffhaltiges Ferrochrom mit 67—72 % Cu und 0,75 % N<sub>2</sub>.

S.M.-Ferrochrom mit 60—65 % Cr, 4—6 % Si, 4—6 % Mn und 4—6 % C.

S.M.-Ferrochrom mit 62—66 % Cr, 4—6 % Si, 4—6 % Mn und max. 1,25 % C.

Chrommetall mit min. 97 % Cr, max. 1 % Fe und max. 0,20, 0,50, 1,0 % C.

Niedrig gekohltes FeCrSi mit 34—41 % Cr, 42—49 % Si und max. 0,05 % C.

„V Foundry alloy“ mit 38—42 % Cr, 17—19 % Si und 8—11 % Mn.

Eine Zusammenstellung von Analysenwerten der verschiedenen Ferrochromsorten gibt B. Matuschka (4).

Bei der Auswahl der Ferrochromsorten für die Stahlerzeugung ist in erster Linie der Kohlenstoffgehalt und sodann ihre Reinheit bezüglich Schlackenresten und oxydischer Einschlüsse maßgebend.

Die Grundlage für die Herstellungsverfahren von Ferrochrom bildet das chemisch-physikalische Verhalten des Chroms. Die

Bildungswärme des Chromoxydes ist beträchtlich höher als die des Eisenoxyduls ( $2 \text{ Cr} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 - 273 \text{ kcal}$ , oder  $- 91 \text{ kcal je } \frac{1}{2} \text{ Mol O}_2$  gegenüber  $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{FeO} - 64,3 \text{ kcal}$ ). Ebenso ist die Affinität des Chroms zu Kohlenstoff größer als die des Eisens zu Kohlenstoff und das Lösungsvermögen des Chroms für diesen größer als das des Eisens. Chromoxydreiche Schlacken sind zäh und daher wenig reaktionsfähig. Die Ferrochrome besitzen einen hohen Schmelzpunkt; der des reinen Chroms liegt bei 1890°. Eisen wird durch Kohlenstoff leichter reduziert als Chrom, weshalb eine Erhöhung des Verhältnisses Chrom : Eisen im Metall gegenüber dem Erz auf diesem Wege nicht möglich ist. Andererseits hat aber auch eine selektive Reduktion des Eisens im Chromerz durch Kohlenstoff

wegen zu hoher Mitverschlackung des Chroms praktisch bisher keinen Erfolg gehabt.

Ursprünglich erfolgte die Herstellung von Ferrochrom durch Reduktion von Chromerz mittels Kohlenstoff im Graphittiegel unter Verwendung von Zuschlägen. Die Reduktion des Chromoxydes geht hierbei bereits bei 1200° verhältnismäßig leicht vor sich (5) und ergibt ein sehr kohlenstoffreiches, siliziumhaltiges Ferrochrom, dessen Chromgehalt zwischen 25 und 50 % liegt. Die Chromausbeute ist gering. Durch besondere, jedoch sehr kostspielige Aufbereitung des Chromoxydes lassen sich im Tiegel Ferrochrome mit Gehalten bis zu 84 % herstellen. Doch ist dieses Schmelzverfahren wegen seiner Unwirtschaftlichkeit aufgegeben worden.

Später wurde dann die Herstellung des Ferrochroms im Schachtofen mit gewissem Erfolg betrieben. Hierbei waren die Zusammensetzung des Möllers und die Arbeitsbedingungen von großem Einfluß auf die Zusammensetzung des Ferrochroms. Kohlenstoffgehalte bis zu 12 % und Siliziumgehalte bis 7,5 % waren nicht selten. Nur unter Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen, wie: sehr heißer Ofengang, weitgehende Zerkleinerung des Erzes, Auskleidung des Gestells mit Graphit, war es möglich, in einem normalen Hochofen ein Ferrochrom mit einem Gehalt von 65 % Chrom zu erzeugen. Das Metall war außerordentlich dickflüssig, so daß der Ofen nur mit großen Schwierigkeiten abgestochen werden konnte. Man hat deshalb das Gestell des Ofens ausfahrbar gemacht. Wenn der Herd mit geschmolzenem Ferrochrom vollgelaufen war, wurde er ausgefahren und durch einen neuen ersetzt (1).

Zur Beseitigung der unerwünschten Fremdbestandteile, vor allem des Kohlenstoffes und des Siliziums, hat man verschiedene Frischverfahren versucht. Solche im Siemens-Martin-Ofen schlugen wegen starker Chromverschlackung gänzlich fehl. Ein deutsches Hüttenwerk ging dazu über, das im Hochofen erschmolzene Ferrochrom im sauren Konverter zu verblasen (6). Das Ferrochrom wurde mittels einer Rinne unmittelbar vom Hochofen in den Konverter geleitet. Vorbedingung für das Gelingen des Verfahrens ist ein Siliziumgehalt des Ferrochroms von mind. 4 %, welcher das Chrom vor zu starker Oxydation schützt. Es gelang auf diese Weise, ein Ferrochrom mit weniger als 1 % Kohlenstoff herzustellen. Durch Zusatz von Wasserdampf zum Wind soll nach einer gewissen Blasezeit die Verbrennung des Kohlenstoffes beschleunigt und durch die Kühlwirkung des Wasserdampfes der Chrombrand vermindert werden.

Im vergangenen Kriege hat man in Deutschland zur Entlastung der Elektroöfen im Einzelfall und nicht ohne gewissen Erfolg wieder auf die Erzeugung von Ferrochrom im Hochofen zurückgegriffen, worüber H. Marenbach (7) berichtet. In einem kleinen Hochofen von 1650 mm Gestell-Durchmesser und 12,5 m Höhe gelang es, bei einem Möllerausbringen an Chrom und Eisen von 32 % ein Ferrochrom mit 40 bis 46 % Cr, 7 bis 8 % Fe, 3 — 4 % Mn, rund 0,5 % Si und max. 0,05 % S zu erblasen. Der Kohlenstoffgehalt des Ferrochroms stieg hierbei linear mit dem Chromgehalt an. Der Koksatz betrug 300 kg je 100 kg Ferrochrom.

Von besonderem Interesse sind in den letzten Jahren unternommene Versuche, Ferrochrom im Niederschachtofen mit sauerstoffangereichertem Wind zu erschmelzen. Hierüber berichtet H. Hellbrügge (8). Der Ofen besaß einen lichten Durchmesser von 2000 mm und eine Höhe von 7 m. Bis zur Höhe von 2405 mm über der Formebene war der Schacht mit Magnesitsteinen, darüber hinaus mit Schamottesteinen ausgekleidet. Der Wind wurde nicht vorgewärmt. Der Sauerstoffgehalt desselben wurde auf etwa 55 % gehalten und zeitweise auf 80 % gesteigert.

Das Arbeiten mit sauerstoffangereichertem Wind erweist sich im allgemeinen nur unter solchen Verhältnissen energiewirtschaftlich günstig, unter welchen gegenüber dem normalen Hochofenverfahren die Gichttemperatur noch nennenswert gesenkt werden kann, wie dies u. a. bei der Herstellung der Ferrolegierungen der Fall ist. Eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes des Windes über das zur Senkung der Gichttemperatur auf rund 120° notwendige Maß hinaus bringt eine Erhöhung des Koksverbrauches mit sich, da infolge der verringerten Windmenge die Windtemperatur durch erhöhte Koksverbrennung gesteigert werden muß, um eine gute Durchwärmung des Einsatzes zu gewährleisten. Die geringe Höhe der Beschickungssäule und die geringe Menge der Verbrennungsgase erlauben gegenüber dem Hochofen die Verarbeitung eines Möllers weit geringerer Stückigkeit und eines Koksess geringerer Festigkeit. Als bestgeeignet erwies sich ein abgeseibter Hochofenkoks von etwa 20 mm Körnung. Bei der Erzeugung von Stahleisen genügte eine Höhe der Beschickung von 1 bis 1,5 m über den Formen, um die Gichtgase auf 120° abzukühlen. Die Durchsatzzeit betrug hierbei fünf Viertelstunden.

Als Einsatz für die Erschmelzung von Ferrochrom diente ein Balkan-Erz mit 18 % Cr und 9 % Fe. Die Zusammensetzung des Metalles betrug im Mittel: 28 bis 32 % Cr, 4,3 % C, 1,5 % Mn, 0,08 % P und 0,03 % S, die der Schlacke: 18 % CaO, 32 % MgO, 30 % SiO<sub>2</sub>, 15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,1 bis 0,2 % Cr. Die Schlacke war sehr dünnflüssig. Der Naßkoksverbrauch belief sich auf 2150 kg/t Ferrochrom. Dieser relativ hohe Koksverbrauch wurde dadurch verursacht, daß infolge Sauerstoffmangels der Ofen nur zu 50 % belastet werden konnte, wodurch die Wärmeverluste anstiegen. Zeitweise traten beim Abstechen des Ferrochroms Schwierigkeiten infolge von Graphitausscheidungen auf, besonders dann, wenn der Siliziumgehalt des Metalles über 3 % anstieg. Doch ließ sich das Gestell durch Aufgabe einiger Stahleisengichten immer schnell wieder auswaschen. Im übrigen läßt sich bei durchlaufendem, störungsfreiem Betrieb der Siliziumgehalt unschwer unter 3 % halten.

Eine weitere Versuchsreihe zur Erzeugung eines Silikochroms aus dem gleichen Erz ohne sonstigen Zuschlag ergab ein Metall mit 46 bis 47 % Cr, 10 bis 13 % Si und rund 5 % C, bei einer Schlackenzusammensetzung von 39,11 % MgO, 11,07 % CaO, 24,6 % SiO<sub>2</sub>, 17,45 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,76 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,48 % SO<sub>3</sub>, 2,13 % S, 0,060 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,37 % FeO, 1,38 % MnO. Der Sauerstoffgehalt des Windes betrug im Mittel 75 %, der Koksverbrauch 3500 kg/t Legierung.

Gegenwärtig erfolgt die industrielle Herstellung von Ferrochrom ausschließlich auf elektrothermischem oder silikothermischem Wege. Im einzelnen sind die Verfahren je nach dem Kohlenstoffgehalt des Erzeugnisses verschieden.

Die Herstellung von Ferrochrom carburé (1) mit Kohlenstoffgehalten von 4 bis 8 % und Chromgehalten von 60 bis 70 % ist ver-

hältnismäßig einfach und erlaubt auch die Verwendung ärmerer Erze. Sie erfolgt durch Reduktion mittels Kohlenstoff im Niederschachtofen, nötigenfalls unter Zusatz von Schlackenbildnern, in chargenweisem Betrieb. Meistens finden hierbei Dreiphasenöfen mit hängenden Elektroden und Nennleistungen von 2000 bis 4000 kVA, aber auch kleinere Öfen mit zwei oder einer Elektrode Verwendung. Die Zustellung der Öfen erfolgt basisch, mittels Magnesitstampfmasse unter Zusatz von Wasserglas als Bindemittel.

Die Zusammensetzung des Möllers richtet sich nach der des Erzes, dem gewünschten Kohlenstoffgehalt des Metalls und dem Ausbringen. Als „selbstgehend“ bezeichnet man einen Erz-Kohlenstoffmöller, der ohne Zuschläge eine geeignete, gutflüssige Schlacke ergibt. Diese soll weniger als 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger als 20 %  $\text{SiO}_2$  enthalten. Ein höherer Kieselsäuregehalt der Schlacke wirkt vermindern auf den Kohlenstoffgehalt des Metalls, aber auch auf das Chromausbringen. Zusätze von Kalk und Flußspat erhöhen das Chromausbringen, aber auch den Kohlenstoffgehalt des Metalls. Zur Vermöllerung gelangt entweder Chromerz allein, oder ein Gemisch aus diesem und einer bei der Herstellung von Ferrochrom suraffiné anfallenden oxydreichen Schlacke mit bis zu 25 % Cr. Läßt man im Metall Kohlenstoffgehalte von 8 bis 10 % zu, so ist es bei entsprechend hohem Kokssatz und basischer Schlacke möglich den Chromgehalt der Schlacke unter 1 % herabzusetzen. Da jedoch so hohe Kohlenstoffgehalte des Ferrochroms in den meisten Fällen unerwünscht sind, arbeitet man praktisch mit geringeren Koks- und Kalksätzen und läßt dafür höhere Chromgehalte der Schlacke von etwa 2 bis 6 % Cr zu. Das Verhältnis Erz : Koks im Einsatz beträgt meist 3 bis 4. Das Chromausbringen schwankt je nach Erz- und Kohlenstoffgehalt des Metalles zwischen 75 und 95 %. Der Energieverbrauch je t Ferrochrom hängt vom Einsatz, dem Kohlenstoffgehalt des Metalles und vor allem auch von der Ofengröße ab. Er liegt nach älteren und neueren Angaben zwischen 7000 und 8000 kWh/t. Nach einer Mitteilung von T. R. Haglund an R. Durrer (1) beträgt er für ein Ferrochrom

von 4 bis 8 % C 5000 kWh/t,

von 2 bis 4 % C 6000 bis 7000 kWh/t.

Der Elektrodenverbrauch beträgt 70 bis 100 kg/t Ferrochrom. Ein kippbarer 300-kVA-Ofen der Firma Siemens und Halske mit Kohlelektroden von 500 mm Durchmesser arbeitet nach Angaben von H. Werwach (9) auf Ferrochrom carburé mit einer Strombelastung von 8000 bis 10.000 A bei einer Spannung von 170 bis 210 V von Phase zu Phase. Nach den Betriebsangaben eines deutschen Werkes für denselben Ofen beträgt der Energie-

verbrauch je t Ferrochrom carburé im Jahresmittel 8116 kWh und der Elektrodenverbrauch 95,7 kg, wobei allerdings neben reicheren Erzen ein verhältnismäßig armes, mazedonisches Erz mit rund 37 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu etwa 40 % und eine Chromschlacke mit rund 18 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu etwa 18 % mitverarbeitet wurde.

Über das Arbeitsverfahren beim Erschmelzen von Ferrochrom carburé liegen nur wenige und zum Teil unvollständige Berichte vor. Der Betrieb erfolgt durchwegs schmelzungsweise, das Aufgeben des Möllers durchwegs von Hand in den oben offenen Ofen. Auf den Boden des Ofens wird eine dünne Schicht Koksgrus ausgebreitet und sodann unter Stromzufuhr die Beschickung eingeschauelt, wobei die Elektroden in die Beschickung tauchen, so daß sich keine offenen Lichtbögen bilden. Während des Niederschmelzens der Beschickung wird anfangs Möller nachgesetzt, dann der gesamte Einsatz und die Schlacke flüssig geschmolzen, eine Zeitlang weiter unter Strom gehalten und sodann Metall und Schlacke gesondert abgestochen. Die mit Graphitmasse verschlossenen Abstichlöcher werden vorher aufgebrannt. Nach H. Werwach (9) beträgt das Gewicht je Abstich eines 3000-kVA-Ofens 1000 bis 2000 kg Ferrochrom.

Das vorerwähnte deutsche Werk arbeitete mit „Doppelmischung“. Dies geschieht in der Weise, daß zuerst mit der nachstehend angegebenen Einsatzmischung eine Vorschmelze niedergeschmolzen, die Schlacke abgestochen und sodann die gleiche Menge derselben Mischung nachgesetzt und aufgeschmolzen wird. Der Ofen wird hierauf noch einige Zeit unter Strom gehalten und sodann Schlacke und Metall getrennt abgestochen. Der Vorteil dieses Verfahrens soll darin bestehen, daß der Energieverbrauch verringert, Produktion und Ausbringen erhöht werden. Als Beispiel mögen folgende Angaben dienen:

#### Boden:

50 kg Koksgrus von 0 bis 10 mm Körnung.

#### 1. und 2. Mischung je:

900 kg mazedonisches Erz I

900 kg mazedonisches Erz II

560 kg Koksgrus

160 kg Kalkstein

60 kg Eisenspäne

20 kg Flußspat

400 kg FeCr affiné-Schlacke

50 kg Koks zum Gutfahren.

| Analysen %:           | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | FeO   | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MgO  | CaO | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-----------------------|-------------------------|-------|----------------|-------------------------|------|-----|----------------------|
| Mazedonisches Erz I:  | 37,25                   | 12,5  | 13,0           | 6,0                     | 24,0 | 1,6 | 3,0                  |
| Mazedonisches Erz II: | 40,38                   | 11,92 | 11,2           | 6,9                     | 21,9 | 0,9 | 3,4                  |
| Cr-Schlacke:          | 16—20                   | —     | —              | —                       | —    | —   | —                    |

Bei einer Ofenbelastung von 2800 bis 3000 kVA und einer Spannung von 195 V beträgt der Energieverbrauch für die Vorschmelze 5200 kWh, für die zweite Schmelze und den Abstich 5600 kWh, entsprechend einem Energieverbrauch von etwa 9000 kWh/t Ferrochrom mit 65 bis 70 % Cr. Die Metallausbeute liegt bei dieser Arbeitsweise zwischen 86 und 90 %. Die Schlacke enthält noch 3 bis 6 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Das Metallgewicht je Abstich beträgt etwa 1200 kg, die Tagesproduktion des Ofens 5,5 bis 6,0 t Metall.

Noch spärlicher und unvollständiger als für die Herstellung von Ferrochrom carburé sind die Angaben über die von affiné und suraffiné.

Die Herstellung von Ferrochrom affiné mit 1 bis 4 % C ist schwieriger als die von carburé. Die Ofenzustellung darf hierbei weder Kohlenstoff noch Silizium abgeben, weshalb die Öfen mit Chromerz oder Chromschlacke zugestellt werden. In einzelnen Betrieben sticht man nur einen Teil des Ferrochroms ab und bildet mit dem im Ofen verbleibenden Metallrest den Herd. Im übrigen besitzen die Öfen dieselbe Größe und Bauart wie für Ferrochrom carburé. Ein Eintauchen der Elektroden in die Beschickung ist unbedingt zu vermeiden. Meistens verwendet man Graphitelektroden, aber auch Kohleelektroden. Auch werden Elektroden aus Ferrochrom vorgeschlagen.

Um ein Ferrochrom mit weniger als 2 % Kohlenstoff zu erhalten, muß dieses einem Frischprozeß, „Raffinade“ genannt, unterworfen werden. Diese besteht in einem ein- oder mehrmaligen Aufgeben von fein gemahlenem Chromerz auf das Metallbad

| Analysen:  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | FeO     | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MgO       | CaO      | $\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|-------------------------|---------|----------------|-------------------------|-----------|----------|----------------------|
| Türk. Erz: | 40,2                    | 12,0    | 11,2           | 6,2                     | 19,1      | 4,6      | 2,6                  |
| Maz. Erz:  | 41,68                   | 12,3    | 10,8           | 7,2                     | 21,1      | 0,9      | 1,8                  |
| Schlacken: | 5,0—7,0                 | 2,0—1,5 | 30,5—34,0      | 16,5—13,5               | 36,0—32,0 | 8,5—11,0 | Rest 1,0             |

eines im selben Ofen vorerschmolzenen hochgekohlten Ferrochroms. Im einzelnen weichen die Arbeitsverfahren verschiedener Werke voneinander ab. Die Erzeugung von Ferrochrom mit 1 % oder weniger Chrom ist nur unter Verwendung eines hochwertigen Erzes möglich.

Das vorerwähnte Werk arbeitete, ebenso wie bei der Erzeugung von Ferrochrom carburé, mit „Doppelmischung“. Als Beispiel für diese Arbeitsweise mögen folgende Angaben dienen: Zuerst wird mit der nachstehend angegebenen Einsatzmischung eine Vorschmelze erzeugt und gutgefahren, dann die entstandene Schlacke abgestochen und die gleiche Menge derselben Mischung nachgesetzt, gutgefahren und die zweite Schlacke abgestochen. Zur besseren Reduktion der Schlacken werden vor dem Einsetzen der ersten Mischung 50 kg Koksgrus auf den Boden des Ofens aufgegeben und gegen Ende der Schlackenschmelze nochmals schaufelweise 30 bis 50 kg Koksgrus. Ferner wird zur Erhöhung der Erzeugung beider Teile der Mischung eine Menge von insgesamt 300 kg „Halbprodukt“, d. i. ein bei der Erzeugung von Ferrochrom suraffiné anfallendes

(vgl. später) Metall mit Gehalten von 50 bis 65 % Cr, 6 bis 8 % C und 5 bis 8 % Si, zugesetzt. Nach dem Abstechen der zweiten Schlacke wird die Schmelze durch Aufgeben von fein gemahlenem Chromerz raffiniert. Der Reduktionsgrad der Schlacke wird durch Stängenproben laufend überwacht. Nach entsprechender Reduktion der Frischschlacke werden Schlacke und Metall getrennt abgestochen.

Als Beispiel für diese Arbeitsweise mögen folgende Angaben dienen:

Boden:

50 kg Koksgrus, 0 bis 10 mm Körnung.

1. und 2. Mischung je:

900 kg türk. Erz  
 900 kg mazed. Erz  
 570—600 kg Koksgrus  
 160 kg Kalkstein  
 60 kg Eisenspäne  
 20 kg Flußspat  
 400 kg FeCr-affiné-Schlacke (schlecht ausreduzierte Schlacke oder solche mit Erz- und Metalleinschlüssen)  
 150 kg Halbprodukt

Zum Gutfahren:

50 kg Koksgrus

Zur Raffinade:

400 kg feines mazed. Erz (40,3 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Halbprodukt: 52,2 % Cr

Ofenbelastung: 2800 bis 3000 kVA

Spannung: 180 bis 195 V

Energieverbrauch:

erste Vorschmelze: 5000 bis 5200 kWh  
 zweite Vorschmelze: 5000 bis 5200 kWh  
 Raffinade: 3600 bis 4000 kWh

Energieverbrauch

je t Metall: 8.000—8.500 kWh  
 je t Rein-Cr: 12.300—13.000 kWh

Metallausbeute:

85 bis 86 % (Cr-Gehalt des Metalls 65 %)

Metallgewicht je Schmelze: 1700 kg.

Chromgehalt der Schlacken: 6 bis 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Tagesproduktion: 4,8 bis 5,2 t Ferrochrom affiné.

Der Energieverbrauch je t Ferrochrom affiné betrug im Jahresdurchschnitt 8800 kWh bei einem durchschnittlichen Elektrodenverbrauch von 104,2 kg/t.

Die Herstellung von Ferrochrom suraffiné erfolgt nach kombinierten Verfahren in zwei oder drei Stufen. Die Endstufe, in welcher das Ferrochrom suraffiné anfällt, besteht bei allen Verfahren in der Oxydation des Siliziums in einem, in der vorausgehenden Stufe erzeugten, kohlenstoffarmen Silikochrom oder siliziumreichen, kohlenstoffarmen Ferrochrom mittels Chromerz. Der metallurgische Grund, warum man den umständlichen Weg über das Silikochrom einzuschlagen gezwungen ist, und nicht unmittelbar ein kohlenstoffreiches Ferrochrom mittels Erz frischt, liegt im Unterschied der Wärmetönungen der beiden Vorgänge: während die Oxydation des Siliziums durch Chromoxyd exotherm verläuft, ist die des Kohlenstoffes durch Chromoxyd stark endotherm, wobei der Unterschied der Reaktionswärmen  $-(-16) + 96 = 112$  kcal/Mol Cr beträgt. In letzterem Falle würde bei den geforderten niedrigen Kohlenstoffgehalten mit dem Kohlenstoff auch der größere Teil des Chroms oxydiert werden, was diesen Weg ungangbar macht.

Bei den zweistufigen Verfahren wird das in der Endstufe erforderliche siliziumreiche Metall entweder durch Reduktion von Chromerz mittels kohlenstoffarmen Siliziummetalles erzeugt, oder nach dem Patent von A. B. Vargöns (10) durch Reduktion eines Gemisches von Chromerz und Quarzit mittels Kohlenstoff in durchlaufendem Betrieb im Niederschachtofen, ähnlich der Ferrosiliziumherstellung. Nach Ansicht von R. Durrer (1) dürfte es bei dem letzteren Verfahren unter Umständen schwierig sein, den notwendigen Siliziumgehalt im Ferrochrom zu erreichen, wogegen bei dem nachstehend beschriebenen Dreistufenverfahren diese Schwierigkeit wegfällt.

Nach einer Mitteilung von T. R. Haglund (1) beträgt der Energieverbrauch beim Zweistufenverfahren nach Vergöns 10.000 kWh/t Zwischenlegierung und weitere 4000 kWh/t Ferrochrom suraffiné mit 0,1 % C beim Raffinieren.

Das Dreistufenverfahren, welches zurzeit das vorwiegend angewandte sein dürfte, arbeitet

| Analysen %:        | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | CaO  | H <sub>2</sub> O |
|--------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|
| Türk. Erz, fein    | 39,78                          | 14,1 | 9,50             | 11,70                          | 17,86 | 0,42 | 8,4              |
| Türk. Erz, stückig | 48,2                           | 14,2 | 6,25             | 9,56                           | 17,90 | 1,80 | 1,5              |
| Schlacke           | 17,5                           | 4,5  | 28,5             | 7,9                            | 18,1  | 23,1 | —                |

folgendermaßen: In der ersten Stufe wird aus einem Einsatz, der in der Hauptsache aus der in der letzten Stufe (Oxydation des Siliziums mittels Erz im Silikochrom) anfallenden sauren Schlacke mit 18 bis 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Koksgrus besteht, chargenweise ein silizium- und kohlenstoffreiches Ferrochrom, „Zwischenprodukt“ genannt, mit Gehalten von 5 bis 8 % Si, 6 bis 8 % C und 58 bis 65 % Cr erschmolzen. Ebenso wie bei der Erzeugung von Ferrochrom carburé tauchen hierbei die Elektroden in die Beschickung ein, so daß keine offenen Lichtbögen entstehen. Die hierbei anfallende chromarme Schlacke wird nicht weiterverwendet.

In der zweiten Stufe wird aus dem Zwischenprodukt unter Zusatz von Quarz und Koks ein möglichst kohlenstoffarmes, siliziumreiches Silikochrom mit 30 bis 35 % Cr und 50 bis 55 % Si erschmolzen, dessen Kohlenstoffgehalt für die Erzeugung eines Ferrochrom suraffiné mit weniger als 0,1 % C den Betrag von 0,1 % C nicht überschreiten soll. Je höher der Siliziumgehalt des Zwischenproduktes, desto niedriger ist sein Kohlenstoffgehalt. Das Schmelzen erfolgt in ununterbrochenem Betrieb, ähnlich wie bei Ferrosilizium.

In der dritten Stufe erfolgt sodann die Herstellung des Ferrochrom suraffiné durch Frischen des Zwischenproduktes mittels Chromerz, gegebenenfalls unter Zugabe möglichst geringer Mengen von Kalk oder Kalkstein. Hierbei ist für die Erzielung eines einwandfreien Endproduktes die Verwendung eines sauberen Chromerzes oder hochwertiger Konzentrate, einwandfreier Elektroden und eine verlässliche Elektrodenregelung Vorbedingung. Die Höhe des Kohlenstoffgehaltes im Endprodukt ist von dem des Zwischenproduktes abhängig. Es wird mit offenen Lichtbögen zwischen Elektroden und Schlacke gearbeitet. Der Betrieb erfolgt schmelzungsweise. Nach vollendeter Reduktion des aufgegebenen Erzes wird zuerst die Schlacke und dann das Metall abgestochen. Die chromreiche Schlacke dient als Einsatz in der ersten Stufe.

Beispiele für den Arbeitsgang in der ersten und zweiten Stufe liegen nicht vor. Für den in der dritten Stufe mögen die nachstehenden Angaben des bereits erwähnten deutschen Werkes als Beispiel dienen:

#### Einsatz:

|      |   |
|------|---|
|      | 2400 kg türk. Erz, fein (39,78 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   |
|      | 2400 kg türk. Erz, stückig (48,2 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|      | 1200 kg gebr. Kalk  |
| oder | 1100 kg Dolomit   |
| oder | 1200 kg Kalkstein + 600 kg Dolomit                                  |
|      | 40 kg Eisenspäne  |
|      | 950 kg Silikochrom  |
|      | 50 kg Ferrosilizium mit 75 % Si                                     |

Ofenbelastung: 28.000 bis 3000 kVA.

Spannung: 240 bis 265 V.

Energieverbrauch während der Reduktion:

2500 bis 4000 kWh.

Gesamtenergieverbrauch bis zum Abstich:

5000 kWh.

Gewicht des Metalles je Abstich: 1,3 bis 1,4 t.

Tagesleistung je Ofen: 13 bis 14 t (10 Abstiche in 24 Stunden).

Ausbringen als Ferrochrom suraffiné:

(Cr-Gehalt rund 67 %): 56 %.

Gesamtausbringen einschl. Schlacke: 90 bis 93 %.

Chromgehalt der Schlacke: 18 bis 20 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nach dem Aufschmelzen des Einsatzes wird die Mischung aus Silikochrom und Ferrosilizium schaufelweise gut über den ganzen Ofen verteilt. Hat die Arbeitsaufnahme der Schmelze 5000 kWh erreicht, so wird zuerst die Schlacke und dann das Metall abgestochen.

Neben den vorstehend angeführten Verfahren wurden verschiedene Versuche zur Herstellung von kohlenstoffarmem Ferrochrom mittels anderer Reduktionsmittel, wie Aluminium, Kalziumkarbid, Kalziumsilizid u. a. m. durchgeführt, die aber nicht über das Versuchsstadium hinaus kamen. Ferner hat H. Neuhaus (12) versucht, Ferrochrom im Hochfrequenzofen durch Aufblasen kalter Luft zu entkohlen. Nach F. Wever (13) ist die Entkohlung

Nach einem Verfahren der Firma A. Wacker A.-G. (17) läßt man Sauerstoff bei Unterdruck auf flüssiges Ferrochrom carburé einwirken, wodurch eine Entkohlung bis zu 0,04 % C bei 60 bis 65 % Cr erreicht wird. Die beiden letztgenannten Verfahren sind bisher nicht betriebsmäßig durchgeführt worden.

In Tafel II sind die Energieverbrauchsahlen für die Herstellung der verschiedenen Ferrochromsorten nach H. Werwach (9) und nach den Betriebsangaben eines deutschen Werkes im Jahresdurchschnitt zusammengestellt. In diesen Zahlen sind die zur Erzeugung jeweils erforderlichen Koksätze, die etwa 0,4 bis 0,7 t Koks je t Ferrochrom betragen, sowie Energie und Koks für die Herstellung der verbrauchten Elektrodenmengen nicht inbegriffen. Für

**Tafel II**  
**Energie- und Elektrodenverbrauch für die Herstellung von Ferrochrom**

| Energieverbrauch  |             | Elektrodenverbrauch                |          |           |         |
|---|-------------|------------------------------------|----------|-----------|---------|
| nach H. Werwach   |             | Deutsches Werk, Jahresdurchschnitt |          |           |         |
| kWh/t FeCr  | kWh/t Cr    | kWh/t FeCr                         | kWh/t Cr | kg/t FeCr | kg/t Cr |
| <b>Halbprodukt 6—8 % C, 5—8 % Si.</b>                   |             |                                    |          |           |         |
| 9000  | 14500       | —                                  | —        | —         | —       |
| <b>Ferrochrom carburé 6—8 % C.</b>                      |             |                                    |          |           |         |
| 8500—9000   | 13500       | 8120                               | 12400    | 96        | 147     |
| <b>Ferrochrom carburé 4—6 % C.</b>                      |             |                                    |          |           |         |
| 9000—9500   | 14500       | —                                  | —        | —         | —       |
| <b>Ferrochrom affiné 2—4 % C.</b>                       |             |                                    |          |           |         |
| 9000—10000  | 14600       | 8800                               | 13400    | 104       | 159     |
| <b>Ferrochrom affiné bis 2 % C.</b>                     |             |                                    |          |           |         |
| 10000—10500   | 15800       | —                                  | —        | —         | —       |
| <b>Ferrochrom affiné bis 1 % C.</b>                     |             |                                    |          |           |         |
| 11000—12000   | 17600       | —                                  | —        | —         | —       |
| <b>Ferrochrom suraffiné bis 0,1 % C.</b>                |             |                                    |          |           |         |
| 14000—15000   | 21000—25000 | 7306*)                             | 10955*)  | 89*)      | 133*)   |
| <b>Silikochrom max 0,1 % C, 30—35 % Cr, 45—55 % Si.</b> |             |                                    |          |           |         |
| 6200 (aus Halbprodukt)                                  |             | —                                  | —        | —         | —       |
| 11800 (mit Energie für das Halbprodukt)                 |             | —                                  | —        | —         | —       |

\*) ohne Energie und Elektrodenverbrauch für das Halbprodukt.

ausschließlich von der Temperatur abhängig. Bei Steigerung des Sauerstoffangebotes und Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch stärkeres Blasen oder durch sauerstoffangereicherten Wind tritt eine Erhöhung des Chromabbrandes ein. C. Tama (14) versuchte, billiges Ferrochrom carburé im Hochfrequenzofen zu frischen, doch sind nach F. Pölguter (15) die Ergebnisse dieser Versuche für eine betriebliche Durchführung unzureichend.

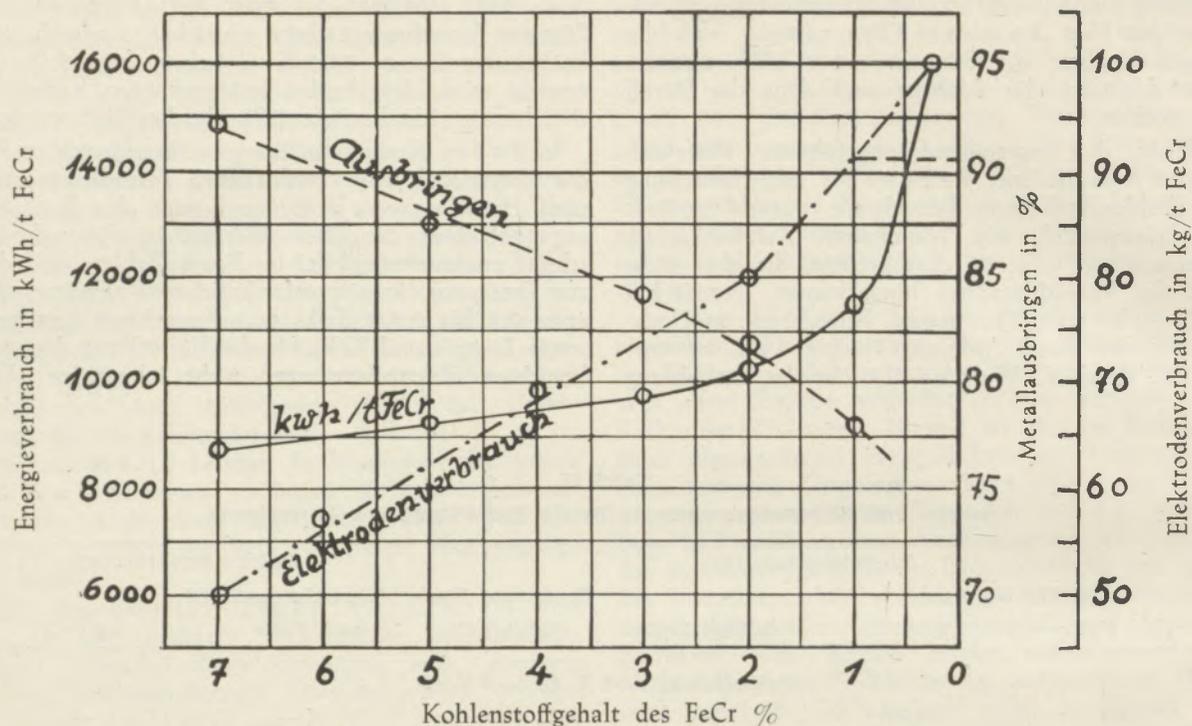
Nach dem Perrin-Verfahren (16) wird eine flüssige kohlenstoffarme Chrom-Silizium-Legierung in ein verflüssigtes Chromerz-Kalk-Gemisch gekippt, wobei fast augenblicklich Entsilizierung eintritt.

eine Umrechnung des Koksverbrauches in kWh kann man 1 kg Koks etwa gleich 1,5 kWh setzen.

In Abb. 1 sind Energieverbrauch, Ausbringen und Elektrodenverbrauch bei der Erzeugung der verschiedenen Ferrochromsorten in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Metalles nach H. Werwach (9) wiedergegeben.

Eine ausführliche Beschreibung von Versuchen zur Erzeugung von Ferrochrom aus armen eisenreichen amerikanischen Erzen, die im Auftrag des U. S. Bureau of Mines durchgeführt wurden, geben F. W. Wessel und R. T. C. Rasmussen (2). Wenn es sich hierbei auch um z. T. noch nicht abgeschlossene Versuche

Abb. 1



handelt, so liegen doch bereits nennenswerte Ergebnisse vor, weshalb sie hier ausführlicher wiedergegeben sind.

Das bei den Versuchen als Konzentrat verwendete Erz stammte aus dem Mouat-Samson-Lager im Sweetgrass-Stillwater-Gebiet in Zentral-Montana und hat folgende Zusammensetzung:

| Analyse %: | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO  | P     | S     |
|------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|-----|------|-------|-------|
| 1. Los     | 39,3                           | 18,7 | 9,8              | 17,2                           | 0,7 | 11,7 | 0,080 | 0,013 |
| 2. Los     | 37,4                           | 18,1 | 6,1              | 14,7                           | 0,2 | 13,7 | 0,013 | 0,02  |

Das Verhältnis Cr : Fe beträgt im ersten Los 1,44, im zweiten 1,41 (in reichen Erzen Cr : Fe = rd. 3,3).

Nach Festlegung einer geeigneten, d. h. leicht schmelzenden Schlackenzusammensetzung durch Vorversuche im Tiegel, wobei sich eine solche von 40 bis 45 % SiO<sub>2</sub>, 10 bis 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 35 bis 40 % (CaO + MgO) oder von rund 50 % SiO<sub>2</sub>, 10 bis 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und rund 20 % (CaO + MgO) als brauchbar erwies, wurden insgesamt drei Reihen von Schmelzversuchen im Elektroofen, ein Entkohlungsversuch und ein kontinuierlicher Schmelzversuch im Niederschachtofen durchgeführt. Bei den Vorversuchen bewährte sich ein Siliziumkarbidtiegel, der mit Alaun ausgeschmolzen war.

Die ersten drei Schmelzversuchsreihen wurden in einem Einphasen-Lichtbogenofen mit einem Nennfassungsvermögen von 230 kg Stahl, zwei hängenden Graphitelektroden von 75 mm Durchmesser, Silika-Deckel und Zustellung mittels Magnesitstampfmasse durchgeführt. Für Schmelzversuche unter saurer Schlacke wurden Ofenwände aus Chromitstampfmasse und ein Silika-Boden verwendet.

Die erste Versuchsreihe diente vornehmlich der Festlegung geeigneter Einsatzverhältnisse hinsichtlich der Schmelzbedingungen und eines möglichst geringen Angriffes der Ofenzustellung. Zuerst wurde eine Anzahl von Schmelzen mit folgendem Einsatz durchgeführt: Mouat-Konzentrat 910 kg, Kalkstein 280 bis 320 kg, gebrannter Magnesit 34

bis 0 kg, Quarz 260 kg, Schmelzkohle 324 bis 246 kg. Der Magnesit konnte durch Kalk oder Dolomit ersetzt werden. Die Schlacke nahm — besonders bei längerem Aufteperaturhalten nach beendetem Schmelzen — nennenswerte Magnesitmengen aus der Zustellung auf. Die für eine Basizität von 0,9 bis 1,0 berechnete Schlacke (ohne Einbeziehung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO) enthielt tatsächlich 32 bis 40 % SiO<sub>2</sub>, 14 bis 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und 43 bis 52 % CaO + MgO. Sie war bei 1585 bis 1650° C flüssig. Nach Festlegung eines der gewünschten Schlackenzusammensetzungen entsprechenden Einsatzes wurden zur Erlangung von Mittelwerten fünf Versuchsschmelzen mit im wesentlichen gleichem Einsatz hergestellt, deren Ergebnis nachstehend zusammengestellt ist:

Einsatz: 36,8 kg Konzentrat, 13 kg Kalkstein, 10,4 kg Quarz, 15,2 kg Schmelzkohle.

Verhältnis C : Cr im Einsatz 1,02, entsprechend einer vollständigen Reduktion von Cr und Fe.

| Analysen %:         | Cr      | Fe      | Si   | C    | S         | P        |
|---------------------|---------|---------|------|------|-----------|----------|
| Metall, Mittel:     | 47,5—50 | 35—40   | 1—8  | 5—8  | max. 0,01 | max. 0,1 |
| kennz. Schmelze:    | 49,5    | 36,9    | 5,24 | 5,88 | < 0,01    | 0,093    |
| Schlacke im Mittel: | 0,3—0,9 | 0,4—1,1 | —    | —    | —         | —        |
| kennz. Schmelze:    | 0,6     | 1,0     | —    | —    | —         | —        |

Cr-Ausbringen im Mittel: 94,0—98,2 %, kennzeichnender Versuch 97,3 %.

Fe-Ausbringen im Mittel: 93,4—97,2 %, kennzeichnender Versuch 94,1 %.

Schlackentemperatur beim Abstich: 1585—1750°, kennzeichnender Versuch: 1620° C.

Schmelzdauer im Mittel: 3,34 h, kennzeichnender Versuch: 2,97 h.

Elektrodenverbrauch je t Ferrochrom: 59 kg.

Schlackengewicht je t Ferrochrom: 2450 kg.

Energieverbrauch je t Ferrochrom: 12.800 kWh.

Kohlenstoff- und Siliziumgehalte des Metalles schwankten stark. Im allgemeinen entspricht einer Zunahme des Siliziumgehaltes eine gleichzeitige Abnahme des Kohlenstoffgehaltes. Die Entnahme des Metalles erfolgte in zähflüssigem Zustand.

Die zweite Versuchsreihe wurde zwecks Feststellung des Einflusses des Verhältnisses Kohlenstoff : Chrom im Einsatz auf die Reduktionsverhältnisse durchgeführt. Die Kohlenstoffmenge im Anheizkoks und die der Elektroden wurde hierbei nicht berücksichtigt. Der Einsatz enthielt 36,8 kg Konzentrat, 13 kg Kalkstein, 10,4 kg Quarz und zwischen 13 und 6,1 kg Schmelzkohle in Abstufungen von 2,3 kg. Der Abstich des Metalles erfolgte in flüssigem Zustand.

Die den verschiedenen Kohlenstoff : Chrom-Verhältnissen entsprechenden Versuchsergebnisse sind in Tafel III zusammengestellt. Die Beschaffenheit des

dem Verhältnis C:Cr = 0,41 entsprechenden Metalles war die eines hochchromhaltigen Saueneisens.

Im Anschluß an die bei dem Verhältnis C:Cr = 0,41 erhaltenen Reduktionswerte soll durch weitere Versuche geklärt werden, ob eine selektive Reduktion des Eisens aus dem Erz unter Anreicherung der Schlacke an Chrom als Ausgangsprodukt für die Erzeugung eines 70 %-igen Ferrochroms möglich ist.

In Schmelzen mit annähernd vollständiger Reduktion von Chrom und Eisen ergab sich empirisch eine annähernd lineare Beziehung zwischen dem Silizium- und dem Kohlenstoffgehalt des Metalles der Form:

$$(\% \text{ Si}) = 19,1 - 2,3 (\% \text{ C}), \text{ wobei } 2,3 = \text{rund } 28:12 = \text{Atomgew. Si:Atomgew. C,}$$

die nach Ansicht der vorgenannten Verfasser so ausgelegt werden könnte, daß ein Sättigungspunkt der Legierung besteht, in welchem alles Chrom und alles Eisen als Silizid oder Karbid vorhanden ist.

An einigen der in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellten Schmelzen wurden Entkohlungsversuche durch Frischen mittels Konzentrat durchgeführt. Dem Konzentrat wurde zur Verflüssigung seines Tonerde- und Magnesiumgehaltes 20 % Quarz beigemischt. Nach Entfernung der Schmelzschlacke wurde die Frischmischung ratenweise während 54 Minuten auf das Metall aufgegeben. Die Metallanalysen zu Beginn und am Ende des Frischens waren:

Tafel III  
Versuchswerte mit verschiedenem Verhältnis  
Kohlenstoff : Chrom.

nach F. W. Wessel u. Rasmussen (2)

| C : Cr              | 1,02**) | 0,87 | 0,72 | 0,56 | 0,41 |
|---------------------|---------|------|------|------|------|
| Metall/shtn*) in kg | 432     | 324  | 324  | 247  | 112  |
| Metallanalyse % Cr  | 49,4    | 47,8 | 47,6 | 43,7 | 27,6 |
| % Fe                | 36,4    | 42,2 | 44,3 | 46,1 | 66,3 |
| % Si                | 4,72    | 0,17 | 0,18 | 0,36 | 0,15 |
| % C                 | 6,2     | 7,4  | 7,0  | 7,0  | 3,9  |
| % S                 | 0,01    | 0,02 | 0,07 | 0,06 | 0,08 |
| % P                 | 0,095   | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,03 |
| Schlacke % Cr       | 0,66    | 3,9  | 6,6  | 8,7  | 12,7 |
| % Fe                | 0,89    | 1,1  | 1,6  | 3,6  | 4,8  |
| Metall Cr : Fe      | 1,36    | 1,14 | 1,07 | 0,95 | 0,42 |
| Ausbringen Cr %     | 96,7    | 79,2 | 67,0 | 52,0 | 16,1 |
| Fe %                | 93,9    | 92,3 | 88,6 | 72,4 | 54,9 |

\*) 1 shtn = 907 kg

\*\*) Mittel aus 5 Versuchen.

| Gehalt %:                 | Cr   | Fe   | Si   | C    |
|---------------------------|------|------|------|------|
| Vor Beginn des Frischens: | 44,9 | 36,0 | 3,95 | 6,79 |
| Am Ende des Frischens:    | 41,9 | 49,6 | 0,19 | 5,25 |

In einem weiteren Versuch wurde nach dem Frischen auf die Frischschlacke 98 %-iges Siliziummetall zwecks Rückreduktion des verschlackten Chroms aufgegeben, wobei sich folgende Zusammensetzungen von Metall und Schlacke ergaben:

| Gehalt:                               | % Cr | % Fe | % Si | % C  |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Metall vor Beginn des Frischens       | 50,8 | 38,7 | 0,46 | 7,91 |
| Metall nach dem Frischen              | 46,1 | 47,0 | 0,08 | 4,98 |
| Metall nach der Siliziumzugabe        | 47,9 | 40,0 | 5,56 | 4,11 |
| Schmelzschlacke                       | 1,9  | 1,8  | —    | —    |
| Schlacke nach dem Frischen            | 15,0 | 2,2  | —    | —    |
| Schlacke nach der Reduktion durch Si: | 5,3  | 2,0  | —    | —    |

Ein einzelner Versuch im basisch zugestellten Ofen mit einer sauren Schlacke mit 50 %  $\text{SiO}_2$ , 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 20 %  $\text{MgO}$  zu arbeiten, schlug fehl.

In einer dritten Versuchsreihe wurde die Auswirkung eines Arbeitens mit saurer und neutraler Schlacke auf saurem Herd untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel IV zusammengestellt.

Zwecks Durchführung eines kontinuierlichen Schmelzversuches im Niederschachtofen wurde ein Dreiphasen-Lichtbogenofen mit einem Nenneinsatz von 890 kg Stahl, einer Nennleistung von 500 kVA und drei Graphitelektroden von 100 mm Durchmesser durch Abnehmen des Deckels, Zumauern der Tür und Erhöhen der Wanne zugerichtet. Die Ofenwand bestand aus Magnesitmauerwerk, der Boden aus Magnesitstampfmasse. Der Möller aus 454 kg Konzentrat, 160 kg Kalkstein, 129 kg Quarz und 315 kg Kohle wurde von Hand mittels Schaufel aufgeworfen, u. zw. 72 kg Konzentrat je Stunde. Die besten Arbeitsbedingungen ergaben sich bei einer Leistungsaufnahme des Ofens von 150 kW, 66 V von Phase zu Phase und einer Stromaufnahme von

1400 A je Phase. Die Schmelzung verlief störungslos bei trockener Beschickungsoberfläche. Während des Schmelzganges wurde dreimal in Abständen von zwei Stunden abgestochen. Das mittlere Abstichgewicht der Schlacke betrug 71 kg, das des Metalles 3,9 bis 19 kg. Hierbei war ein großer Teil des Schmelzgutes unterhalb des Stichloches auf dem Herd verblieben. Die Schlackentemperatur betrug beim Abstich gleichmäßig 1570° C. Beim Ablaufenlassen des Ofens

15 Min. nach dem dritten Abstich kam nur noch eine geringe Schlacken- und Metallmenge aus demselben mit einer Temperatur von 1450° C. Nach dem Abkühlen des Ofens wurden 134 kg Metall und 210 kg Schlacke vom Herd entfernt. Die Metallanalysen bei den einzelnen Abstichen ergaben:

| Bestandteil %:      | Cr   | Fe   | Si   | C   | P    |
|---------------------|------|------|------|-----|------|
| 1. Abstich:         | 51,9 | 34,0 | 2,7  | 7,6 | 0,06 |
| 2. Abstich:         | 47,6 | 32,4 | 8,7  | 5,1 | 0,06 |
| 3. Abstich:         | 47,4 | 34,0 | 10,9 | 3,9 | 0,07 |
| Schlacke im Mittel: | 2,9  | 1,8  | —    | —   | —    |

Die Schmelzversuche sollen fortgesetzt werden.

Die aluminothermische Herstellung von Chrommetall, welche auf eine Erfindung von Goldschmidt zurückgeht, beruht auf der stark exothermen Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium nach der Formel:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr} - 107 \text{ kcal}$ .

Als Ausgangsmaterial für die technische Durchführung des Verfahrens dient ein Chromoxyd mit

Tafel IV  
Schmelzerggebnisse mit saurer und neutraler Schlacke auf basischem und saurem Herd

| Herdzustellung    |      | basisch               | sauer | sauer | sauer | sauer | sauer |  |
|-------------------|------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
|                   |      | <b>Einsatz:</b>       |       |       |       |       |       |  |
| Konzentrat        | kg   | 26,5                  | 45,4  | 35,5  | 35,5  | 36,0  | 36,0  |  |
| Kalkstein         | kg   | 0                     | 0     | 0     | 0     | 12,6  | 12,6  |  |
| Quarz             | kg   | 6                     | 10    | 8     | 8     | 10,2  | 10,2  |  |
| Kohle             | kg   | 0                     | 25,7  | 20,5  | 16,6  | 22,8  | 22,8  |  |
| Schwelkohle       | kg   | 9,3                   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |
| Basizität         |      | 0,69                  | 0,71  | 0,69  | 0,70  | 1,05  | 1,05  |  |
| C : Cr            |      | 0,87                  | 0,87  | 0,87  | 0,7   | 0,95  | 0,95  |  |
|                   |      | <b>Metallanalyse:</b> |       |       |       |       |       |  |
| % Cr              |      | 48,8                  | 46,5  | 46,8  | 48,2  | 48,6  | 46,6  |  |
| % Fe              |      | 35,9                  | 33,1  | 31,7  | 33,5  | 31,8  | 33,1  |  |
| % Si              |      | 7,3                   | 10,6  | 11,1  | 7,2   | 13,6  | 13,5  |  |
| % C               |      | 6,2                   | 4,9   | 4,7   | 5,1   | 3,9   | 3,4   |  |
| Ausbringen        | Cr % | 84,2                  | 91,8  | 86,2  | 86,2  | 91,1  | 94,8  |  |
|                   | Fe % | 75,6                  | 77,7  | 77,7  | 75,9  | 80,5  | 89,9  |  |
| Cr : Fe im Metall |      | 1,36                  | 1,40  | 1,48  | 1,44  | 1,53  | 1,40  |  |

einem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 99 %, Aluminiumgrieß mit etwa 99 % Al und technisch reines Kaliumperchlorat ( $\text{KClO}_4$ ). Das Chromoxyd wird auf chemischem Wege aus reinem Chromeisenstein  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  gewonnen. Der Aluminiumgrieß besitzt eine Körnung unter 2 mm. Der zum Einsatz in den Tiegel gelangende Möller hat folgende Zusammensetzung:

500 kg Chromoxyd, 184 kg Aluminiumgrieß, 30 kg Kaliumperchlorat.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens wird zuerst das Chromoxyd auf einer Blechtafel von 12 bis 16 m<sup>2</sup> ausgebreitet, mit dem Kaliumperchlorat überschichtet und mittels Schaufeln gründlich durchgemischt, sodann der Aluminiumgrieß über die Mischung verteilt und nochmals durchgemischt. (Die Verwendung eines Trommelmischers verbietet sich wegen des Kaliumperchlorates.) Sodann wird ein Teil der Mischung in den Reaktionstiegel gefüllt. Dieser besteht aus einem, an den Innenwänden und dem Boden mit 60 mm dicken Graphitplatten ausgekleideten, konischen Blechtopf von 1100/800 mm Durchmesser x 800 mm Tiefe. Die Graphitplatten werden mit einer teigigen Schicht aus Magnesitmehl und Wasserglas 10 bis 20 mm dick überzogen. Wenn diese Schicht lufttrocken ist, wird sie mittels einer elektrisch beheizten Haube festgebrannt. Die Auskleidungsmasse besteht aus rund 100 kg gebrauchter Magnesitmasse, 60 kg frischem Magneitmehl, 20 l Wasserglas und 40 l Wasser. Die Innenabmessungen des gebrauchsfertigen Tiegels sind 950/500 mm Durchmesser x 600 mm Tiefe.

Nach dem Füllen wird der Tiegel in eine Abbrennkammer gebracht und der Einsatz mit einer Zündpille gezündet. Sobald die Reaktion in vollem Gange ist, wird der restliche Teil der Mischung durch eine Klappe in der Tür der Abbrennkammer mittels Schaufel in den Tiegel nachgefüllt und der Tiegelinhalt abbrennen gelassen, wobei die Reaktionstemperatur auf etwa 2000° ansteigt. Das Abbrennen des Tiegels ist nach etwa 15 Minuten beendet.

Nach Abbrennen einer Einsatzmenge von 700 kg ist der Tiegel annähernd gefüllt. Man läßt ihn bis zur Erstarrung des Inhaltes in der Kammer stehen und dann außerhalb derselben zwei Tage hindurch erkalten. Sodann wird er umgestürzt, Schlacke und Metall mittels eines Brecheisens getrennt und der spröde Metallklotz mittels eines Vorschlaghammers in kopfgroße Stücke zerschlagen, die dann weiter auf Faustgröße zerkleinert und in Blechtrommeln verpackt werden. Eine Tiegelcharge liefert etwa 320 kg Metall und 380 kg Schlacke.

Das aluminothermisch hergestellte Chrommetall besitzt Silberglanz und ein spezifisches Gewicht von 7,1. Es findet vor allem zur Herstellung elektrischer Widerstandsheizdrähte Verwendung. Die bei seiner Erzeugung anfallende Schlacke besteht aus 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sie ist sehr hart und witterungsbeständig und findet in zerkleinertem Zustand als Betonhärtemittel Verwendung.

Zu erwähnen ist noch, daß in den USA zurzeit Versuche einer elektrolytischen Herstellung von Chrommetall im Gange sind, über die allerdings keine Berichte vorliegen.

Angesichts des hohen Energieaufwandes, den die Erzeugung von Ferrochrom erfordert, hat es nicht an Versuchen und Vorschlägen gefehlt, Chromerz unmittelbar zur Erzeugung weicher Chromstähle heranzuziehen. Obwohl es durch Anwendung kräftiger Reduktionsmittel, wie Ferrosilizium, Aluminium u. a. unschwer gelingt, verschlacktes Chrom in das Bad rückzureduzieren, haben sich solche Verfahren wegen der mit ihnen verbundenen wirtschaftlichen und metallurgischen Nachteile in größerem Umfange nicht durchgesetzt, weshalb hier auf sie nicht eingegangen wird.

Von wirtschaftlich größter Bedeutung ist die möglichst weitgehende Erhaltung der im Einsatz von Umschmelzchargen enthaltenen Chrommengen im Endmetall. Diese ist nur dann möglich, wenn der Einsatz mit Sicherheit die im Fertigmetall geforderte Reinheit hinsichtlich leichter als Chrom reduzierbarer Stahlschädlinge, besonders Phosphor, besitzt, so daß auf das Ziehen einer Frischschlacke, die auch den überwiegenden Anteil des Chroms enthält, verzichtet werden kann. Daraus geht hervor, welche große metallwirtschaftliche Bedeutung ein sauberes Auseinanderhalten der verschiedenen Schrottarten bei den Verbrauchern besitzt.

Der weitaus überwiegende Anteil des erzeugten Ferrochroms wird zu Legierungszwecken bei der Stahlherstellung verbraucht. Wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Chroms erfolgt der Zusatz des Ferrochroms am Ende der Schmelzung in das bereits desoxydierte Bad, so daß zu einer Abscheidung etwaiger, mit ihm ins Bad gebrachter, durchwegs schwer schmelzbarer Verunreinigungen, wie Schlackenreste und oxydische Einschlüsse, keine Zeit mehr zur Verfügung steht. Deshalb ist die Reinheit des Ferrochroms an solchen sehr wichtig. Das Ferrochrom löst sich infolge seines hohen Schmelzpunktes nur schwer im Bad auf, weshalb man es zweckmäßig vorwärmt. Besonders schwer lösen sich die im hochgekohlten Ferrochrom enthaltenen, zusammengeballten Chromkarbide, weshalb man der Verwendung eines solchen unter Umständen auch dann ausweicht, wenn die Aufkohlung des Bades durch dasselbe tragbar wäre. Doch läßt sich auch dagegen durch gute Vorwärmung Abhilfe schaffen.

Die Eigenschaften, die das Chrom dem Stahl verleiht und es zu einem so vielfach und in bedeutenden Mengen verwendeten, in mehrfacher Hinsicht unentbehrlichen Legierungselement machen, sind zweierlei Art: erstens ist das Chrom, das zu den das Austenitgebiet des Eisens abschnürenden Elementen gehört, ein typischer und zugleich der wohlfeilste Sonderkarbidbildner, und zweitens verleiht es dem Eisen bei Gehalten über 13 % chemische Beständigkeit gegen Sauerstoff und oxydierende Agenzien. Aus den verschiedenen Kombinationen des Chroms mit Austenitbildnern und anderen Sonderkarbidbildnern ergibt sich die große Mannigfaltigkeit chromlegierter Stähle mit ihren technisch und physikalisch wichtigen Eigenschaften.

Das Chrom bildet mit dem Eisen im festen Zustand bei höheren Temperaturen eine ununterbrochene Reihe von Alpha-Mischkristallen, schnürt das

Gamma-Gebiet des Eisens bei einem Gehalt von etwa 14 % vollständig ab und bildet unterhalb etwa 950° mit Eisen eine intermetallische Verbindung FeCr, die mit Sigma-Phase bezeichnet wird und bei Raumtemperatur zwischen etwa 28 und 66 % Cr auftritt. Durch Kohlenstoff wird der Beständigkeitsbereich des Gamma-Eisens zu höheren Chromgehalten hin erweitert, und zwar durch 0,25 % C, etwa bis zu 23 % Cr und durch 0,40 % C bis zu 29 % Cr. Zwischen den Bereichen des Gamma- und des Alpha-Eisens liegt ein solcher, in dem beide Phasen nebeneinander beständig sind, der Bereich der ferritisch-perlitischen Stähle. Ferner vermindert Chrom das Lösungsvermögen des Gamma-Eisens für Kohlenstoff und verschiebt dadurch den Perlitpunkt zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten.

Im Zweistoffsystem Chrom-Kohlenstoff treten zwei Karbide auf, nämlich  $\text{Cr}_4\text{C}$  und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Beide besitzen ein gewisses Lösungsvermögen für Eisen. In den kohlenstoffhaltigen Chrom-Stählen tritt bis 3 % Cr ein chromhaltiger Zementit  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ , von 3 bis 10 % Cr das Sonderkarbid  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ , und bei Gehalten über 10 % Cr das Sonderkarbid  $(\text{Cr}, \text{Fe})_4\text{C}$  auf. Diese Chrom-Konzentrationen gelten für das thermodynamische Gleichgewicht bei Raumtemperatur. Die tatsächliche Phasenverteilung ist aber in hohem Maße abhängig vom zeitlichen Verlauf der Temperaturänderungen und den temperaturbedingten Diffusionsverhältnissen. Während die Auflösung und Ausscheidung des chromhaltigen Zementites wenig verzögert wird, sind die Sonderkarbide ausgesprochen schwer löslich.  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  geht mit nennenswerter Geschwindigkeit erst bei etwa 1100° in Lösung. Im Temperaturgebiet zwischen 650 und 800° tritt ferner ein Umsatz von  $(\text{Cr}, \text{Fe})_4\text{C}$ , das sich bei 450 bis 500° ausscheidet, in  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  ein, der eine Ausscheidung von Chrom in die Grundmasse zur Folge hat.

Die Kombination geringer Chrommengen mit eben solchen der Austenitbildner Nickel und Mangan in untereutektoiden Stählen führt dadurch, daß sich die die Umwandlungsgeschwindigkeit herabsetzende Wirkung des Chroms zu der die Umwandlungstemperatur erniedrigenden Wirkung der Austenitbildner gesellt, zu einer Reihe von Vergütungsstählen mit einer von den Wasserhärtern über die Ölhärter bis zu den Luft härtern für dicke Abmessungen ansteigenden Durchvergütung.

Außerdem erhöht Chrom die Anlaßbeständigkeit des Stahles bis zu 500°, die neben einem verzögerten Austenitfall und verzögerter Koagulation der Karbide, auch auf einem Ausscheidungseffekt zurückzuführen sein dürfte, der sich bei den übereutektoiden Stählen bemerkbar macht. Ein ledeburitischer Stahl mit rund 2 % C und 12 % Cr findet infolge seiner Härte und Verschleißfestigkeit vielfache Verwendung als Werkzeugstahl.

Die Kombination von Chrom mit anderen Karbidbildnern, wie Molybdän, Wolfram und Vanadin in eutektoiden, übereutektoiden und ledeburitischen Stählen führt zu einer Reihe hoch verschleißfester, schneidhaltiger und anlaßbeständiger Werkzeugstähle, für welche die verschiedenen Schnellstähle kennzeichnend sind.

Die korrosions- und hitzebeständigen Stähle gliedern sich in zwei Gruppen: die reinen Chromstähle und die Chrom-Nickelstähle. Chrom für sich allein macht den Stahl bei Gehalten ab 13 bis 18 %, entsprechend Kohlenstoffgehalten von 0 bis 0,5 % (Legierungsentzug durch Karbidbildung!), beständig gegen oxydierende Agenzien. Diese Passivierung des Eisens durch Chrom beruht nicht so sehr auf der Bildung eines korrosionsbeständigen Oberflächenfilmes aus Chromoxyd, als vielmehr in einer Passivierung der Eisenatome selbst durch das Chrom, die in einer Überführung des Eisens aus dem zweiwertigen, korrodierbaren in den dreiwertigen, korrosionsbeständigen Zustand besteht. Die Korrosionsbeständigkeit bleibt im martensitischen Zustand annähernd erhalten (rostfreie Schneidwerkzeuge), nimmt aber im perlitischen Zustand nicht unerheblich ab. Je nach Chrom- und Kohlenstoffgehalt unterscheidet man vollständig umwandelnde oder perlitische, nur teilweise umwandelnde oder ferritisch-martensitische und nicht umwandelnde oder rein-ferritische Chromstähle. Reine Chromstähle mit bis zu 30 % Cr finden Verwendung als hochsäure- und hitzebeständige Stähle.

Die Korrosionsbeständigkeit der Chromstähle wird durch Zulegieren von Nickel, das an und für sich bereits ziemlich edel ist, bedeutend erweitert und erhöht. Außerdem gelingt es dadurch, stabile austenitische korrosionsbeständige Stähle herzustellen, für die der bekannte Stahl 18Cr8Ni artkennzeichnend ist, der in vieler Hinsicht Edelmetalleigenschaften besitzt. Durch Zulegieren von Mangan gelingt es ebenfalls, mehr oder minder stabil-austenitische korrosionsbeständige Stähle herzustellen, wobei allerdings das Mangan ohne Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit ist, worauf unter Ferromangan bereits hingewiesen wurde. Zwecks Einsparung an Legierungsmetall erhöht man die Austenitbeständigkeit durch Zusätze von Stickstoff, der als nitriertes Ferrochrom oder Ferromangan in das Stahlbad gebracht wird. In vielen Fällen läßt sich, wenn auch nicht das gesamte, so doch ein Teil des Nickels durch Mangan oder Mangan und Stickstoff ersetzen.

Eine technisch wichtige Gruppe von Chrom-Nickel-Legierungen bilden die elektrischen Widerstands- und Heizleiterwerkstoffe.

Da es hier nicht möglich ist, näher auf die überaus große Anzahl der chromlegierten Stähle einzugehen, sei diesbezüglich auf das Fachschrifttum, besonders die im Literaturverzeichnis unter (18) bis (20) genannten Werke hingewiesen.

Von der Gesamterzeugung an Chromerz werden zurzeit etwa 48 % für die Herstellung von Ferrochrom, dessen weitaus größter Verbraucher die Stahlindustrie ist, verwendet, während der Rest auf die Herstellung feuerfester Baustoffe und die chemische Industrie entfällt.

Die Versorgung der Stahlindustrie der westlichen Welt mit Chrom ist zurzeit einigermaßen und insofern gewährleistet, als man, falls nötig, jederzeit auf die verhältnismäßig großen Vorräte an ärmeren Chromerzen zurückgreifen kann, wobei es der Stahlindustrie möglich sein dürfte, in vielen Fällen auch mit einem eisenreicheren Ferro-

chrom auszukommen. Zahlenunterlagen über den Weltverbrauch an Ferrochrom sind nicht vorhanden, weshalb man diesbezüglich auf grobe Schätzungen angewiesen ist.

Nach amerikanischen Angaben (21) betrug der Chromit-Import der USA im Jahre 1949 etwa 900.000 metr. t, wovon auf die UdSSR 37%, die Türkei 28 %, Neukaledonien 18 % und Jugoslawien 4 % entfielen. Die gleichzeitige amerikanische Chromerzförderung betrug nur 1 % des Importes. 48 % der importierten Erzmenge fielen auf die Erzeugung von Ferrochrom. Rechnet man mit einem mittleren Chromgehalt des Ferrochroms von 68 %, einem Ausbringen von 85 %, einem mittleren Chromoxyd Gehalt des Erzes von 46 %, so errechnet sich aus der importierten Erzmenge eine Rein-Chrom-Menge von rund 12.000 t. Legt man diese Menge auf die Rohstahlerzeugung der USA im Jahre 1950, d. i. 87,7 Millionen t um, so ergibt sich eine Menge Rein-Chrom je t Rohstahl von 1,37 kg. Hingegen betrug der Verbrauch der Stahlindustrie im deut-

schon Bundesgebiet im Jahre 1950 nur rund 8650 t Rein-Chrom bei einer Rohstahlproduktion von 11,8 Millionen t, entsprechend 0,73 kg Rein-Chrom je t Rohstahl. Der Unterschied dieser Verbrauchszahlen läßt sich dadurch erklären, daß der größte Teil des Ferrochromverbrauches der Eisenindustrie zu Lasten der Erzeugung von rostfreiem Chrom-Nickelstahl geht. Wegen des in Deutschland zurzeit herrschenden großen Mangels an Nickel mußte die Erzeugung dieses Stahles eingeschränkt werden, wodurch auch der Chromverbrauch zurückging, während Nordamerika als Nickel-Selbstversorger seinen infolge der Rüstung erhöhten Eigenbedarf an hochnickel-legiertem Chromstahl in erster Linie deckt.

Auf Grund dieser Zahlen dürfte der Weltbedarf der Stahlindustrie an reinem Chrom zurzeit zwischen 180.000 und 200.000 t pro Jahr liegen. Die verhältnismäßig günstige Versorgungslage erlaubt — im Rahmen der allgemein gebotenen Sparsamkeit mit Stahl — die uneingeschränkte Verwendung dieses wichtigen Legierungselementes.

## Literaturverzeichnis

## III.

- (1) Nach Journ. Metals 1950, Nr. 8.
- (2) Nach „Weltmontanstatistik“ des Reichsamtes für Bodenforschung und Minerals Yearbook des U. S. Bureau of Mines.
- (3) Durrer, R., „Metallurgie des Eisens“, 3. Aufl. 1943.
- (4) Reinfeld, H., Stahl und Eisen 68 (1948) S. 39.
- (5) Sonnenschein, A., Stahl und Eisen (1919) 39 S. 1051.
- (6) Sonnenschein, A., DRP. Nr. 310.552 v. 14. 4. 1917.
- (7) Rosenbaum, H., Vertraul. Ber. Verein Deutscher Eisenhüttenleute Nr. 60 1944.
- (8) Bansen, H., Stahl und Eisen 57 (1937) S. 1109/17.
- (9) Joseph, T. L., E. P. Barret u. G. E. Wood, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Iron Steel Div. 1930 S. 378.
- (10) Bading, W., Stahl und Eisen 66/67 (1947) S. 180/86.
- (11) Kootz, Th., und J. Willems, Stahl und Eisen 70 (1950) S. 360/69.
- (12) Oelsen, W., Stahl und Eisen 69 (1939) S. 81/87 und Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschung 21 (1939) S. 79/104.
- (13) Willems, J., und P. Ischebeck, Stahl und Eisen 69 (1949) S. 809/13.
- (14) Esme, A., Métallurgie et constr. méc. 82 (1950) Seite 611/20 und 673/83.
- (15) Werwach, H., Stahl und Eisen 68 (1948) S. 8/14.
- (16) Giessen, K., und W. Dautzenberger, Archiv Metallkunde 2 (1948) S. 49/53 und 515/20.
- (17) Errechnet nach Angaben in Stahl und Eisen 71 (1951) Seite 484.

## IV.

- (1) Durrer, R., „Metallurgie des Eisens“, 3. Aufl. 1943.
- (2) Wessel, F. W., und R. T. C. Rasmussen, Journ. Metals 188 (1950) Nr. 8, S. 984/88.
- (3) Iron Age 166 (1950) Nr. 15 v. 5. 10. 1950.
- (4) Matuschka, B., Stahl und Eisen 54 (1934) S. 854.
- (5) Greenwood, H. C., Journ. Chemical Soc. 93 (1908) S. 1483.
- (6) Krupp, Friedr., A.-G., Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffarmem Ferrochrom, DRP. 301.343 Kl. 186 Gr. 20. Stahl und Eisen 42 (1922) S. 1107.
- (7) Marenbach, H., Stahl und Eisen 65 (1945) S. 57/64.
- (8) Hellbrügge, H., Stahl und Eisen 69 (1949) S. 256/58.
- (9) Werwach, H., Stahl und Eisen 68 (1948) S. 8/14.
- (10) Vargöns, A. B., F. P. 602.298 (1925), C 1926 II 106.
- (11) Volkert, G., Stahl und Eisen 68 (1948) S. 268/71.
- (12) Neuhaus, H., Stahl und Eisen 49 (1929) S. 692/94.
- (13) Wever, F., Stahl und Eisen 49 (1929) S. 695.
- (14) Tama, G., Archiv Eisenhüttenwesen 4 (1930/31) S. 59.
- (15) Pölguter, F., Stahl und Eisen 51 (1931) S. 640/42.
- (16) DRP. 673.579 v. 24. 3. 1939.
- (17) Patentanmeldung 75.261 und DRP. 675.565.
- (18) Rapatz, F., „Die Edelmehle“, 4. Aufl. 1951.
- (19) Houdremont, E., „Handbuch der Sonderstahlkunde“, 2. Auflage 1943.
- (20) „Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen“, VDEh., Neudruck 1944 d. 2. Aufl. 1937.
- (21) Mineral Industry Surveys, Chromit Report 13, U. S. Bureau of Mines, 1949.

## Düsen zum Zerstäuben von Flüssigkeiten

Von R. Bruniak und F. Magyar, Technische Hochschule Wien

(Mittel zur Herstellung kleiner Tröpfchen; Fliehkraftzerstäuber; richtige Flüssigkeitsführung; Ausführungsbeispiele.)

(Method of atomizing liquids; centrifugal atomizer; flow control; comparative behaviour of different liquids; practical experiments.)

(Procédé à l'élaboration de petits gouttes; dispersateur de force centrifuge; conduite exacte du liquide; exemples.)

In verschiedenen Zweigen der Technik finden Düsen, die eine feine Zerstäubung bzw. Vernebelung von Flüssigkeiten bewirken, ausgedehnte Verwendung. So bei Ölfeuerungen, bei welchen für die vollkommene Verbrennung des Öles feinste Zerstäubung angestrebt wird, bei der Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft, wo man den wirksamen Stoff nur in feinsten Verteilung aufspritzen muß, oder in der Klimatechnik, wo zur Luftbefeuchtung Wasser in kleinen Mengen in die Luft eingebracht werden soll. Auch noch auf anderen Gebieten werden solche Düsen verlangt und es ist daher von Interesse, die Strömung und Zerstäubung näher zu untersuchen.

Um eine sehr feine Zerstäubung einer Flüssigkeit zu erhalten, ist es selbstverständlich notwendig, die Flüssigkeit in möglichst kleine Teilchen zu zerreißen. Ein naheliegender Weg, um dies zu erreichen, besteht darin, einen Flüssigkeitsfaden herzustellen, von welchem dann die einzelnen Teilchen abgespalten werden. Zu diesem Zweck kann man die Flüssigkeit durch feine Bohrungen (z. B. aus der Mündung einer Düse) ins Freie austreten lassen. Je nach der Größe des Druckes, unter dem die Flüssigkeit steht, wird sie mit einer Geschwindigkeit  $c = \sqrt{2g\Delta p/\gamma}$  ausströmen und einen Flüssigkeitsfaden bilden, der bei großer Geschwindigkeit so kleinen Querschnitt haben kann, daß es zum Zerreißen des Fadens und damit zu einer Teilchenbildung kommen muß. Um die Menge, die jedenfalls nur einem verhältnismäßig kleinen Querschnitt entspricht, zu vergrößern, muß man den Druck bedeutend erhöhen. Die Bohrung muß dabei so fein sein, daß es wirklich zu einem Zerreißen des Fadens kommen kann. Richtet man zwei oder drei Flüssigkeitsfäden gegeneinander, so wird es bei der Durchdringung derselben zu einer Abtrennung von Teilchen, das heißt zu einer Zerstäubung kommen.

Man kann aber die Teilchenbildung leichter erreichen, wenn man den Teilchen noch vor dem Zerreißen einen Drall erteilt. Läßt man z. B. die Flüssigkeit durch einen spiralförmig gewundenen feinen Kanal zur Mündung strömen, so wird sie außer der axialen auch eine Umfangsgeschwindigkeit besitzen. Letztere aber bedingt das Auftreten einer Fliehkraft an der Mündung und die Flüssigkeitsteilchen werden nicht nur in axialer, sondern auch in tangentialer Richtung wegfiegen. Damit ist aber eine leichtere und feinere Zerreißen des austretenden Flüssigkeitsfadens gegeben. Es ist nun auch leichter möglich, die Menge zu vergrößern, da sich die Teil-

chen infolge der Fliehkraft leichter losreißen und damit immer noch eine Zerstäubung gewährleistet ist. Die Erzeugung eines ordentlichen Dralls ist daher von ausschlaggebender Bedeutung. Man kann einen solchen Drall durch verschiedene Zuführung erreichen. Z. B. wird die Flüssigkeit in manchen Düsen durch vier feine Schlitze, die parallel zur Achse derart angeordnet sind, daß die austretende Flüssigkeit tangential auf einem kleinen Kreis geführt wird, zur Mündung gebracht (Abb. 1). Es

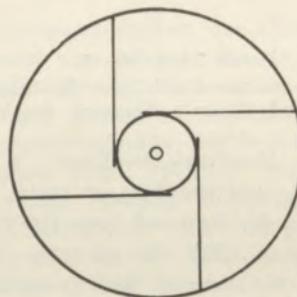


Abb. 1

ist ohneweiters klar, daß die Flüssigkeit mit Drall behaftet, bis zum Mündungsloch geführt werden muß, und je besser diese Führung ist, um so besser wird sich eine entsprechende Umfangsgeschwindigkeit ausbilden, die dann die erwünschte Fliehkraft ergibt.

Besitzt die Flüssigkeit die Umfangsgeschwindigkeit  $c_u$ , so kann man zwischen Fliehkraft und Druckänderung in der normalen Richtung die Beziehung

$$\frac{c_u^2}{r} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}$$

aufstellen. Ferner folgt aus der Energiegleichung  $d p + \rho c_u d c_u = 0$  unmittelbar

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\rho c_u \frac{\partial c_u}{\partial r}$$

und

$$\frac{c_u^2}{r} = -c_u \frac{\partial c_u}{\partial r}$$

Dies ergibt wieder

$$\frac{\partial r}{r} = -\frac{\partial c_u}{c_u}$$

und

$$c_u = \frac{\text{konst.}}{r}$$

Betrachtet man die Zuströmung zur Lochmitte mit der Radialkomponente der Geschwindigkeit  $c \cos \vartheta$ , wenn  $\vartheta$  der Winkel zwischen Radiusvektor und Tangente ist, so ist die Menge, die in Richtung des Radiusvektors strömt, gleich  $c \cos \vartheta r d\varphi$ . Diese Menge muß wegen der gleichmäßigen Zuströmung bei gleicher Höhe konstant sein. Nun ist aber  $c = c_u / \sin \vartheta$ , und da  $r c_u = \text{konst.}$ , so ist  $\text{ctg } \vartheta = \text{konst.}$  Dies ergibt eine logarithmische Spirale

$$r = C_2 e^{C_1 \varphi}$$

In diesem Falle würde die Flüssigkeit bis zur Mitte geführt. Da aber ein bestimmter Lochquerschnitt vorhanden ist, kann man eine Spirale von der Form

$$r = r_i + C_2 e^{C_1 \varphi}$$

ansetzen, d. h. die Stromlinien laufen asymptotisch an den Kreis mit dem Radius  $r_i$  heran. Damit sich eine bis zum Austritt geführte Strömung mit Drall ausbilden kann, muß die Flüssigkeit durch eine solche Spirale geführt werden. Stellt man z. B. eine Spirale in der Länge von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 2\pi$  aus einem Blechstreifen her und legt diesen zwischen zwei Platten, deren eine in der Mitte ein Loch besitzt, so kann man die Flüssigkeit zwischen Anfang und Ende des Streifens eintreten lassen und sie wird in der Bodenfläche B längs der Spirale bis zum Kreis mit dem Radius  $r_i$  strömen (Abb. 2). Beim

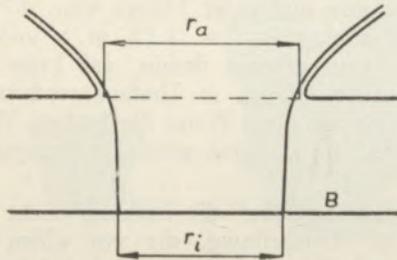


Abb. 2

Eintritt in die Spirale besitzt die Flüssigkeit die Umfangsgeschwindigkeit  $c_{ue}$  und damit einen Drall

$$r_e c_{ue} = D.$$

Da, von der Wandreibung abgesehen, kein Drehmoment bei der Strömung auftritt, bleibt die Drallkonstante  $D$  unverändert. Daher ist auch auf dem Kreis  $r_i$  wieder  $r_i c_{ui} = D$ , wenn  $c_{ui}$  die Umfangsgeschwindigkeit auf dem Kreis  $r_i$  bedeutet.

Die Geschwindigkeitskomponenten  $c_u$ ,  $c_r$  und  $c_z$  entsprechen der Umlaufströmung, der radialen Zu- und Ausströmung zur Mitte und der Ausströmung. Am innersten Kreis  $r_i$  ist die Zuströmgeschwindigkeit Null.

Denkt man sich zwischen den beiden Platten parallele Ebenen gelegt, so wird auf diesen die Flüssigkeit verschieden weit vordringen, aber keinesfalls bis zum Kreis  $r_i$ , wenn  $2r_i$  kleiner als der Austrittsdurchmesser ist. Nur am Boden B wird die

Strömung theoretisch bis zum Kreis  $r_i$  gelangen, wo das ganze Druckgefälle in Umfangsgeschwindigkeit umgesetzt ist. Es ist dann  $c_{ui} = \sqrt{2g\Delta p/\gamma}$  und mit der bekannten Drallkonstante  $D$  folgt  $r_i = D/c_{ui}$ . Damit ist der Radius des Kreises gegeben. Nach A. Gratzl (1) steht die freie Oberfläche als Druckniveaufläche senkrecht auf der Bodenfläche. Auf einer mittleren Ebene wird die Flüssigkeit wegen der Ausströmmöglichkeit nicht so weit vordringen, weil sich neben der Zuströmgeschwindigkeit die Ausströmgeschwindigkeit bemerkbar macht. Es entsteht eine Axialgeschwindigkeit  $c_z$ . Die Ausströmung erfolgt mit der maximalen Geschwindigkeit  $c_a = \sqrt{2g\Delta p/\gamma}$ , die gleich der zum Radius  $r_i$  gehörenden Umfangsgeschwindigkeit  $c_{ui}$  ist. Da  $c_{ra}$ , die radiale Komponente der Geschwindigkeit  $c_a$ , im Austrittsquerschnitt sehr klein ist, kann man sie vernachlässigen. Ist  $\varphi$  der Winkel zwischen  $c_a$  und  $c_{ua}$ , so hat man mit  $c_a^2 = c_{ra}^2 + c_{ua}^2 + c_{za}^2 = c_{ua}^2 + c_{za}^2 = c_{ui}^2$

$$\cos \varphi = \frac{c_{ua}}{c_a} \quad \text{und} \quad \sin \varphi = \frac{c_{za}}{c_a}.$$

$$\text{Da nun } r_i c_{ui} = r_a c_{ua}, \text{ so folgt } \cos \varphi = \frac{r_i}{r_a}.$$

Alle Flüssigkeitsteilchen, die sich auf dem Kreis  $r_a$  befinden, fliegen unter dem Winkel  $\varphi$  auf windschiefen Geraden nach außen. Der Winkel  $\varphi$  ist das Komplement des Öffnungswinkels der Asymptotenkegels des Strahles und ist unabhängig vom Druckgefälle.

Wie bereits erwähnt, wird nur eine große Fliehkraft die Flüssigkeit zum Zerreißen bringen, daher muß  $c_{ua}$  sehr groß werden. Letzteres ist aber nur möglich, wenn fast der gesamte Druck vor der Düse in  $c_{ua}$  umgewandelt wird. Es darf also in der Düse kein merklicher Druckverlust durch Reibung oder schlechte Führung eintreten. Düsen, die durch enge Schlitze, feine Kanäle, schlechte Führung, z. B. durch Eintritt in einen Kreiszyylinder die Flüssigkeit zum Austritt bringen, entsprechen diesen Bedingungen nicht.

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurden im Institut für Strömungslehre der Technischen Hochschule in Wien Düsen mit berechneten Spiralen entwickelt (2).

Die Menge, die in einer Minute ausströmt, ist abhängig von der Eintrittsbreite, von der Höhe der Spirale, vom Durchmesser des Austrittsloches und vom Druckgefälle. Es wurde eine bestimmte Spirale berechnet und bei vorgegebener Menge für einen Betriebsdruck von einem atü die Höhe der Spirale und der Durchmesser ermittelt. So ergab sich z. B. folgende Tabelle für die Type I:

| Menge<br>l/min bei 1 atü | Höhe der Spirale<br>mm | Loch-<br>durchmesser<br>mm |
|--------------------------|------------------------|----------------------------|
| 0,3                      | 1,2                    | 1,2                        |
| 0,4                      | 1,2                    | 1,5                        |
| 0,5                      | 1,5                    | 1,5                        |
| 0,6                      | 1,5                    | 2                          |
| 0,7                      | 2                      | 2                          |

Als besonderer Vorteil sei erwähnt, daß der Austrittsquerschnitt im allgemeinen nicht ganz erfüllt ist und infolgedessen verhältnismäßig groß sein kann.

Von großer Bedeutung ist natürlich die Güte der Zerstäubung. Liegt die Teilchengröße bereits unter  $100 \mu$ , so kann man schon von einer Vernebelung sprechen. Wie ohneweiters klar ist, spielt die Fliehkraft und mit dieser der Betriebsdruck eine Rolle. Allerdings kommen noch andere Faktoren in Frage. Um diese zahlenmäßig zu erfassen, benützt man am besten eine Beziehung, die in der Physik für die Entstehung von Tropfen bekannt ist.

Bei der Bildung eines Tropfens an einem Rohrende findet man die angenäherte Beziehung (3)

$$R^2 = K \frac{\sigma}{\rho g}$$

erfüllt, worin  $R$  den Tropfenradius,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $\rho$  die Dichte und  $g$  die Erdbeschleunigung bedeuten. Wenn hier die Schwerkraft mit der Beschleunigung  $g$  in die Formel eingeht, so kann man im vorliegenden Falle die Fliehkraft durch die Zentrifugalbeschleunigung  $b = \frac{c_u^2}{r}$  einführen.

Es ist also

$$b = \frac{c_u^2}{r} = \frac{r^2 c_u^2}{r^3} = \frac{D^2}{r^3},$$

worin  $D$  wieder die Drallkonstante bedeutet. Sieht man von dem Faktor  $K$  ab, so ergibt sich

$$R^2 \sim \frac{\sigma}{\rho b} = \frac{\sigma r^3}{\rho D^2} \quad \text{oder} \quad R \sim \frac{r}{D} \sqrt{\frac{r \sigma}{\rho}}$$

Bildet man  $R/r$ , so hat man eine dimensionslose Größe, nach der man die Güte der Zerstäubung beurteilen kann.

Es wurden vier Spiralen für die Mengen von 0,3 bis 20 l/min. bei 1 atü mit verschiedenem  $r_i$  und Lochdurchmesser  $d$  berechnet und die Drallkonstante  $D$  festgelegt. Für Wasser ist  $\rho = 1$  und  $\sigma = 72,5$  dyn/cm. Für  $r$  wird ein mittlerer Radius zwischen Lochradius und  $r_i$  genommen. Auf diese Weise erhält man folgende Tabelle:

| Type | Lochradius<br>mm | $R/r$               |
|------|------------------|---------------------|
| I    | bis 0,6          | $99 \cdot 10^{-4}$  |
|      | 1                | $128 \cdot 10^{-4}$ |
| II   | bis 1            | $96 \cdot 10^{-4}$  |
|      | 2                | $136 \cdot 10^{-4}$ |
| III  | bis 2            | $91 \cdot 10^{-4}$  |
|      | 3,5              | $116 \cdot 10^{-4}$ |
| IV   | bis 3            | $95 \cdot 10^{-4}$  |
|      | 6                | $120 \cdot 10^{-4}$ |

Die Bedeutung der Größe  $R/r$  liegt vor allem darin, daß man sich bei der Herstellung der Düse (Spirale und Austrittsloch) an gegebene Zahlen halten kann, für die eine gute Zerstäubung bereits gefunden wurde. Für Öl mit  $\sigma = 28$  dyn/cm und  $\rho = 0,9$  erhält man z. B. für einen Lochradius von

| Type | mm      | $R/r$                |
|------|---------|----------------------|
| I    | bis 0,6 | $65 \cdot 10^{-4}$   |
|      | 1       | $84 \cdot 10^{-4}$   |
| IV   | bis 3   | $62,3 \cdot 10^{-4}$ |
|      | 6       | $88,2 \cdot 10^{-4}$ |

d. h. also kleinere Werte als bei Wasser.

Von Interesse ist auch die Berechnung der mittleren Austrittsgeschwindigkeit  $c_{za}$  aus der Menge und dem Austrittsquerschnitt. So findet man bei einem Lochdurchmesser von  $d = 1,2$  mm und einer Menge von 0,3 l/min.

$$\frac{d^2 \pi}{4} \cdot c_{za} = \frac{0,3}{60} \cdot 10^{-3}; \quad c_{za} = 4,4 \text{ m/s.}$$

Nun gilt für die resultierende Geschwindigkeit  $c_a$ , mit der das Teilchen wegfiegt,

$$c_a^2 = c_{ra}^2 + c_{ua}^2 + c_{za}^2.$$

Vernachlässigt man wieder die im Austrittsquerschnitt nur kleine Komponente  $c_{ra}$ , so bleibt

$$c_a^2 = c_{ua}^2 + c_{za}^2.$$

Für  $c_a$  erhält man aus dem Druckgefälle bei 1 atü

$$c_a = \sqrt{2g \cdot 10} = 14 \text{ m/s.}$$

Mit  $c_{za} = 4,4$  m/s ergibt sich dann  $c_{ua} = 13,2$  m/s. Dieser Wert ist nur wenig verschieden von 14 m/s. Bei  $d = 2$  mm und einer Menge von 0,7 l/min. erhält man analog  $c_{za} = 3,71$  m/s und  $c_{ua} = 13,5$  m/s. Man erkennt daraus, daß beim Austritt fast der gesamte Druck in Umfangsgeschwindigkeit umgesetzt und auf diese Weise die höchste Fliehkraft erreicht wird, die für eine gute Zerstäubung erzielbar ist.

Allerdings ist hierbei die Reibung nicht berücksichtigt. Die Wandreibung, die vor allem in den engen Querschnitten auftritt, ist bei der Spirale nur im Eintrittsquerschnitt vorhanden, wobei an engen Querschnitten bei diesen Düsen nur bei der kleinsten Menge der Eintritt und das Austrittsloch zu beachten sind, wo eine Verstopfung auftreten könnte. Bei größeren Mengen sind überhaupt keine engen Querschnitte vorhanden, und doch ist die feine Zerstäubung gewährleistet. Gerade dieser Umstand ist für diese Form der Düsen wichtig und macht ihren Vorteil gegenüber anderen aus.

Man kann abschließend sagen, die gute Führung durch eine Spirale, wodurch eine entsprechende Fliehkraft und damit eine feine Zerstäubung gesichert ist, und das Fehlen von längeren engen Querschnitten, wenn solche überhaupt vorhanden sind, geben diesen Düsen eine gute Verwendungsmöglichkeit. Die beiden Bilder (Abb. 3 und 4) zeigen Aufnahmen, die von einer Düse der Type I und der Type IV gemacht wurden. Die Zerstäubung, die bereits bei einem Betriebsdruck von 5 atü als gut bis sehr gut zu bezeichnen ist, wird bei höheren Drücken noch besser. Type IV wurde erstmalig für das Vernebelungslöschverfahren der Wiener Feuerwehr entwickelt und ist



Abb. 3



Abb. 4

in dieser Hinsicht als Vorläuferin einer besonders konstruierten Düse anzusprechen. Abb. 5 zeigt zwei Düsen (Type I und IV) in Ansicht.

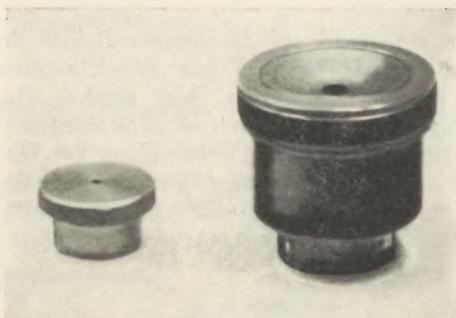


Abb. 5

Theoretische Überlegungen und praktische Versuche haben eine große Anpassungsfähigkeit dieser Düsen an die verlangten Bedingungen ergeben, so daß hiemit vielen Wünschen auf verschiedenen Gebieten entsprochen werden kann.

#### Zusammenfassung

Nach einer kurzen Besprechung der Mittel, die zum Zerreißen von Flüssigkeitsfäden und deren schließliche Auflösung in kleinste Tröpfchen gebräuchlich sind, wird die Fliehkraftzerstäubung ausführlicher behandelt. Dabei wird das Hauptaugenmerk der strömungstechnisch richtigen Flüssig-

keitsführung und dem dimensionslosen Kennwert, der eine Ähnlichkeitsbetrachtung zum Vergleich verschiedener Flüssigkeiten ermöglicht, zugewendet.

#### Summary

After briefly discussing the means by which the thread of the liquid is torn and finally dissolved into particles of extreme fineness, centrifugal atomizing is dealt with in detail. In this connection primary attention is given to proper flow control and to the index that makes possible a comparison of the behaviour of different liquids.

#### Résumé

Après une discussion succincte concernant les agents utilisés à rompre des fils de goutte et à les dissoudre en gouttelettes, l'auteur précise la dispersion de force centrifuge. Il s'occupe principalement de la conduite exacte de fluide et l'index sans dimension permettant à comparer de différents fluides analogues.

#### Literaturverzeichnis

- (1) A. Gratzl, Die Wirbelstrahl-turbine, Zeitschrift des Österr. Ing.- und Arch.-Vereines, 1926, Heft 43/44.
- (2) Patent Nr. 168.980 vom Österr. Patentamt an Herrn Prof. Breinl und Prof. Magyar am 9. Juni 1951 erteilt. Die Erzeugung wurde von der Firma MAW (vorm. Strager), Wien, XIV., aufgenommen.
- (3) Nach Bergmann-Schäfer, Experimentalphysik, Berlin, Walter de Gruyter & Co., 1943.

## Gedanken, betreffend die Herstellung von Heizgas für hüttenmännische Zwecke

Von J. Oberfeuchtnr, Kapfenberg

(Notwendigkeit der Vergasung von minderen Brennstoffen, Vorteil der Gasfeuerung gegenüber der Kohlefeuerung; Anschluß von Kleinbetrieben und Haushalten an Ferngasanlagen, richtiger Wertvergleich von Brennstoffen unter Berücksichtigung der Abgastemperatur; Neubau von wirtschaftlichen Zentralvergasungsanlagen und die betrieblichen Anforderungen an sie.)

(Necessity for the gasification of inferior fuel; advantage of gas-firing in opposite to coal-firing; connection of small plants and households with long - distance gas lines; correct valuation of fuels, regarding to the waste-gas temperature; establishing of economical central gasification plants and their operating demands.)

(Nécessité de la gazéification des combustibles inférieurs, l'avantage du chauffage au gaz en rapport à celui du chauffage au charbon; le raccordement des ménages et de petites exploitations aux installations au gaz de distribution à grande distance, comparaison des combustibles en tenant compte des températures de gaz brûlés; construction pour des installations de gazéification de rendement économique et la demande de service.)

An Hand der Abb. 1 erörterte Herr Professor Dr. Ing. L. Musil, Graz (1) auf der 3. Arbeitstagung des energiewirtschaftlichen Institutes der Universität Köln, die Energiesituation Österreichs. Fast gleichzeitig erschien in den österreichischen Zeitungen eine Notiz, welche auf Absatzschwierigkeiten bei den Bergbauen Pöfingbrunn und Zangtal hinwies.

Berichtet wird im ersten Falle über devisenverzehrenden Kohleimport, im anderen Falle über Produktionseinschränkung beim heimischen Bergbau. Dieses Mißverhältnis kann verkleinert werden wenn es gelingt, die heimischen Brennstoffe in der österreichischen Wirtschaft laufend unterzubringen. Die Voraussetzungen zur besseren Ausnutzung der heimischen Energiequellen zu schaffen ist im Interesse der österreichischen Volkswirtschaft dringend notwendig, insbesondere ist der Umwandlungsmöglichkeit der minderwertigen Brennstoffe in Edelenergie volle Aufmerksamkeit zu schenken.

Nur einzelne Betriebe haben Anschluß an den Fortschritt der Vergasungstechnik gefunden. Es wird empfohlen, nur Anlagen zur bestmöglichen Ausnutzung der heimischen Brennstoffe zu errichten, gegebenenfalls veraltete Einrichtungen zu verbessern bzw. zu modernisieren. Die Industrie braucht wirtschaftlich arbeitende Gasanlagen, damit sie in die Lage versetzt wird, billig zu produzieren. Ein Zuwarten bis einmal ein Ferngasnetz gebaut wird, halte ich für vollkommen verfehlt. Die Wartejahre sind Verlustjahre.

Wenn einleitend auf die Notwendigkeit der Verwendung von billiger Kohle für Gaserzeugungszwecke hingewiesen wurde, dann geschah dies, weil die billigen und billigsten Braunkohlensorten bis heute von einer direkten Verwendung zur Erzeugung von Heizgas ausgeschlossen waren. Um die Vergasung vorbezeichneter Brennstoffe zu ermöglichen, sind die Vergasungsanlagen so zu bauen, daß

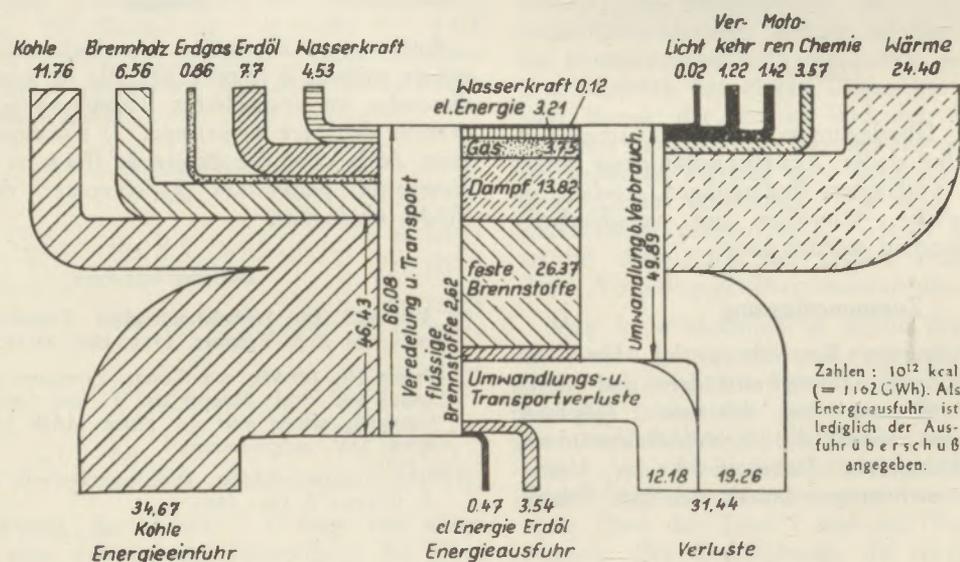


Abb. 1  
Österreichische Energiebilanz 1948  
nach Prof. Dr. Ing. L. Musil, Graz

möglichst jede Kohle, gleich in welcher Form sie angeliefert wird und gleichgültig von welchem Schacht sie stammt, wirtschaftlich verarbeitet werden kann. Es ist Aufgabe der Vergasungstechniker mit dieser Forderung fertig zu werden.

Wenn man bedenkt, in welchem weitem Bereich der Gaskohlepreis von in- und ausländischer Kohle und damit der Gaspreis schwankt (siehe Abb. 2), erkennt man die wirtschaftliche Notwendigkeit, unsere Grundindustrien möglichst mit Universal-Vergasungseinrichtungen zu versehen. Ob von der Schwerindustrie starkes oder schwaches Gas hergestellt werden soll, wird im allgemeinen vom Herstellpreis abhängig sein, eventuell kann auch die Verpflichtung eines Industriebetriebes gegenüber der Öffentlichkeit einen Einfluß auf die zu wählende Qualität ausüben. Es scheint an dieser Stelle auch geboten, darauf hinzuweisen, daß es sich im Interesse des Staates als zweckmäßig erweisen kann, günstig gelegene Wohnbezirke bzw. Städte an industrielle Gaserzeugungstätten anzuschließen, um auf diese Weise wertvolle Kohlesubstanz zu sparen. Bei richtiger Durchbildung des Erzeugungsverfahrens kann selbst auch Schwachgas dem Kleinverbraucher in hygienischer Form zur Verfügung gestellt werden.

Strecken fernzuleiten ist. In Österreich wurde das Ferngasproblem in den letzten Jahren gelegentlich erörtert, ohne daß es meines Wissens gelungen ist, einen Nachweis für die wirtschaftliche Überlegenheit der Ferngasenergie gegenüber der Eigengasenergie (Schwachgas) zu erbringen. Sicher könnte Ferngas in Kleinbetrieben und häuslichen Feuerungsstätten unbeschwerter Eingang finden, weil sich, wie aus der Zahlentafel I hervorgeht, der feuerungstechnische Wirkungsgrad der Gasfeuerung gegenüber jenem der Kohlefeuerung, insbesondere beim Kochen, wesentlich überlegen zeigt und zumal die Gaskalorie preislich dreimal so hoch liegen kann wie die Kohlekalorie.

In der Industrie dagegen liegen die Verhältnisse anders, weil der Wirkungsgrad für industrielle Öfen und Feuerungsstätten ein wesentlich besserer ist; er kann z. B. bei Industrieofenanlagen bis zu 70 % betragen.

Die Schwerindustrie kann m. E. an der Errichtung eines Ferngasbetriebes nur dann interessiert sein, wenn der Ferngaswärmepreis, zusammen mit dem feuerungstechnischen Wirkungsgrad betrachtet, nicht höher ist als der Eigengaspreis, was nach den

Zahlentafel I: Ausnutzung des Kohleheizwertes im Haushalt (2)

| Energieform                                       | Kochen |      |       | Warmwasserbereitung |      |       | Raumheizung |      |       |
|---|--------|------|-------|---------------------|------|-------|-------------|------|-------|
|   | Kohle  | Gas  | Strom | Kohle               | Gas  | Strom | Kohle       | Gas  | Strom |
| Gerätewirkungsgrad %                              | 15     | 60   | 80    | 40                  | 85   | 95    | 60          | 85   | 100   |
| Umwandlungswirkungsgrad Kohle in Gas bzw. Strom % | —      | 75   | 22,5  | —                   | 75   | 22,5  | —           | 75   | 22,5  |
| Energieausnutzungsgrad %                          | 15     | 45   | 18    | 40                  | 64   | 21,5  | 60          | 64   | 22,5  |
| Verhältnis des Kohleaufwandes                     |        |      |       |                     |      |       |             |      |       |
| (Kohle = 1)                                       | 1      | 0,33 | 0,83  | 1                   | 0,63 | 1,86  | 1           | 0,94 | 2,65  |
| (Gas = 1)   | 3      | 1    | 2,5   | 1,6                 | 1    | 3     | 1,06        | 1    | 2,85  |

Als Vergasungsverfahren sind hier nur jene von Interesse, welche die wirtschaftliche Ausnutzung der heimischen Braunkohle zum Ziele haben und jene Einrichtungen, welche infolge hoher Leistung hervorstechen, wie z. B. die Schwelgeneratoren, die Abstichgeneratoren, die Lurgi-Druckvergaser, die Winklergeneratoren und die Staubgeneratoren nach Koppers-Totzek. In neuerer Zeit befaßt sich ein österreichisches Unternehmen mit der Schaffung von Einrichtungen zur Vergasung von Heizöl, worauf der Vollständigkeit halber hingewiesen sei. Eine derartige Vergasungsanlage ist nach einer Mitteilung des Unternehmens in Niederösterreich im Bau.

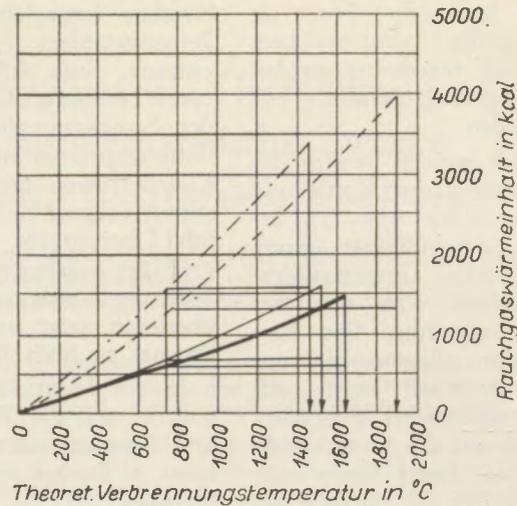
Die unbedingte Notwendigkeit, Starkgas herzustellen, liegt dann vor, wenn dieses auf weite

derzeitigen technischen Gegebenheiten unmöglich sein dürfte, es sei denn, die nichtindustriellen Interessenten, welche heute mit unwirtschaftlichen Feuerstätten ausgerüstet sind und von der Einführung des Ferngases besondere Vorteile haben, tragen die Mehrkosten.

Ob die im Bereich der Rohrtrassen liegende Wohn-dichte für einen wirtschaftlichen Betrieb ausreicht, soll hier weder geprüft noch untersucht werden.

Es soll auch nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, daß eine Kohleveredelung, z. B. durch Trocknung, in erster Linie für die Haushalte und Kleinbetriebe Vorteile bringt.

Die Schwerindustrie wird jedoch, wenn sie grubennahe liegt, mit vorgetrockneter Kohle meist höhere



|           |                         |  |  |
|-----------|-------------------------|--|--|
| —         | Generatortrockengas     | $H_u = 1474 \text{ kcal/Nm}^3 \text{tr.}$  | $\lambda = 1,2, V_r = 2,29 \text{ Nm}^3$ |
| - - -     | Generatorrohgas m. Teer | $i = 1574 \text{ " 1 Nm}^3 \text{tr.} + 10 \text{ gr Teer} + 222 \text{ gr Wasser.}$ | $\lambda = 1,2, V_r = 2,68 \text{ Nm}^3$ |
| · · ·     | Starkgas trocken        | $H_u = 3980 \text{ " 1 Nm}^3 \text{tr.}$   | $\lambda = 1,1, V_r = 5,06 \text{ Nm}^3$ |
| - · - · - | Braunkohle              | $H_u = 3468 \text{ Kcal/kg.}$  | $\lambda = 1,6, V_r = 5,62 \text{ Nm}^3$ |

Abb. 3

Wärmegefälle und Verbrennungstemperaturen einiger Brennstoffe

Gaserzeugungskosten in Kauf nehmen müssen. Aus vorstehender Feststellung ergibt sich, daß nur Vergasungsverfahren angewendet werden, welche es erlauben, die Kohletrocknung mit Hilfe der fühlbaren Wärme des erzeugten Gases, möglichst in einem Zuge mit der Vergasung, vorzunehmen, wodurch auch ein mehrmaliges Bewegen der Kohlenmasse unterbleiben kann. In diesem Zusammenhang ist es angebracht zu bemerken, daß stets versucht werden soll, alle im Vergasungsbetrieb anfallenden Wärmemengen, gleichgültig, ob fühlbar oder chemisch gebunden (fühlbare Gaswärme, anfallende, hochkohlestoffhaltige Aschen), innerhalb des Vergasungsprozesses unterzubringen.

Das Vergasungsgas soll den Verbrauchern stets als Reingas zugeführt werden. Wohl ergeben sich bei

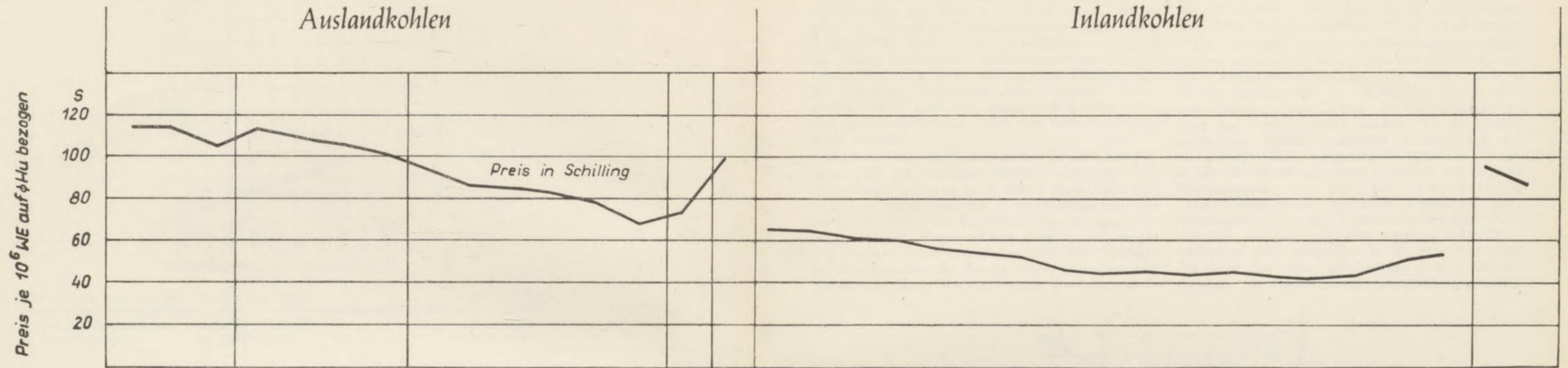
Verwendung von z. B. Generatorrohgas, infolge der karburierenden Wirkung der Flamme, energiewirtschaftliche Vorteile. Die Karburierung der Flamme kann aber auch mit Hilfe einer Zusatzheizeinrichtung vorgenommen werden. Rohgas ist also aus Gründen der Karburierung nicht unbedingt erforderlich. Vergleicht man dazu die nachstehende Tafel 2, z. B. Generatorrein- mit Generatorrohgas so erkennt man, daß das nutzbare Wärmegefälle beim Reingas ebenso groß ist wie beim heizwertstärkeren Rohgas.

Wenn es sich daher darum handelt, eine Entscheidung betreffend die Verwendung eines Brenngases zu treffen, dann ist, wie eingangs schon erwähnt, stets der Herstellpreis eines Gases zusammen mit dem Verbrennungsverhalten (feuerungstechnischer Wirkungsgrad) zu prüfen.

Tafel 2: Falscher und richtiger Wertvergleich von Brennstoffen, bezogen auf eine Abgastemperatur von 700° C

|                       |                      | Generator-Trockengas<br>$H_u = 1474$ | Generator-Rohgas<br>$i = 1574$ | Trockengas Starkgas<br>$H_u = 3980$ | Roh- *)<br>Braunkohle<br>$H_u = 3470$ |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Falsch:</b>        |                      |                                      |                                |                                     |                                       |
| Unterer Heizwert      | kcal/Nm <sup>3</sup> | 1474                                 | 1674                           | 3980                                | 3470                                  |
| Heizwertverhältnis    | —                    | 1                                    | zu 1,068                       | zu 2,70                             | zu 2,35                               |
| <b>Richtig:</b>       |                      |                                      |                                |                                     |                                       |
| Nutzbare Wärmegefälle | kcal/Nm <sup>3</sup> | 1474<br>— 575<br>899                 | 1574<br>— 680<br>894           | 3980<br>— 1300<br>2680              | 3470<br>— 1580<br>1890                |
| Wertverhältnis        |                      | 1                                    | zu 1                           | zu 2,98                             | zu 2,10                               |

\*) Kohle wird vergleichsweise angeführt.



| Kohlensorten                             | CSR Kohlen (Braunkohlen) |        |          |          |         |          |          |         |          |           |             |           |            |             | Polnische Steinkohle | Steirische Kohlen              |             |             |        |                         |                |            |            |           |           |               |         |           |         |         |           |           |           |                   |                |
|--|--------------------------|--------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|-----------|-------------|-----------|------------|-------------|----------------------|--------------------------------|-------------|-------------|--------|-------------------------|----------------|------------|------------|-----------|-----------|---------------|---------|-----------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-------------------|----------------|
|  | Klasse 1                 |        |          | Klasse 2 |         |          |          |         | Klasse 3 |           |             |           |            |             |                      | Brikett Union<br>(westdeutsch) | Pöfingbrunn | Pöfingbrunn | Wieser | Karischacht,<br>trocken | Piberstein     | Piberstein | Piberstein | Fohnsdorf | Fohnsdorf | Marienschacht | Zangtal | Fohnsdorf | Zangtal | Zangtal | Göriacher | Göriacher | Göriacher | Länzer Hüttenkoks | Grazer Gaskoks |
|  | Kohinoor                 | Pluto  | Gottwald | Masaryk  | Zentrum | Kolumbus | Partyzan | Nejedly | Onic     | Verbensky | Maxim-Gorki | Marianova | Julius III | Föfingbrunn |                      |                                |             |             |        |                         |                |            |            |           |           |               |         |           |         |         |           |           |           |                   |                |
| Körnung                                  | N                        | N      | N        | N        | N       | N        | N        | N       | N        | N         | N           | N         | N          | —           | N                    | FK                             | N           | N-Wfl.      | Wfl.   | Wfl.                    | N <sub>1</sub> | FK         | N          | FK        | Kl. Fd    | FK            | Gr.     | N-Erbs    | Kl. Fd  | FK      | N         | Wfl.      | —         | —                 |                |
| Ø Hu                                     | 4770                     | 4820   | 5250     | 4260     | 4456    | 4600     | 4800     | 3560    | 3870     | 3945      | 4060        | 4290      | 4850       | 4680        | 6690                 | 2480                           | 3560        | 5090        | 4725   | 3875                    | 3870           | ca. 3200   | 5470       | 4690      | 2905      | 3070          | 5055    | 3420      | 3200    | 2650    | 3400      | 3400      | 6955      | 7330              |                |
| Hu min.                                  | 4503                     | 4766   | —        | 4253     | —       | 4503     | 4595     | —       | —        | 3916      | —           | —         | 4610       | 4575        | 6376                 | 2414                           | 3517        | 4397        | 4631   | 3597                    | 3521           | —          | —          | —         | —         | —             | 5053    | 3255      | —       | 2465    | 3293      | 3250      | —         | —                 |                |
| Hu max.                                  | 5048                     | 4922   | —        | 4348     | —       | 4605     | 4987     | —       | —        | 3974      | —           | —         | 4911       | 4811        | 7200                 | 2549                           | 3602        | 5722        | 4772   | 4145                    | 4145           | —          | —          | —         | —         | —             | 5056    | 3579      | —       | 2799    | 3464      | 3563      | —         | —                 |                |
| Kohlenanalysen                           | H <sub>2</sub> O         | min.   | 18,48    | 21,90    | 16,92   | 23,90    | 11,64    | 20,69   | 24,82    | 26,54     | 29,36       | 18,58     | 27,58      | 30,02       | 22,60                | 13,18                          | 4,39        | 11,24       | 12,24  | 14,56                   | 26,20          | —          | —          | —         | —         | —             | 9,48    | 36,24     | —       | 28,12   | 25,83     | 23,46     | 9,50      | 3,04              |                |
|  |                          | max.   | 22,92    | 24,60    | —       | 28,66    | 30,26    | 29,66   | 26,34    | 27,39     | —           | —         | 27,40      | —           | —                    | 24,44                          | 20,26       | 7,42        | 15,84  | 18,13                   | 31,85          | 30,46      | —          | —         | —         | —             | —       | 7,36      | 37,81   | —       | 32,62     | 33,90     | 36,50     | —                 | —              |
|  | Asche                    | min.   | 6,22     | 3,48     | 5,70    | 7,06     | 3,90     | 2,20    | 2,54     | 10,58     | 6,86        | 13,17     | 11,10      | 5,62        | 6,46                 | 2,98                           | 2,62        | 26,71       | 7,76   | 5,13                    | 5,32           | 7,94       | —          | —         | —         | —             | 17,20   | 8,56      | —       | 18,84   | 11,54     | 9,80      | —         | —                 |                |
|  |                          | max.   | 9,88     | 8,11     | —       | 11,96    | 8,47     | 5,18    | 7,42     | 18,67     | —           | 16,26     | —          | —           | 8,95                 | 7,55                           | 9,17        | 32,18       | 28,60  | 28,04                   | 10,56          | 18,14      | 11,03      | —         | —         | —             | —       | 20,36     | 9,86    | —       | 28,86     | 20,26     | 19,14     | —                 | —              |
| flüch. Best.                             | min.                     | 26,70  | 34,87    | 37,26    | 33,08   | 36,08    | 34,06    | 33,50   | 28,91    | 33,22     | 33,18       | 12,18     | 33,92      | 36,36       | 38,13                | 29,48                          | 29,79       | 27,36       | 37,84  | 25,20                   | 34,04          | —          | —          | —         | —         | —             | 35,18   | 30,02     | —       | 14,74   | 24,20     | 21,47     | —         | —                 |                |
|  | max.                     | 38,40  | 36,86    | —        | 38,30   | 41,00    | 39,98    | 38,04   | 33,00    | —         | 33,19       | —         | —          | 38,42       | 45,12                | 31,80                          | 35,15       | 43,14       | 45,95  | 43,32                   | 36,52          | —          | —          | —         | —         | —             | 29,59   | 27,39     | —       | 31,75   | 32,26     | 37,42     | —         | —                 |                |
| S (Bombe)                                | min.                     | 0,69   | 0,70     | 2,98     | 0,85    | 0,67     | 0,56     | 0,47    | 1,59     | 0,60      | 1,05        | 0,90      | 0,75       | 0,68        | 0,36                 | 0,45                           | —           | 0,67        | 0,19   | 0,18                    | 0,32           | —          | —          | —         | —         | —             | 2,68    | 1,55      | —       | 2,04    | 2,34      | 2,86      | 0,41      | 0,10              |                |
|  | max.                     | 0,95   | 0,73     | —        | 1,01    | 0,76     | 0,94     | 0,64    | 2,46     | —         | 1,13        | —         | —          | 0,72        | 0,62                 | 0,77                           | —           | 1,95        | 2,69   | 0,79                    | 0,70           | 0,40       | —          | —         | —         | —             | 2,10    | 1,66      | —       | 3,17    | 3,87      | 3,97      | —         | —                 |                |
| Preis in Schilling je t                  | 552,25                   |        |          | 487,80   |         |          |          |         | 337,45   |           |             |           |            |             | 355,65               | 678,15                         | 166,10      | 217,10      | 333,40 | 284,50                  | 220,17         | 212,17     | 153,17     | 288,25    | 213,25    | 134,50        | 139,50  | 233,25    | 148,50  | 134,50  | 120,50    | 170,50    | 185,50    | 678,90            | 648,90         |
| Preis in Schilling je 10 <sup>6</sup> WE | 115,78                   | 114,57 | 105,19   | 114,50   | 109,47  | 106,04   | 101,63   | 94,79   | 87,20    | 85,53     | 83,12       | 78,65     | 69,58      | 75,99       | 101,36               | 66,97                          | 61,00       | 65,50       | 60,31  | 56,82                   | 54,82          | 47,87      | 52,69      | 45,47     | 46,30     | 45,43         | 46,14   | 43,42     | 42,07   | 45,47   | 50,15     | 54,55     | 97,61     | 88,52             |                |

N = Nuß, Fk = Förderkohle, Wfl = Würfel, Gr = Gries, Kl. Fd = Kleinförderkohle

Wie sich aus der Zahlentafel 2, welche unter Zuhilfenahme der Abb. 3 errechnet wurde, ergibt, gibt der Brennstoff-Heizwertvergleich allein kein richtiges Bild, wenn der wirtschaftlichste Brennstoff für einen bestimmten Verwendungszweck zu ermitteln ist. Erst wenn das nutzbare Wärmegefälle der einzelnen Brennstoffe zum Vergleich herangezogen wird, kann eine brauchbare Aussage über den feuerungstechnischen Wert von Brennstoffen gemacht werden.

Betrachtet man die Ergebnisse in der Zahlentafel 2, dann fällt auf, daß das Starkgas gegenüber dem Generatorgas um etwa 10 % besser abschneidet. Aus Abb. 4 ist entnehmbar, daß, je heizwertärmer ein Gas ist und je höher die Abgastemperatur ist, das feuerungstechnische Wertverhältnis zwischen Schwachgas und Starkgas immer ungünstiger wird. Beim Starkgas ist, wie man sieht, das Wertverhältnis gegenüber dem Heizwertverhältnis besser geworden, beim Generator-

Schwachgasen zurück. Wirtschaftlichkeitsvergleiche, wie sie in zwei Zeitschriften (4) gemacht wurden, sind daher m. E. als nicht allgemein gültig anzusehen.

Die Forderung, Abgase von Wärmeanlagen weitestgehend auszunutzen, zwingt uns, von den Feuerungs- und Ofenbauern zu verlangen, die Feuerungsanlagen so zu bauen, daß die abgehenden heißen Verbrennungsgase zum Zwecke der Wärmerückgewinnung tief heruntergekühlt werden. Wie die zurückgewonnene Wärme ausgenutzt werden soll beziehungsweise kann, hängt von der Art der Feuerungsanlage ab. Es ist nicht immer möglich die fühlbare Rauchgaswärme zur Gas- bzw. Luftvorwärmung heranzuziehen, weil die dabei entstehende hohe Flammentemperatur aus verfahrenstechnischen Gründen nicht erwünscht oder aber wegen zu hoher Ofenbaukosten nicht anwendbar ist. Es wäre zwar selbst bei hoher Gas- bzw. Luftvorwärmung ohne weiteres möglich, die Flammentemperatur durch stufenweise

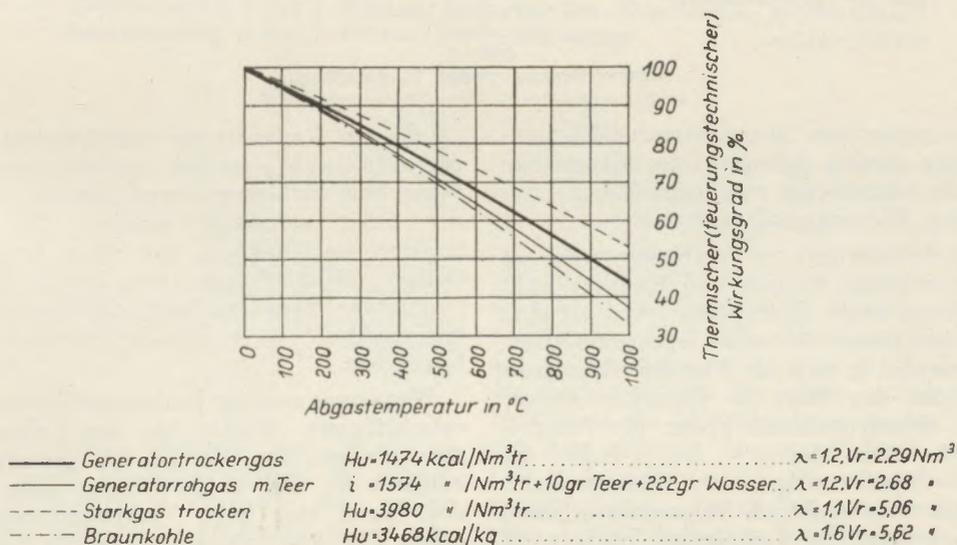


Abb. 4  
Thermischer Wirkungsgrad einiger Gasbrennstoffe in Abhängigkeit von der Abgastemperatur

gas liegen die Verhältnisse gleich. Bei der Braunkohle indessen hat das Verhältnis von 2.35 auf 2.10 abgenommen. Bei Einrechnung eines Vergasungswirkungsgrades von etwa 89% würde erst wirtschaftliche Gleichheit zwischen Generatorgasverbrennung bzw. Braunkohlenverbrennung erzielt werden. Bedenkt man aber, daß die Feuerführung mit Gasbrennstoffen ungleich besser gestaltet werden kann als mit Kohlenbrennstoffen, dann resultiert daraus die Feststellung, daß vergasungswürdige Braunkohle aus wirtschaftlichen Gründen nicht direkt verfeuert werden soll. Auf alle Fälle ist es notwendig, feuerungstechnische Projekte in vorbesprochenem Sinne recht kritisch zu behandeln.

In der Eisenhütten- und Stahlwerkstechnik soll es, wenn man von Ausnahmen absieht (z. B. Konverterbetrieb (3)), heute keine Feuerungsanlagen mehr geben, bei welchen Abgastemperaturen von über 400° C vorkommen. Aus diesem Grunde tritt der Einfluß des Wirkungsgrad-Vorteiles bestimmter Brenngase, z. B. der Oxydgase, gegenüber den

Brennluftzugabe auf ein tragbares Maß zu drosseln; auch kann die Brennerkonstruktion so gewählt werden, daß eine langsame Mischung von Luft und Gas erfolgt. Beide Möglichkeiten bringen aber eine Besonderheit in den Ofenbetrieb; zuweilen kann eine Verteuerung der Öfen durch derartige Sonderkonstruktionen eintreten. Um die vorerwähnten Erschwernisse zu umgehen, wird man heute, besonders bei größeren Ofenanlagen, die Ausnutzung der Abgase mit Hilfe von Heißluftturbinen (5) durchführen. Ein Teil der von der Turbine abgehenden Heißluft wird als Verbrennungsluft dem Ofen zugeführt, der restliche Teil kann zur Gasvorwärmung, zu Heizungszwecken oder als Vergasungsluft benützt werden. Die Anwendung der Heißluftturbine entbindet von der Notwendigkeit, heiße Abgase zum Zwecke der Wärmeausnutzung zur Dampferzeugung heranzuziehen. Abb. 5 zeigt einen Vorschlag zur Ausnutzung der Abgase zweier großer Blockwärmöfen in einem Edelstahlwerk; größere Schmiedeöfen wird man z. B. mit einem Vorwärnteil ausrüsten.

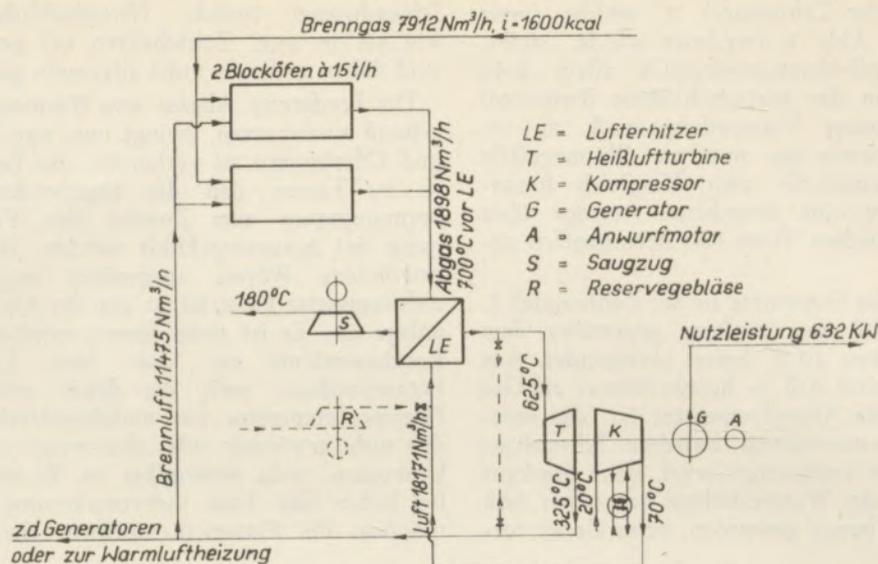


Abb. 5  
Abgasverwertung zweier Blockstoßöfen

Wenn Feuerungsanlagen energiewirtschaftlich einwandfrei gebaut werden, gelingt es in den meisten Fällen, auch die Schwachgase mit einem hohen feuerungstechnischen Wirkungsgrad zu nutzen.

Dort, wo Kokereifergas zur Verfügung steht ist ein Vergleich zwischen Ferngas und Eigengas nicht immer einfach und exakt durchführbar, weil auf dem Ferngaspreis nicht immer die vollen Erzeugungskosten liegen. Diese werden je nach der Wirtschaftslage mehr oder weniger auf den Koks als Hauptkostenträger abgewälzt. In Westdeutschland kostet die Ferngaskalorie derzeit etwa das 1,5- bis 2-fache der Kohlekalorie. Wird Starkgas als Hauptprodukt, z. B. nach dem Sauerstoffdruck-Vergasungsverfahren hergestellt, dann liegen die Verhältnisse, bezogen auf die derzeitigen Möglichkeiten der Sauerstoffherstellung, bestimmt nicht günstiger. In diesem Falle ist das anfallende Gas Hauptkostenträger, es ist daher dem Eigen(schwach)gas, wenn dieses in gut geführten Anlagen hergestellt wird und die Verbraucher grubennahe liegen, wahrscheinlich unterlegen.

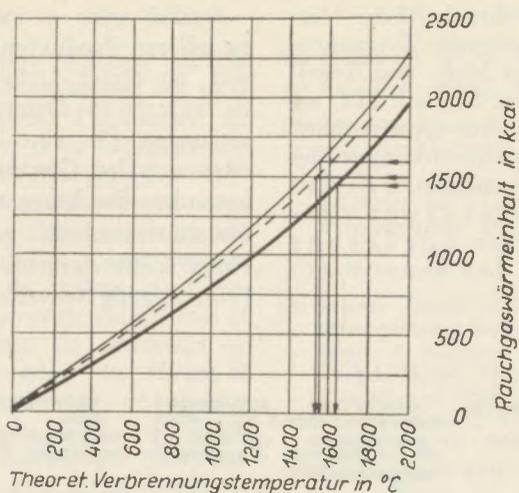
Selbstverständlich hängt der Wert eines Heizgases nicht allein von den vorerwähnten Komponenten, Preis und Wertverhältnis, ab, sondern auch von seiner Gleichmäßigkeit, weil die Einstellung einer Feuerung, falls sie von Hand oder mit Hilfe von Gemischreglern ohne Korrekturregelung erfolgt, der Heizwertschwankung nicht folgen kann und dadurch die Verbrennung in Industrieöfen unwirtschaftlich wird. Je größer daher eine Gaserzeugungsanlage und je gleichmäßiger die Belastung dieser ist, desto wirtschaftlicher werden die angeschlossenen Feuerungen zu betreiben sein. Es ist daher wichtig, daß wenn die Gasverbraucher nicht zu weit auseinanderliegen, diese an nur eine Gaserzeugungsanlage gebunden werden. Nicht nur die Betriebsabteilungen eines Werkes, sondern ganze Werksgruppen sind zweckmäßig an eine Zentralgasanlage zu schalten.

Auch für die Siemens-Martinstahlwerke ist der Bau von Zentralgasanlagen nicht etwa nachteilig,

da die zur Karburierung erforderlichen Teermengen dem Ofen auch gesondert zugeführt werden können. Wenn Stahlwerksgeneratoren nicht in nächster Nähe der Öfen aufgestellt werden, fällt die Pechfraktion im Gaskanal aus. Wer kennt nicht die lästigen Stillstandszeiten zum Zwecke der Gaskanalreinigungen. Besonders beim zähflüssigen Steinkohlenteer macht sich diese Tatsache besonders unangenehm bemerkbar.

Wenn man von der leuchtenden Flamme des Generatorheißgases absieht, hat das Kaltgas gegenüber dem Heißgas den Vorteil des geringeren Wasserballastes im Gas, es wird daher trotz des Fehlens des Teeres eine hohe Verbrennungstemperatur ergeben. Die Anwendung eines hohen Gasdruckes, die Zulässigkeit höherer Strömungsgeschwindigkeiten, die Gewinnung staubfreien trockenen Gases sind nicht abzuleugnende Vorteile, auf welche auch K. Guthmann (6) besonders hinweist.

Aus dem J-t-Diagramm (Abb. 5) ist zu entnehmen, daß trockenes Gas eine wesentlich höhere Verbrennungstemperatur besitzt als Feuchtgas, was den Wärmeprozess beschleunigt. Auch beim Wertvergleich mit anderen Brennstoffen (siehe Tafel 2) schneidet das Trockengas wesentlich besser ab als das Feuchtgas. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad liegt beim Trockengas höher wie beim Feuchtgas. Wenn also das Generatorgas nicht mit hoher Temperatur am Verbraucher zur Verfügung steht (Heißgas), ist mit Rücksicht auf den Wassergehalt des Gases insbesondere des Gases zu feuchten Braunkohlen, auf die fühlbare Wärme zu verzichten, das Gas zu kühlen und erst dann zu verbrennen. Auch der Teergehalt von im Taupunktbereich liegenden Generator-Rohgas (etwa  $10 \text{ gr/Nm}^3$  bei langen Leitungen) vermag die Verbrennungstemperatur, wie Abb. 6 zeigt, nicht zu steigern, auch nicht den feuerungstechnischen Wirkungsgrad zu erhöhen, was aus Abb. 4 hervorgeht. Man könnte lediglich der karburierenden Wirkung des Teeres einen geringen Wert beimessen.



- Generatorrockengas  $H_u=1474 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ tr.}$   $\lambda=1,2, V_r=2,29 \text{ Nm}^3$
- Generatorrohgas m. Teer  $i=1574 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ tr.} + 10 \text{ gr Teer} + 222 \text{ gr Wasser}$   $\lambda=1,2, V_r=2,68 \text{ Nm}^3$
- - - Generatorrohgas o. Teer  $i=1501 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ tr.} + 222 \text{ gr Wasser}$   $\lambda=1,2, V_r=2,56 \text{ Nm}^3$

Abb. 6  
Verbrennungstemperatur von Generatorgasen  
mit 20 % Luftüberschuß

Reines Gas gestattet eine genaue Mengemessung, was für die wirtschaftliche Überwachung von Feuerungsanlagen stets von Vorteil ist.

Wie schwierig es ist, ein in nicht kontinuierlich betriebenen Generatoren erzeugtes Gas zu verbrennen, geht aus Abb. 7 hervor. Sicher kann der Betrieb eines Generators gleichmäßiger gestaltet werden, als dies in Abb. 7 angedeutet wird. Es ist aber mit einer Fahrweise nach Abb. 7 zu rechnen.

Ist ein Gas, dessen Heizwert um 10–15 % schwankt und dessen Feuchtigkeitsgehalt um nahezu 100 Prozent sich ändert, zu verfeuern, dann stellen sich zwangsläufig betriebliche Erschwernisse ein. Ein

Industrieofen wird sich, falls präzise arbeitende Meß- und Regeleinrichtungen nicht vorhanden sind, nur mit äußerster Aufmerksamkeit wirtschaftlich betreiben lassen. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, schwankt die Verbrennungstemperatur eines solchen Gases um 100 bis 130° C. Auch wenn eine Gemischregelanlage vorhanden ist, wird eine wirtschaftliche Verbrennung nur dann erzielbar sein, wenn z. B. durch Messung des Restsauerstoffes im Abgas und durch geeignete Einführung des Meßergebnisses in den Regelvorgang ein stets richtiges Mengenverhältnis von Gas und Luft herbeigeführt wird. Die schwankende Verbrennungstemperatur jedoch ist erst durch Anwendung eines Temperaturreglers kompensierbar.

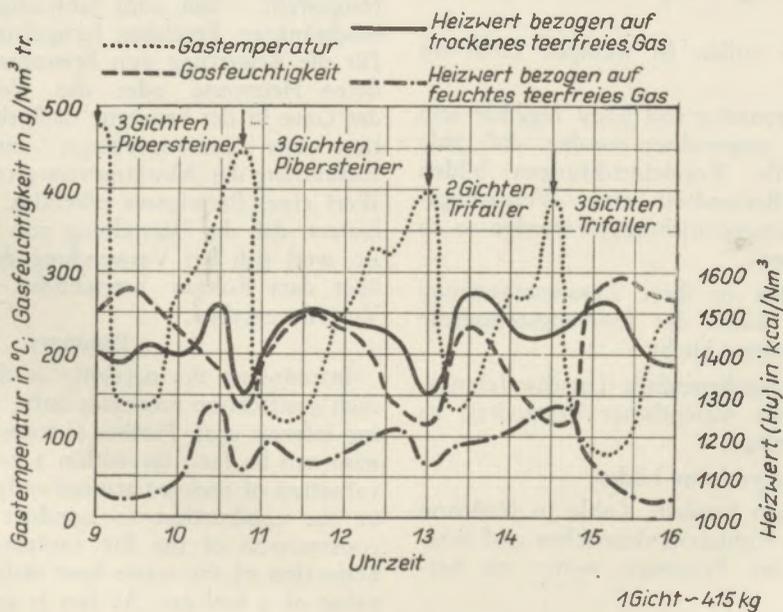


Abb. 7  
Meßergebnisse bei der Vergasung von Pibersteiner und Trifailer Kohle in einem Drehrostgenerator, 2058 Durchmesser

So ist zu erkennen, daß die wirtschaftliche Verbrennung eines Gases von schwankender Zusammensetzung nur mit Hilfe von besten Meß- und Reguliereinrichtungen erreicht werden kann. Überall dort, wo solche Einrichtungen fehlen, wird eine Unwirtschaftlichkeit, bedingt durch Qualitätsschwankungen des Gases, in Kauf genommen werden müssen. Bei der Einrichtung neuer Gaserzeugungsanlagen kommt daher der Forderung nach Gleichmäßigkeit des Gases erhöhte Bedeutung zu.

Freilich wäre es möglich, hochwertige Schwelteeze zu edleren Produkten aufzuarbeiten (s. Abb. 8) (7), was an dieser Stelle nicht behandelt werden soll, da zurzeit in Österreich die apparativen Voraussetzungen für eine derartige Aufarbeitung fehlen dürften. Der Gewinnung des Kohleschwefels wäre besondere Beachtung zu schenken. Nachdem es in der Eisenhütten-technik genügt, den Schwefel bis auf einige Zehntelgramm/Nm<sup>3</sup> zu entfernen, kann eine Feinreinigung unterbleiben.

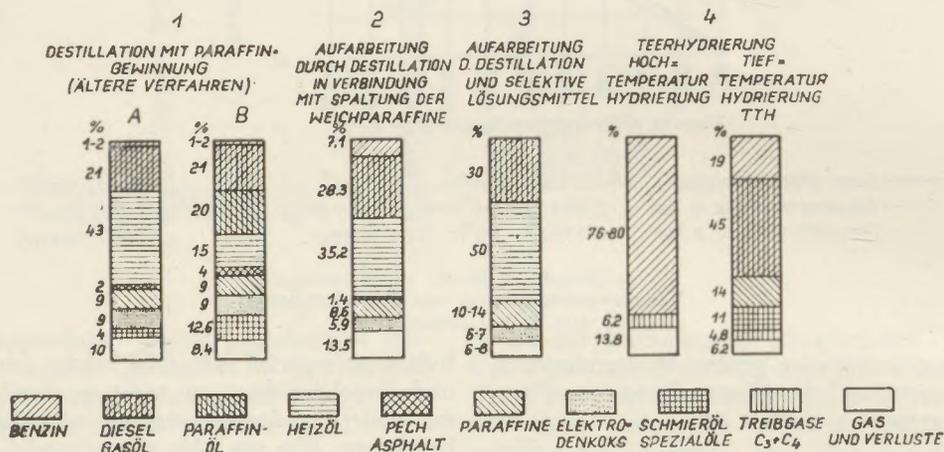


Abb. 8

Aufarbeitung von Braunkohlenschwelteeze

Anforderungen an die Anlagen zur Herstellung von Industrieheizgas:

1. Sie sollen in der Lage sein, alle Arten heimischer Brennstoffe, wenn nötig ohne besondere Vorbehandlung, zu verarbeiten und darüber hinaus auch die Verwendung billigster Weltmarktkohle zulassen.
2. Große Gasmengen sollen in wenigen Einheiten herstellbar sein.
3. Die Vergasungs-Apparatur soll leicht regelbar sein und möglichst so eingerichtet werden, daß jede Handarbeit wegfällt. Regeleinrichtungen bilden einen wichtigen Bestandteil einer Vergasungsanlage (die Vergasungseinrichtungen werden so zu Vergasungsmaschinen).
4. Die Heizgase sollen in ihrer Zusammensetzung nicht schwanken, damit der feuerungstechnische Bestwert stets erhalten bleibt.
5. Entteerungs- und gegebenenfalls Entschwefelungsanlagen gehören als wesentlicher Bestandteil zu einer Vergasungsanlage.
6. Reingas soll die Normform bilden.
7. Wenn es sich darum handelt, Kohle in Nußform zu vergasen, ist das Kohlefein abzusieben und möglichst innerhalb des Prozesses weiter zu verwenden.
8. Anfallender Teer (ev. Schwelteeze) soll eventuell im Zuge der Vergasung Verwendung finden, oder zumindest verfeuert werden.

### Zusammenfassung

Einleitend wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, in der Zukunft nur solche Vergasungsverfahren anzuwenden, welche es erlauben, auch minderwertige Brennstoffe in Gasenergie überzuführen, um uns so vom Ausland unabhängiger zu machen. Weiter wird festgestellt, daß auch Schwachgase innerhalb eines beschränkten Bereiches ferngeleitet werden können. Für die Bewertung von Brenngasen sind nicht allein deren Heizwerte oder das Verbrennungsverhalten der Gase in der Feuerung maßgebend. Die Konstruktion einer Feuerungsanlage, insbesondere auch die Ausbildung der Abwärmeverwertung beeinflussen den Wert eines Brenngases erheblich. Schließlich wird erläutert, daß die Herstellung von Reingas anzustreben ist, weil sich bei Verwendung des Reingases gegenüber dem Rohgas betriebliche und wirtschaftliche Vorteile ergeben.

### Summary

Introducing the necessity is demonstrated, to use such gasification processes only, which permit gasifying inferior coal. Further is stated that lean gas likewise can be lead far within a certain reach. For the valuation of fuel-gas are not only the calorific power or the combustion — conduct authoritative: The construction of the fire equipment, especially the perfection of the waste-heat utilization influence the value of a fuel-gas. At last is proposed to aspire to the production of clear-gas, as the use of this proves more practical and economical, compared with raw-gas.

## Résumé

L'attention du lecteur est tirée d'abord sur la nécessité d'utiliser dans l'avenir seulement les procédés de gazéification permettant l'utilisation de l'énergie des charbons inférieurs; Il en résultera une plus grande indépendance de l'étranger. On constate également que des gaz pauvres peuvent dans une certaine mesure limitée, être distribués à grande distance. Afin de pouvoir calculer la valeur des gaz il faut tenir en compte que la valeur n'est pas déterminée seulement par leur pouvoir calorifique et le comportement des gaz pendant le processus de combustion mais que la construction du foyer et surtout le dispositif de la récupération de chaleur perdue influencent énormément la valeur calorifique d'un gaz. Etant donné que l'utilisation des gaz épurés présente des avantages plus considérables et un rendement économique plus grand que l'emploi des gaz bruts, l'Auteur explique également que la fabrication des gaz épurés doit être forcée.

## Literaturverzeichnis

- (1) Brennstoff, Wärme, Kraft, Bd. 2/1950, Nr. 8, S. 234.
- (2) Brennstoff, Wärme, Kraft, Bd. 1/1949, Nr. 1, S. 25.
- (3) Zur Ausnutzung der Abwärme bei der Erblasung von Stahl liegt vom Verfasser ein Vorschlag (Patentanmeldung) vor.
- (4) a) Zs. de Galoscy; Bewertung der Heizgase, besonders f. d. Beheizung der Kokereiöfen — Monatsbull. Schweiz Ver. Gas. u. Wasserfachm. 29/1949, Nr. 4, S. 69—77.  
b) Karl Kessels; Bewertung von Heizgasen — Stahl und Eisen 69/1949, Nr. 16, S. 567—568.
- (5) Johann (Hans) Oberfeuchtnner: Die Heißluftturbine im Siemens-Martin-Stahlwerk, Maschinenbau- und Wärmewirtschaft, 3. Jahrgang 1948, Nr. 11, S. 161—165, und Prof. Dr. H. Melan, Techn. Hochschule Wien: Neue Wege der Planung von Ergänzungs- und Ausgleichswerken mit Abwärmeverwertung, Elektrotechn. u. Maschinenbau, 67. Jahrgang, 1950, Nr. 6.
- (6) Stahl u. Eisen 69 (1949), Nr. 16.
- (7) H. G. Riedel: Stand der wissenschaftl. Erkenntnisse und der techn. Entwicklung auf dem Gebiete der Teerverarbeitung, Extraktion und Synthese. Bergbau u. Energie, Bd. 2, Nr. 7/8 (1949), S. 243—250.

## Phasenaufbau einer römischen Eisenhüttenschlacke

Von F. Trojer, Radenthein

*(Mikroskopische Untersuchung einer 2000 Jahre alten Rennfeuerschlacke und Eisenluppen vom Magdalensberg in Kärnten, Betrachtungen über das Rennfeuer-Verfahren.)*

*(Microscopic examination of direct-process slag and iron lumps, both 2000 years old, from Magdalensberg in Carinthia; remarks about the bloomery-hearth process.)*

*(Recherches microscopiques d'une scorie du bas foyer et des fers en loupes élaborés il y a deux mille ans trouvés à l'occasion faites dans une ancienne colonie romaine sur le Magdalensberg en Carinthie; remarques sur le procédé du bas foyer.)*

Auf dem Magdalensberg, nahe Klagenfurt, der Hauptstadt Kärntens, sind seit 1948 unter Leitung des Geschichtsvereines für Kärnten intensive Ausgrabungen an einer spätkeltisch-römerzeitlichen Siedlung im Gange. Die Anwesenheit einer derartigen Siedlung verriet sich schon im Jahre 1502 durch die Auffindung einer griechischen Statue aus dem fünften Jahrhundert vor Christi, ohne daß diese, ein griechischer Jüngling, der als Kultbild des Keltengottes Mars-Latobius diente, zu weiteren Nachforschungen Anlaß gab. In den Jahren 1867—1869 wurden durch den Kärntner Geschichtsverein zahlreiche römische Gräber freigelegt. Die letzten obenerwähnten Ausgrabungen hingegen erstreckten sich systematisch über vermutlich den ganzen Teil der verborgenen Reste. Hierbei stellte sich heraus, daß die Anwesenheit des Menschen auf dem Magdalensberg seit der frühen Bronzezeit 1700—1500 v. Chr. anzusetzen ist. Zur Zeit der Römerbesetzung übernahm die Besatzungsmacht die in etwa 1000 m Höhe gelegene keltische Siedlung und baute sie zu einem Verwaltungs- und militärischen Zentrum für die neu errichtete Provinz Norikum aus. Norikum umfaßte damals den größten Teil des heutigen Österreichs, reichend bis an Inn, Donau und Wiener Wald. Mit der Errichtung einer verkehrsmäßig viel besser liegenden neuen Hauptstadt Virunum bei Maria-Saal in Kärnten im ersten nachchristlichen Jahrhundert verlor die Siedlung auf dem Magdalensberg, deren Name noch unbekannt ist, an Bedeutung. Sie ging scheinbar durch Erdbeben und wiederholte Brände unter. Nähere Details über die Ausgrabungen sind in Carinthia I, 1949—51, 139.—142. Jahrgang enthalten.

Bei den Ausgrabungen wurden auch Schlacken und Eisenluppen gefunden, die dem Verfasser durch die freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Fr. v. Kahler, Leiter der geologischen und mineralogischen Abteilung des Kärntner Landesmuseums, zur mikroskopischen Untersuchung überlassen wurden. Informationen über die örtlichen Fundverhältnisse liegen leider nicht vor.

Bevor auf diese Schlacken und die Luppe näher eingegangen werden soll, ist es zweckmäßig, einiges über die angewandte Untersuchungsmethodik anzuführen. Schlacken werden häufig mit Vorteil im Anschliff untersucht. Dies vor allem deshalb, weil die meisten Schlacken feinkristallin sind und zum Teil opake Bestandteile enthalten. Auch im vorliegenden Falle wurden Anschliffe verwendet. Die Bilder stam-

men insbesondere von Anschliffen. Bei der Bestimmung der Phasenbestandteile im Anschliff wurde das Reflexionsvermögen, das Verhalten im polarisierten ortho- und konoskopischen Licht, die Polierhärte, die Ätzbarkeit und die betreffenden Phasengleichgewichtsbeziehungen zu Hilfe genommen. In solchen Fällen, wo hierbei über eine Phase der Schlacke noch nicht genügend Bestimmungsmerkmale erbracht werden konnten, mußten Durchlichtmerkmale im Pulverpräparat aufgesucht werden. Es waren dies insbesondere Lichtbrechungswerte, die mit Hilfe des neuen Leitzschen Refraktometers nach Jelley bestimmt wurden, ferner die Winkel der optischen Achsen, bestimmt mit dem UT und schließlich Färbung im durchfallenden Licht. So konnte dann für jede Schlackenphase eine sichere Diagnose erstellt werden.

Die Abb. 1 gibt einen allgemeinen Überblick über die Anzahl der Phasenbestandteile der Schlacke wieder. Man erkennt darin hellgraue dendritische Wüstite, mittelgraue tafelige Fayalite, vereinzelt

100x

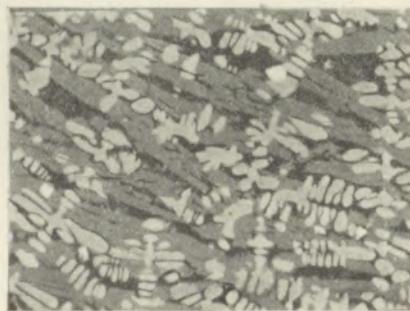


Abb. 1. ungeätzt

hellweise Eisenkristalle und eine dunkelgraue Zwischenmasse als Glas. Die Wüstite enthalten außerdem, im Bilde nicht sichtbar, Spinellmischungen und sofern die Wüstite in Glas eingebettet sind, sind sie von randlichen Silikatreaktionssäumen umgeben.

Wüstite. Etwa 25 Prozent der Schlacke bestehen aus dieser Phase. Die Kristalle sind dendritisch ausgebildet, die einzelnen Verästelungen zeigen starke Verrundungen. Die Eigenschaften sind im einzelnen: Unmagnetisch, opak, völlig isotrop. Bei konoskopischer Beleuchtung (1) (2) und Drehung des Mikroskops keine Trennung der „einachsigen“ Polarisationsfigur. Für die Dispersion der Drehung durch

Reflexion wurde gefunden  $DR_r > r$ , scharfe Begrenzung der Polarisationsfigur auch nach Drehung des Analysators bis zu großen Winkelbereichen, daher im Verhältnis zu den meisten opaken Kristallarten sehr niedrige Absorption. Messungen mit dem Leitzschen Spaltnikrophotometer (3) (4) ergaben für  $589 \mu\mu$  ein Reflexionsvermögen  $R = 19,0\%$ . Die Reflexionsfarbe ist grauweiß mit einer Spur braun. Die Polierhärte (Wasser) ist etwas richtungsverschieden, einmal um geringes höher, dann wieder niedriger als die von Fayalit. Bemerkenswert sind die Ätzeigenschaften: Dieser Wüstit wird von konz. HCl und HF stark (viel stärker als Fayalit) geätzt, aber nicht gefärbt, vergl. (5). Bei stärkerer Ätzung treten orientierte Ätzfiguren auf.

600x

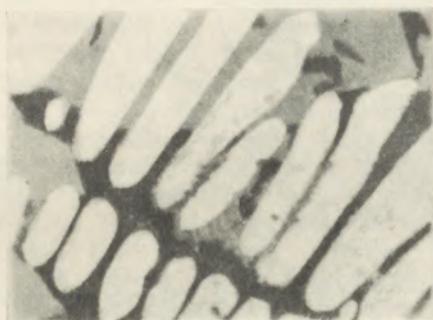


Abb. 2, ungeätzt

Bei stärkerer Vergrößerung (über  $600 \times$ ) werden in den Wüstiten kleinste (unter  $1 \mu$ ) und viel härtere Entmischungen sichtbar, die ein bedeutend geringeres Reflexionsvermögen als der Wüstit aufweisen. In der Abb. 2 sind Wüstite mit derartigen Entmischungen, insbesondere im rechten Bildteil, enthalten. Ihre Wiedergabe ist sehr schwierig und daher im Druck kaum sichtbar. Leider war auch infolge der Kleinheit eine Messung des Reflexionsvermögens unmöglich. Ganz analoge Entmischungen enthalten manchmal Periklase aus anderen Industrieerzeugnissen, wobei es sich dort regelmäßig um Spinellentmischungen handelt. Das Fehlen der magnetischen Eigenschaften, die hohe Polierhärte, das geringe Reflexionsvermögen und die völlige Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Ätzmitteln (auch HCl) lassen es mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich hier um  $FeO \cdot Al_2O_3$  — also Hercynit-Entmischungen handelt.

**Fayalit.** Die Schlacke enthält etwa 50 Prozent Fayalit. Die Fayalitkristalle sind meist tafelig ausgebildet, zeigen aber noch Andeutungen skelettförmigen Wachstums, siehe die Abb. 1 und 3. Im Anschliff sind die Fayalitkristalle mittelgrau, sie besitzen ein mäßiges Reflexionsvermögen. Dieses ergab sich für  $589 \mu\mu$  zu  $R = 9,1\%$ . Schon im Anschliff erkennt man an dieser Kristallart eine schwache Anisotropie. Diese kommt bei der Untersuchung im Pulverpräparat (Durchlicht) vorzüglich zum Ausdruck. Der Fayalit ist im Durchlicht schwach gelb gefärbt. Sofern eine Spaltbarkeit zu sehen ist, löschen die Fayalitsplitter gerade aus. Die Brechungsindizes ergaben sich für  $589 \mu\mu$  zu

$$\gamma = 1,857$$

$$\beta = 1,839-1,840^*)$$

$$\alpha = 1,808.$$

Der Winkel der optischen Achsen wurde zu  $-2V = 51^\circ$  bestimmt, die Dispersion der optischen Achsen ist beträchtlich  $r > v$  und symmetrisch.

Auf Grund der optischen Daten (6) handelt es sich um keinen reinen Fayalit, sondern um einen Mischkristall mit max. 20 Mol-% anderer Orthosilikate. Diese sind in erster Linie  $2MnO \cdot SiO_2$ , möglicherweise auch  $FeO \cdot CaO \cdot SiO_2$  und schließlich  $2MgO \cdot SiO_2$ . Dem entsprechen auch die Ätzeigenschaften. Konzentrierte HCl und HF greifen

500x



Abb. 3, ungeätzt

nur schwach an, jedenfalls viel schwächer als den Wüstit und die benachbarte Glasphase.

**Ferrit** = met. Eisen. Die Schlacke enthält geringe Mengen (1 bis 5 %) metal. Eisens in Form kleiner ( $20 \mu$  und darunter) idiomorpher, hellweiß reflektierender Kriställchen, meist offenbar von Würfelgestalt. Die Kriställchen fallen durch ihr hohes Reflexionsvermögen und ihre reinweiße Farbe sofort auf, siehe die Abb. 3. Entsprechend der Kristallgestalt kristallisierten diese aus der Schlackenschmelze. Silikatschmelzen besitzen geringe Löslichkeit für Metallphasen. Für  $\lambda = 589 \mu\mu$  ergab sich das  $R \sim 60\%$ . Als Wert für reines Eisen wird von Ramdohr (7) 59 % angegeben. Bei konoskopischer Betrachtung zeigt sich völlige Isotropie, hohe Absorption und Elliptizität des schräg reflektierten, linear polarisiert einfallenden, Lichtes. Schon geringe Drehungen des Analysators bewirken eine völlige Auslöschung der Polarisationsfigur unter Rücklassung eines gelbweißen Zentralfeldes. Die Dispersion der Reflexionsdrehung scheint gering zu sein. Sie ist durch die Elliptizität des reflektierten Lichtes stark verdeckt und dürfte  $DR_r \sim v > r$  sein. Die Dispersion der Elliptizität ist wohl ebenfalls gering.

Die Ferrit-Kristalle enthalten keinen Kohlenstoff, sei es als Graphit- oder als Zementiteinschlüsse. Die

\*) Entsprechend der Fresnel'schen Formel für

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \cdot 100 \text{ berechnet sich } R \text{ aus } \beta = 1,839-40$$

zu 8,8%, was mit dem gemessenen Wert von 9,1% recht gut übereinstimmt.

unmittelbare Nachbarschaft des Wüstites würde keinen C-Gehalt zulassen. Bei der Ätzung der Schlacke mit konz. HF wurde der Ferrit geätzt, aber nicht gefärbt (kaum erkennbare ganz schwache Gelbtönung).

Glas. Etwa 10 bis 15 Prozent der Schlacke bestehen aus Glas. Glas-Phasen treten in Schlacken auf, vor allem, wenn sie rasch erstarren. Die Glasphase erscheint im Auflicht als dunkelgraue Zwischenmasse, siehe die Abb. 1, 2 und 3. Ihr Reflexionsvermögen für  $\lambda = 589 \mu\mu$  betrug  $R = 5,3$  Prozent. Der Brechungsindex des Glases schwankte zwischen 1,582 bis 1,615<sup>\*)</sup>. Die Farbe des Glases im Durchlicht schwankte ebenfalls zwischen gelb und braun, bisweilen enthält es auch zahlreiche Entglasungserscheinungen. Ob diese im Laufe der Jahrtausende erst entstanden oder sich im letzten Moment der Schlacken-Abkühlung bildeten, bleibt offen. Im Durchlicht wie im Auflicht (bei konoskopischer Beleuchtung) ist das Glas völlig isotrop. Bei Drehung des Analysators im Auflicht öffnet sich die Polarisationsfigur und bleibt bis zu großen Drehwinkeln völlig scharf, ein Zeichen völliger Absorptionsfreiheit.

400X

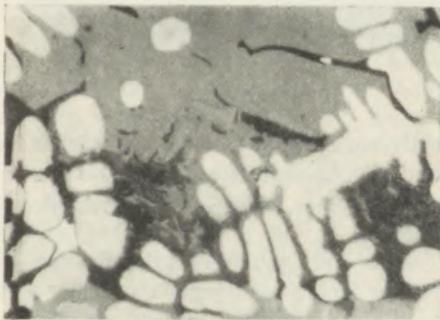


Abb. 4, geätzt mit HF

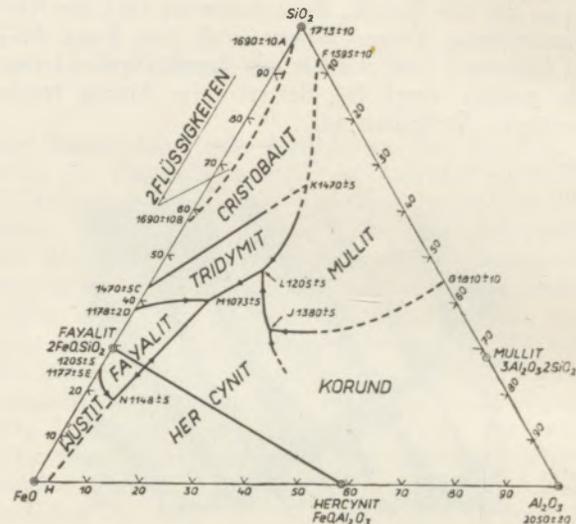
Von allen Schlackenkomponenten wird das Glas durch die angewandten Ätzmittel, wie konz. HCl und HF am stärksten angegriffen und außerdem durch die Niederschlagsbildung auch stark gefärbt (Interferenzerscheinung), siehe die Abb. 4.

Kristallphase X. Häufig sind die Wüstite, welche in Glas eingebettet sind, nicht jene, die von Fayalit eingeschlossen werden, von einem Reaktionsraum umgeben, wie diesen die Abb. 2 und 4 wiedergeben. Diese Phase ist etwas härter und liegt im Reflexionsverhalten eine Spur höher als Fayalit. Die Reflexionsfarbe ist lichtgrau mit einem leichten Blaustrich. Es scheint, als ob die Restschmelze der Schlacke, im Schliff als Glas vorliegend, sehr sauren Charakter besaß und sich wenigstens stellenweise mit Wüstit nicht im Gleichgewicht befand. Aus den schwankenden Brechungsindizes zu schließen, scheint diese Glasphase in ihrer Zusammensetzung stark zu variieren. Es war leider nicht möglich, die Phase X, die zweifellos kristallisiert ist, im Pulverpräparat oder im Auflicht näher zu prüfen, die Kristalle waren zu

<sup>\*)</sup> Daraus berechnet sich ein R zu 5,0 — 5,5, vorzügliche Übereinstimmung.

klein. Jedenfalls handelt es sich um eine Ferroverbindung, möglicherweise um eine Silikatphase.

Auf Grund der Phasenverhältnisse muß nun folgende Kristallisationsfolge angenommen werden: Erstausscheidung Ferrit = met. Fe, sodann der Reihe nach Wüstit, Fayalit, Kristallphase X und schließlich Glas als letztes Erstarrungsprodukt. Unabhängig davon ist während der Abkühlung im Wüstit Spinell entmisch. Auf Grund der Phasen-Gehalte ergibt sich

Abb. 5, System FeO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>

eine ungefähre Analyse zu 68 % (FeO + MnO + CaO), 24 % SiO<sub>2</sub>, 8 % Rest, bestehend aus (Fe + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + Alk). Vergleicht man diesen Befund mit dem System FeO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (8), dann paßt die Schlacke nur annäherungsweise in dieses System. Insbesondere scheinen die Fremdgehalte an CaO, MnO, TiO<sub>2</sub> und Alk, die zum Teil nachweislich, zum Teil wahrscheinlich enthalten sind, die Ursache hierfür zu sein. In großen Zügen liegt jedoch der darstellende Punkt noch im Wüstitfeld, in der Nähe der Feldergrenze Wüstit—Fayalit, s. Abb. 5.

250X

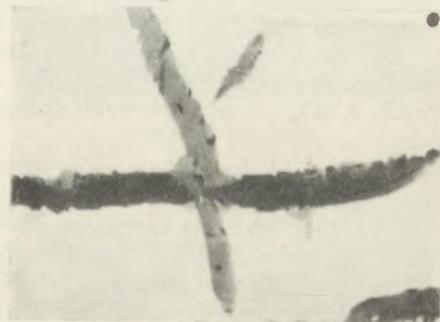


Abb. 6, ungeätzt

Den Abschluß der Kristallisationsfolge bildet jedoch nicht das Wüstit-Fayalit-Spinell-Eutektikum, jedenfalls aus obigen Gründen. Die Schlacke mußte bei 1200<sup>o</sup> Celsius vollkommen flüssig gewesen bzw. bei 1150<sup>o</sup> zum erheblichen Teil geschmolzen sein. Was weiter

auffällt, ist der enorm hohe Eisengehalt der Schlacke, der mindestens 60 % ( $\text{FeO} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\sim$  47 % Fe beträgt.

Recht interessant ist auch die Eisenluppe derselben Fundstelle. Im Anschliff war sofort zu erkennen, daß es sich um ein eutektisches graues „Roheisen“ handelte, wobei als Bestandteile Graphit, sekundärer Zementit und Perlit gefunden wurden.

**Graphit.** Der Graphit besitzt groblamellare Gestalt, siehe die Abb. 6. Die Lamellen sind häufig verbogen und zeigen z. T. lagigen Bau. Eine zentrale Lamelle wird meist von einer angelagerten Randzone umgeben. Es scheint, als ob dieser randliche Graphit erst später kristallisierte, es sich daher um einen sekundären Graphit handelt. Die Graphitlamellen sind teilweise so groß, daß sie die Bestimmung der optischen Eigenschaften gestatteten: enorme Anisotropie,  $o //$  lamellarer Entwicklung mit  $R_o = 25\%$  und  $R_e$  unter 7 % (für 589  $\mu\mu$ ). Die Reflexionsfarben sind wie bekannt,  $o$  weißgrau mit orange und  $e$  dunkelgrau. In nahezu isotropen Schnittlagen, angenähert normal zur optischen Achse war bei konoskopischer Beleuchtung die Dispersion der Reflexionsdrehung  $DR_r = v > r$  aber gering. Die konkaven Teile der Polarisationsfigur sind schwach blau, das Zentralfeld erscheint schwach braun. In Schnittlagen größter Anisotropie ist  $DR_r = v > r$  aber ebenfalls gering. Hingegen ist der scheinbare Drehungswinkel infolge Anisotropie beträchtlich, aber die Dispersion der Drehwinkel wieder gering, relativ  $DA_r = v > r$ , geringe Absorption.

**Sekundärzementit.** Einen der „metallischen“ Phasenbestandteile bilden Zementitentmischungen, die sich während der Abkühlung der Luppe in intermediär beständig gewesenen Austenit bilde-

1000x



Abb. 7, ungeätzt

ten. Die Zementit-Entmischungen sind lamellar und in der Abb. 7 in ungeätztem Zustande abgebildet. Die Abbildung enthält außerdem noch sekundäre Zementit-Umsäumungen um die ehemaligen Austenitkristalle. Die Lamellen weisen eine für Zementit charakteristische hohe Polierhärte auf. Leider waren sie zu dünn (wie immer), um an ihnen Reflexionsmessungen durchführen zu können.

**Perlit.** Die „Wirtkristalle“ der Abb. 7, ehemalige Austenitkristalle, sind zu Perlit, einer innigen lamellaren Verwachsung zwischen Ferrit und tertiä-

rem Zementit umgestanden. Hiervon ist in der Abbildung 7 im ungeätzten Zustande nichts zu bemerken. Erst nach Ätzung mit alkoholischer  $\text{HNO}_3$  wird ein sehr feinlamellarer Perlit sichtbar, wie dies die Abb. 8 bei 1000-facher Vergrößerung veranschaulicht. Da es sich nun um ein inniges Gemenge zweier Bestandteile handelte, war es auch unmöglich, die Perlit-Komponenten noch optisch zu untersuchen.

1000x



Abb. 8, geätzt

Das ungefähre summarische Reflexionsvermögen lag für 589  $\mu\mu$  bei 60 %.

Die Fundstelle ergab also zwei Eisensorten, und zwar Ferrit in der Schlacke, graues eutektisches Roheisen in der Luppe. Daß das Eisen in der Schlacke kohlenstofffrei ist, verwundert bei dem hohen Eisenoxyd-Gehalt der Schlacke nicht. Die Eisenluppe hingegen weist eine andere Zusammensetzung auf. Entsprechend dem C-Gehalt, etwa 4 %, mußte das Eisen ebenfalls bei 1200° C flüssig gewesen sein. Die Kristallisation des Eisens ist nach dem Fe-C-Diagramm (9) wie folgt anzunehmen: eutektische Erstarrung bei 1152° unter Bildung der Phasen Austenit E' und Graphit. Mit weiterer Abkühlung teilweise Entmischung des Austenites längs E'S bzw. ES unter Bildung von sekundären Zementitlamellen und Umsäumungen, und schließlich eutektoider Zerfall des Austenites im Punkte S zu Perlit.

Das Alter der Fundstücke liegt durch die Ausgrabungen an der römischen Siedlung auf dem Magdalensberg mit ungefähr 2000 Jahren fest. Bekanntlich erschmolzen die Alten ihr Eisen nach der Rennfeuermethode, welche in Europa bis in das Mittelalter gebräuchlich war (10). R. Herwig führt Analysen von Rennfeuerschlacken an, die ganz gleich der oben kalkulierten Analyse sind bzw. um diese streuen. Auch er fand an Analysen von Rennfeuerschmelzen zum Teil starke Streuungen im C-Gehalt, wodurch H. zum Schluß kommt, daß das erzielte Eisen sehr verschieden ausfiel. Eine neuere Untersuchung über den Gefügebau von Rennfeuerschlacken (11) beschreibt nahezu dieselben Bestandteile. Die vielen Parallelen lassen in der Zuordnung der Schlacke keinen Zweifel aufkommen. Hier handelt es sich um eine Schlacke und Eisenluppe aus einem Rennofen. Unter der Annahme, daß als Ausgangsstoff Rösterz mit  $\sim$  65 % Fe diente, was optimal der Fall sein könnte, errechnet sich ganz grob, ohne Berücksichtigung des Sauerstoffes, der durch CO dem System

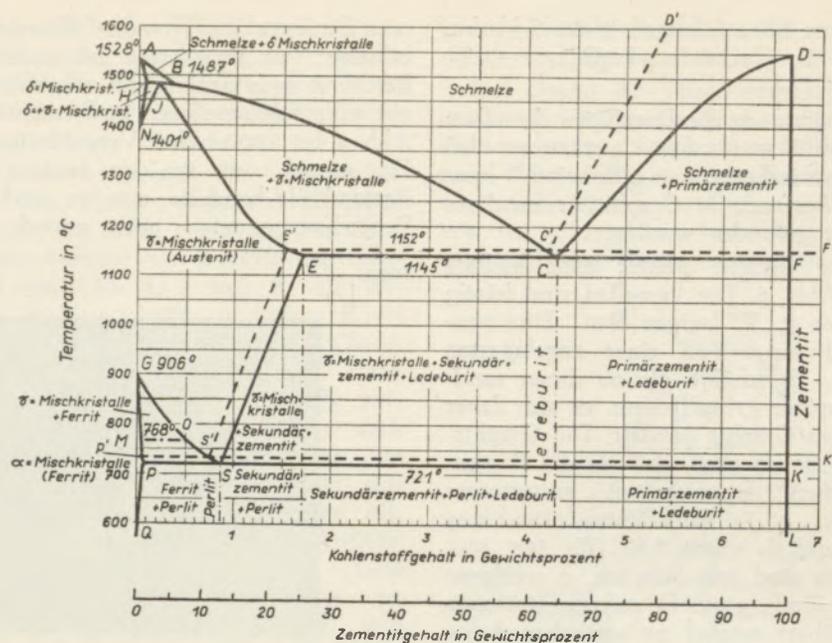


Abb. 9, Das System Eisen-Kohlenstoff

entweicht, ein ungefähres Ausbringen des vorhandenen Fe zu 54%. Also etwa die Hälfte des Eisens verblieb in der Schlacke, was bei Betrachtung der Schlackenkomponenten sehr leicht einzusehen ist. Ob das Erz aus der unmittelbaren Umgebung oder von weiterher kam, ließ sich aus dem Untersuchungsmaterial nicht ableiten.

### Zusammenfassung

Die Bestandteile der römischen Rennfeuerschlacke, stammend aus Ausgrabungen in Kärnten, sind die folgenden:

Etwa 25% Wüstit, 50% Fayalit, 1 bis 5% Ferrit, 10 bis 15% Glas, geringe Mengen einer Kristallphase X und Hercynit-Entmischungen in den Wüstitkristallen.

Die Eisenlupe besteht aus eutektischem grauem Roheisen und enthält die Phasen: Graphit, Sekundärzementit und Perlit.

Als Ausbringungsziffern des metallischen Fe nach dem damaligen Rennfeuer-Verfahren wurden ungefähr 54% ermittelt.

### Summary

The components of the Roman direct-process slag, originating from excavations in Carinthia are as following:

About 25% wustite, 50% fayalite, 1–5% ferrite, 10–15% glass, little amounts of an unknown crystall-phase and hercynite deposition in the wustite. The ball-iron consists of eutectic gray pig-iron containing the phases: graphite, secondary cementite and perlite.

The output-index of metallic iron, molten by the bloomery-hearth process of that time, was approximately 54%.

### Résumé

Les constituants de la scorie de bas foyer datant de l'époque romaine trouvées aux fouilles en Carinthie sont les suivants: 25% environ de Wüstite, 50% de fayalit, 1 à 5% de ferrite, des quantités insignifiantes d'une phase inconnue cristalline et des dépositions hercynites dans les cristaux de wustite. Le fer en loupe est composé de fonte grise noire eutectique et contient les phases suivantes: de graphite, de cimentite secondaire et de perlite. Le chiffre de rendement en Fe métallique obtenu d'après le procédé romain du bas foyer a pu être fixé à 54% de Fe.

### Literaturverzeichnis

- (1) Diskussionsbemerkungen von Th. Ernst „Über die anisotrope Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht“ von M. Berek, in *Optik, Zeitschrift ges. wiss. u. angew. Optik einschl. Elektronenoptik*, Stuttgart (1947), siehe *Fortschr. Min.* (1950) 26. S. 54.
- (2) E. N. Cameron u. L. H. Green, *Economic Geology* 45 (1950) 719–754, 46 (1951), 68–75, und 46 (1951), 337–340.
- (3) M. Berek, *Fortschr. Min. Krist. und Petrogr.* (1937), 22.
- (4) H. Schneiderhöhn u. P. Ramdohr, *Lehrbuch der Erzmikroskopie* (1934).
- (5) F. Trojer, *Radex-Rundschau* (1948) 1/2.
- (6) A. N. Winchell, *Elements of optical Mineralogy II* (1951), New York.
- (7) P. Ramdohr, *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen* (1950), Akademie-Verlag, Berlin.
- (8) J. F. Schairer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 25 (1942) 245.
- (9) *Stahl und Eisen*, Werkstoffbericht 180.
- (10) R. Herwig, *Arch. Eisenh.* (1951), 11/12, 343–354.
- (11) B. Neumann und H. Klemm, *Arch. Metallkunde* (1949) H. 1, 7–11.

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Analysen-Kontrollproben

Zur Behebung des Mangels an „Normalproben“ für Vergleichsuntersuchungen in Laboratorien der Eisenindustrie werden von den Materialprüfungsämtern in Berlin-Dahlem und Dortmund, gemeinsam mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf und in Zusammenarbeit mit dem Chemikerausschuß des Vereines Deutscher Eisen-

hüttenleute, Analysen-Kontrollproben für Erze, Roheisen, Stähle und Ferrolegierungen erstellt. Eine Reihe derartiger Proben kann bereits geliefert werden. Weitere Proben sind in Vorbereitung.

Zurzeit stehen folgende „Analysen-Kontrollproben“ zur Verfügung:

#### I. Stähle

|              |                |                    |                |
|--------------|----------------|--------------------|----------------|
| 1. AKP C 1   | mit 0,64 % C   | 18. AKP P 1        | mit 0,027 % P  |
| 2. AKP C 2   | mit 0,175 % C  | 19. AKP P 2        | mit 0,031 % P  |
| 3. AKP C 3   | mit 1,01 % C   | 20. AKP S 2        | mit 0,195 % S  |
| 4. AKP C 4   | mit 0,745 % C  | 21. AKP S 3        | mit 0,028 % S  |
| 5. AKP C 5   | mit 0,24 % C   | 22. AKP S 4        | mit 0,041 % S  |
| 6. AKP C 6   | mit 0,43 % C   | 23. AKP S 5        | mit 0,024 % S  |
| 7. AKP Si 1  | mit 0,59 % Si  | 24. AKP Cr 1       | mit 0,77 % Cr  |
| 8. AKP Si 2  | mit 0,205 % Si | 25. AKP Cu 1       | mit 0,205 % Cu |
| 9. AKP Si 3  | mit 4,09 % Si  | 26. AKP Mo 1       | mit 0,29 % Mo  |
| 10. AKP Si 4 | mit 0,13 % Si  | 27. AKP Ni 1       | mit 0,17 % Ni  |
| 11. AKP Si 5 | mit 0,355 % Si | 28. AKP Cr-Ni-Mo 1 | mit 0,105 % C  |
| 12. AKP Mn 1 | mit 0,81 % Mn  |                    | 17,74 % Cr     |
| 13. AKP Mn 2 | mit 1,11 % Mn  |                    | 9,01 % Ni      |
| 14. AKP Mn 3 | mit 0,355 % Mn |                    | 0,26 % Mo      |
| 15. AKP Mn 4 | mit 0,42 % Mn  | 29. AKP Cr-Mo 1    | mit 0,66 % Cr  |
| 16. AKP Mn 5 | mit 0,63 % Mn  |                    | 0,24 % Mo      |
| 17. AKP Mn 6 | mit 0,20 % Mn  | 30. AKP Cr-Mo 2    | mit 0,91 % Cr  |
|              |                |                    | 0,24 % Mo      |

#### II. Roheisen (Gußeisen):

|                  | % C  | % Graphit | % Si | % Mn | % P  | % S   |
|------------------|------|-----------|------|------|------|-------|
| 31. AKP Gu 1 mit | 2,97 | 2,49      | 1,96 | 0,73 | 0,36 | —     |
| 32. AKP Gu 2 mit | 3,30 | 2,82      | 1,94 | 1,15 | 0,72 | 0,072 |
| 33. AKP Gu 3 mit | 3,10 | 1,89      | 0,87 | 0,27 | 0,63 | 0,140 |
| 34. AKP Gu 4 mit | 3,24 | 2,99      | 2,22 | 1,06 | 0,93 | 0,064 |
| 35. AKP Gu 5 mit | 3,28 | 2,74      | 1,52 | 0,61 | 0,70 | 0,110 |

Die Proben sind jeweils an sechs verschiedenen Stellen, nämlich in den drei oben genannten Ämtern oder Instituten und in drei Hüttenwerkslaboratorien untersucht worden. In einem jeder Probe beigefügten Attest sind die Befunde aller beteiligten Stellen und das jeweils benutzte Untersuchungsverfahren aufgeführt.

Die Proben werden einheitlich in 100-Gramm-Packungen versandt. Der Preis je 100-Gramm-Probe beträgt einschließlich Verpackung und Versandkosten für Proben mit Angabe der Befunde für einen Bestandteil (AKP Nr. 1—27) DM 21.—; für Proben, bei denen die Befunde für mehrere Bestandteile angegeben sind (AKP Nr. 28—35) DM 25.—.

Bestellungen nehmen entgegen:

Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, (1) Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 86/87,

Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, (21 b) Dortmund, Alte Radstraße 15,

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, (22 a) Düsseldorf, August-Thyssen-Straße 1.

Der Vertrieb der Proben erfolgt durch die Gesellschaft für Eisenforschung m. b. H., (22a) Düsseldorf, August-Thyssen-Straße 1, die auch über alle die „Analysen-Kontrollproben“ betreffenden Fragen Auskunft gibt und Sonderdrucke dieses Verzeichnisses den interessierten Stellen auf Anforderung übersendet.

424.4

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM AUGUST 1952



### INHALT

|   | Seite |
|---|-------|
| Entwicklung und Stand der Kalkbrennöfen, insbesondere für<br>Stahlwerkskalk                         |       |
| <i>Von K. Guthmann, Düsseldorf</i> . . . . .  | 141   |
| Die Vermeidung des Ansatzes im Zement-Schachtofen   |       |
| <i>Von F. Matouschek, Zementfabrik Roche und Baulmes, Schweiz</i>                                   | 161   |
| Neue Ergebnisse mit Röntgenrückstrahlverfahren  |       |
| <i>Von F. Regler, Institut für Experimentalphysik der<br/>Technischen Hochschule Wien</i> . . . . . | 166   |
| Die Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten  |       |
| <i>Von H. Flaschka und F. Huditz</i> . . . . .  | 181   |
| Für den Praktiker: Das Verhalten feuerfester Baustoffe bei<br>gemischten Zustellungen . . . . .     | 187   |

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochter-  
Gesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street,  
Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der  
General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of  
General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General  
Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie est la succursale appartenant  
exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General  
Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

# Entwicklung und Stand der Kalkbrennöfen, insbesondere für Stahlwerkskalk

Von K. Guthmann, Düsseldorf

(Ring-, Schacht- und Drehöfen, insbesondere zum Brennen von Stahlwerkskalk. Beheizung mit festen, gasförmigen und flüssigen Brennstoffen. Kalkbrennen mit Hochofengas. Versuchs- und Betriebsergebnisse.)

(Annular, shaft and rotary kilns with particular reference to burning lime for steelworks use; firing with solid, gaseous and liquid fuels; burning lime with blast furnace gas; experimental and operating results.)

(Fours circulaires, droit, et fours rotatifs surtout pour la calcination de la chaux destinée pour aciérie, chauffages aux combustibles liquides, solides et gazeux; la calcination de la chaux par gaz de haut-fourneau; resultats.)

Die Frage, welche Kalkofenbauart und welcher Brennstoff für das Kalksteinbrennen am besten, wirtschaftlichsten und zweckmäßigsten ist, stand schon oft bei der Kalkindustrie, aber auch in Hüttenwerken als Großverbraucher von gebranntem Kalk für die Stahlwerksbetriebe im Vordergrund des Interesses. Im hüttenmännischen Schrifttum stammt die letzte Veröffentlichung über den Stand der Kalkbrennöfen aus dem Jahre 1919 (1). Da in der Zwischenzeit in der Kalkindustrie eine bemerkenswerte Entwicklung im Bau leistungsfähiger Kalkbrennöfen stattgefunden hat und zahlreiche Veröffentlichungen sich mit diesen Fragen beschäftigten (2), so sollen die folgenden Ausführungen diesen Zeitraum überbrücken:

**Ringofen.** Als Brennofen ist der alte Ringkalkofen (3) noch weit verbreitet, bei dem im Gegensatz zu dem wärmetechnisch weit überlegenen Schachtofen die Beschickung liegen bleibt und das Feuer im Kreise fortschreitet: Abb. 1. Der Ringofenbetrieb erfordert große Kalksteinstücke, die nur im Handbetrieb im Bruch gewonnen werden können. In sorgfältiger Handarbeit muß eine geschulte Ofenmannschaft die Kalksteinstücke aufsetzen, wobei der feste Brennstoff z. B.

70 % Förderkohle + 30 % Briketts, oder  
40 % Flammkohle + 60 % Briketts, oder  
40 % Förderkohle + 60 % Briketts

durch Öffnungen im Gewölbe des Ringofens in die Brennzone eingeworfen wird, vgl. Abb. 1, links unten. Der Ringofenbetrieb erfordert eine gute aschen- sowie vor allem auch schwefelarme und deshalb teure Kohle, deren wertvolle Nebenerzeugnisse auf diese Weise verlorengehen. Ein großer Nachteil ist weiter das umständliche Schüren, das sich nur unvollkommen durch mechanische Vorrichtungen ersetzen läßt. Auch das Ausfahren des gebrannten Kalks muß von Hand erfolgen. Wegen der sich hieraus ergebenden sehr hohen Lohnkosten dürften in Zukunft wohl kaum noch Ringkalköfen gebaut werden. Der hohe Brennstoffverbrauch und die erforderliche große Belegschaft verbieten oft sogar die Weiterführung vieler Ringöfen. Allerdings dürfte noch eine geraume Zeit darüber hingehen, bis die Ringöfen allgemein durch Schachtofen ersetzt sind (4). Eine auf Grund zahlreicher Betriebsangaben aufgestellte Wärmebilanz ist in Abb. 1, rechts, dargestellt: Die hohen Wandverluste von 29%

sind durch das fortschreitende Feuer begründet, das immer neue Teile des Mauerwerks anwärmen muß. Wegen der schlechten Verbrennungsverhältnisse sind auch die Abgasverluste mit 18,6%

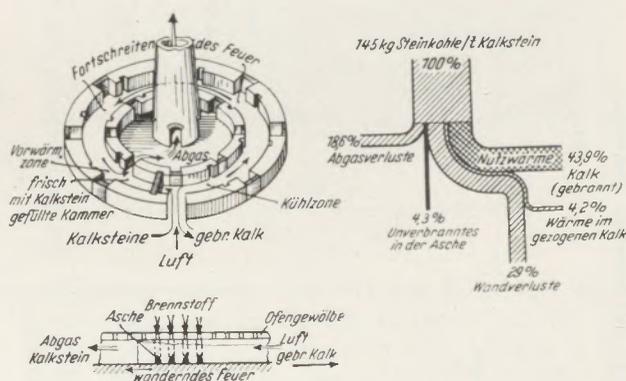


Abb. 1  
Ring-Kalkofen

und die Verluste durch Unverbranntes in der Asche mit 4,3 % sehr hoch. Von Bedeutung für den Brennbetrieb ist auch die Beschaffenheit der aus Papier bestehenden Trennwände an den einzelnen Kammern, ferner die Zugverhältnisse und die Abgastemperatur. So wurde mehrfach eine Abgastemperatur von 160°, eine Temperatur des gezogenen Kalks von 300° (1) und im Abgas im Mittel nur 9,4 % CO<sub>2</sub>, aber 14,6 % O<sub>2</sub> festgestellt. Der Kalk war zu 90,5 % gar gebrannt.

Abb. 2 zeigt einen neueren Ringofen mit Streu- feuerung für eine Tagesleistung von 250 bis 300 t gebrannten Kalk. Er besteht aus fünf „Schenkeln“ mit einer Gesamt-Kanallänge von 370 m mit 3 bis 5 hintereinander laufenden Brennfeuern, von denen jedes eine Leistung von 50 bis 100 t/24 h hat. Der auf gebrannten Kalk bezogene Brennstoffverbrauch beträgt 22 bis 24 % Steinkohle (Hu = 6500 kcal/kg) entsprechend etwa 1500 kcal/kg gebrannten Kalk.

Die Ofenbelegschaft besteht aus

|   |   |                   |
|---|---|-------------------|
| 3 Brennern/Schicht                                      | = | 9 Mann            |
| 4 Kalksteinsetzern/Schicht                              | = | 12 Mann           |
| 1 Mann/Schicht für Nebenarbeit wie<br>Türschließen usw. | = | 3 Mann            |
|   |   | <hr/>             |
|   |   | insgesamt 24 Mann |

Tafel 1. Kalköfen: Ringöfen und Streufeuer-Schachtöfen.

| Ofenart  | Ringofen<br>(oval)                                      |  | Ringofen<br>(oval)                    | Schachtöfen mit Streufeuer   |                         |   |                              |
|--|---|--|---------------------------------------|--|-------------------------|---|------------------------------|
|  | 1   |  | 2                                     | 3  | 4                       | 5   |                              |
| Ofen   |   |  |                                       |  |                         |   |                              |
| Beheizungsart:   | Kohle ( $H_u = 6000$ bis $7000$ )<br>Kaminzug: 30 mm WS |  | Koksofengas <sup>2)</sup>             | Brechkok   | Koks<br>(40 mm)         | Koks<br>(12 bis 30 mm)  |                              |
|  | Einheit   |  |                                       |  |                         |   |                              |
| Ofendaten bzw. nutzbare Ofenhöhe   | m   | Kammergröße: Breite 3,6 m<br>Höhe 3,0 m<br>Länge 7,5 m |                                       | 20 m   | 16 m                    | 18 m  |                              |
| Ofenquerschnitt . . . . .  | $m^2$ ( $\Phi$ , $\square$ )                            | Kammer <sup>1)</sup> : 27                              |                                       | 13,2 $m^2$   | 2,5 $\Phi$<br>4,9 $m^2$ | 3,85 $\Phi$<br>11,6 $m^2$   |                              |
| Ofenraum . . . . .   | $m^3$   | Kammer <sup>1)</sup> : 81                              |                                       | 265 $m^3$  | 80 $m^3$                | 210 $m^3$   |                              |
| Leistung t gebrannter Kalk (t Kalkstein)   | t/24 h  | Ofen A<br>45 bis 200                                   | B<br>207,5 (345)                      | 83,5 (140)   | 100 (170)               | 50,5 (86)   | 80 (135)                     |
| Bezogene Leistung . . . . .  | kg/ $m^2$ h<br>kg/ $m^3$ h                              | 3 bis 13<br>1 bis 4,3                                  |                                       |  | 315<br>15,7             | 430<br>26,5   | 287<br>16                    |
| Brennstoffverbrauch, bezogen auf gebrannten Kalk, in ( ) bezogen auf Kalkstein . . . . .                                       | %   | 18 bis 27,<br>im Mittel: 23%<br>(10,6 bis 16,5)        | Kohle<br>6010 kcal/kg<br>24,2 (14,55) | Bei Kohlebeheizung 160 kg/t<br>240 $Nm^3$ /t (140)   |                         | Winddruck<br>150 mm WS<br>$H_u = 6540$<br>19,5 (11,5)                 | $H_u = 6225^3)$<br>17,2 (10) |
| Wärmeverbrauch, bezogen auf gebrannten Kalk, in ( ) bezogen auf Kalkstein theoretisch: 760 kcal/kg CaO (425 kcal/kg Kalkstein) | kcal/kg   | 1400 bis 1900<br>(820 bis 1150)                        | 1450 (875)                            | Bei Kohlebeheizung 1140 kcal/kg<br>960 (565)   | 1400 (825)              | 1300 (765)  | 1075 (630)                   |
| Ofenwirkungsgrad . . . . .   | %   | 40 bis 54  | 52,5                                  | 73   | 54                      | 58,5  | 70                           |
| Ausbringen an gebranntem Kalk . . . . .  | %   | 50 bis 60  | ~ 55                                  | Schwefel im gebrannten Kalk bei:<br>Kohlebeheizung 0,20 bis 0,26%<br>Gasbeheizung 0,13 bis 0,17% | 58                      |   |                              |
| Abrieb . . . . .   | %   | Staub: 2 bis 4   |                                       |  | bis 12                  |   |                              |
| Bedienungsmannschaft . . . . .   |   | 16 Fahrer,<br>4 Brenner<br>5 Hilfsarbeiter             |                                       |  | 1 bis 2                 |   |                              |
| Luftüberschuß . . . . .  | n   | Abgastemp. 160°; $n \leq$ oder $> 3$                   |                                       |  | $> 1,5$                 | 1,62  | 1,48                         |
| Quelle . . . . .   |   | Betriebsangaben  |                                       | Betriebsangaben  | Betriebsangaben         | G. Seeger: „Praktische Wärmewirtschaft beim Kalkbrennen“ = B = (1931) |                              |

1) Bei 24 Kammern und 2 Feuern; Brenngeschwindigkeit 7 m/24 h; 93 kg Kalkstein/ $m^3$  Ofenraum und Tag; Ofen B besitzt 12 Kammern.

2) Beheizung von oben; Gasdruck 1150 mm WS; Düsen 18 mm Durchmesser, 12 Gasbrenner je Feuer.

3) Gebläse: Winddruck 200 mm WS; 10 800  $m^3$  Luft/h.



Abb. 2  
Ringofen mit Streufeuerung

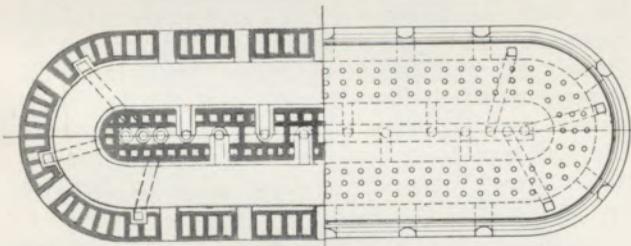
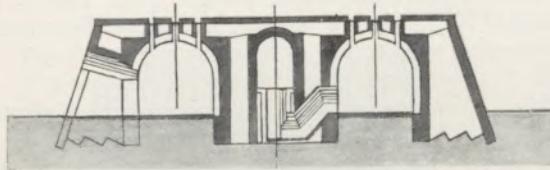


Abb. 2a

In Abb. 2a ist ein einschenkiger Ringofen wiedergegeben. Bei einem 30-t-Ringofen ergaben sich allein Lohnkosten, die etwa das zwanzigfache gegenüber einem neuzeitlichen gasbeheizten Schachtofen betragen.

Die Betriebsdaten eines großen, aus 28 Kammern bestehenden Ringofens mit zwei Feuern sind folgende:

Kammergröße 2,8 · 3,3 m; 5,5 m lang = 44 m<sup>3</sup>  
 Beheizung 87% Braunkohlenbriketts (Hu = 5500 kcal/kg) + 13% Steinkohle Nuß II (Hu = 7500 kcal/kg)

Leistung 60 t gebrannter Kalk/Tag

Brennstoffverbrauch: 33% = 1850 kcal/kg gebrannter Kalk

Abgastemperatur: 400° (!)

Größe der gesetzten Kalksteine: unter 200 mm größter Durchmesser.

Tafel 1 bringt eine Übersicht über Betriebsdaten von kohlebeheizten Kalkringöfen mit Leistungen bis etwa 200 t gebrannten Kalk arbeitstäglich bei einem Brennstoffverbrauch von 10 bis 17%, bezogen auf Kalkstein, oder 20 bis 27%, bezogen auf gebrannten Kalk, entsprechend einem mittleren Wärmeverbrauch von 1000 bis 1650 kcal/kg

gebrannten Kalk. Nur durch sorgfältigste Überwachung werden Paradezahlen von 18 bis 19% Kohle, bezogen auf gebrannten Kalk, erreicht.

Bemerkenswert ist der Betrieb eines auf Gasbeheizung umgestellten Ringofens (5) (Ofen 2 der Tafel 1), bei dem die grundlegenden Gedanken des Ringofenverfahrens

Erwärmung der gesamten Verbrennungsluft am gebrannten Kalk,

Vorwärmung des Kalksteins durch die Abgase, Abkühlung des gebrannten Kalks durch die zugeführte kalte Verbrennungsluft

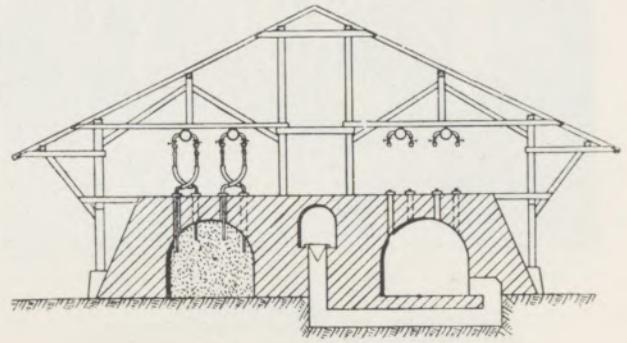


Abb. 3  
Kalkringofen mit Koksofengas-Beheizung (nach W. Popp)

beibehalten wurden: Abb. 3. Als Brennstoff dient Koksofengas, das in Gasrohren von 1" l. W. und hitzebeständigen Stahlrohrdüsen von 18 mm l. W. durch die Schürflöcher eingeführt wird, wobei die Gaszufuhr zu den einzelnen Brennstellen durch Stau-

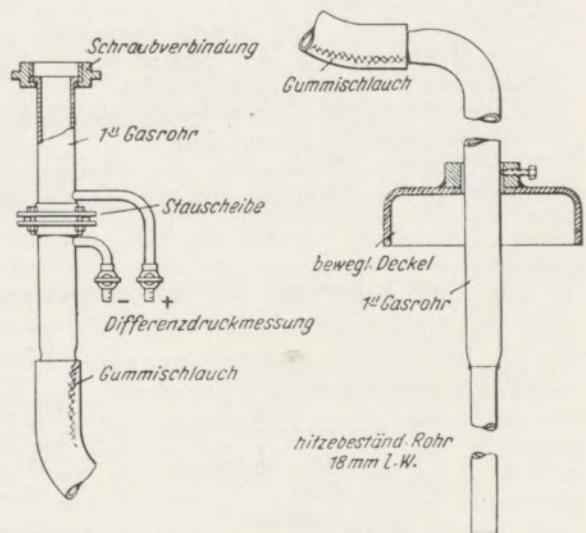


Abb. 4  
Gaszuführung Kalkringofen (nach W. Popp)

ränder mit U-Rohren überwacht wird: Abb. 4 und 5. Der Gasdruck wird durch einen Öldruckregler auf 120 mm QS geregelt, der Druck in der Ringleitung beträgt 85 mm QS = 1152 mm WS. Der Gesamtgasverbrauch wird durch eine Hochdruck-Ringwaage gemessen. Zur Überwachung der Verbren-

nung ist ein Kohlensäure-Anzeigergerät am Kamin eingebaut. Zwei tragbare Zugmesser unterrichten die Bedienungsmannschaft über die vor dem Feuer herrschenden Zugverhältnisse. Je Feuer werden 12 Gasbrenner der oben beschriebenen Art benötigt.

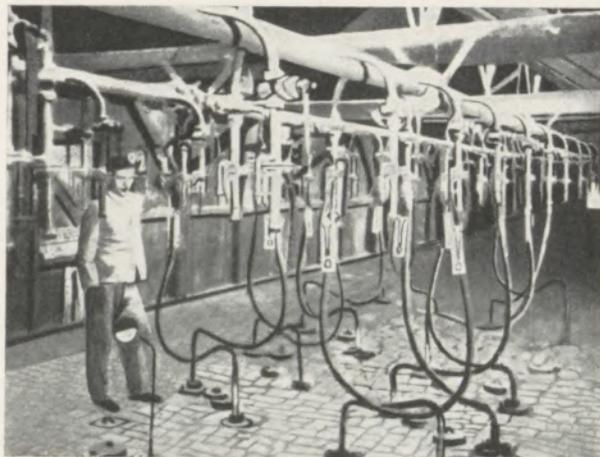


Abb. 5  
Kalkringofen mit Koksofengas-Beheizung  
Gaszuführung und -messung (nach W. Popp)

Durch die Gasbeheizung ergeben sich gegenüber der früheren Kohlebeheizung folgende Vorteile:

Leistungssteigerung um 10 % infolge Erhöhung des Wirkungsgrades durch schnelleres Brennen.

Senkung des Wärmeverbrauchs von 1200 auf 1040 kcal/kg gebrannten Kalk, also um 13,3 %, infolge besserer Ausnutzung des Gases gegenüber dem festen Brennstoff, da keine Unterbrechung des Feuers beim Vorwärtreten der Brenner mehr stattfindet;

infolge günstigerer Tiefenwirkung des Feuers durch veränderliche Brennerdüsen, durch bessere Überwachung des Feuers und Entlastung der Ofenleute von der Schürarbeit,

durch bessere Ausnutzung des nutzbaren Ofenraums infolge Verkleinerung der Kanäle an der Ofensohle.

Fortfall der Kohlenfahrer,  
Verringerung des Schwefelgehalts im Stahlwerkskalk von bisher 0,20 bis 0,25 % S auf 0,13 bis 0,16 % S.

**Schachtöfen.** Die Beheizung der mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Schachtöfen (6) erfolgt mit festen Brennstoffen im Misch- oder Streufeurofen durch Beimischung von Kohle oder Koks unter den aufgegebenen Kalkstein oder im gasbeheizten Ofen mit Generator-, Koksofen-, Hochofen- oder Mischgas.

In den Vereinigten Staaten sind auch mit Öl oder mit Holz in Art einer Halbgasfeuerung beheizte Schachtöfen bekannt geworden (7): Bei 3,7 m<sup>2</sup> Schachtquerschnitt werden etwa 16,5 t gebrannter Kalk je 24 h erzeugt mit einem Brennstoffverbrauch von 1,2 bis 1,6 m<sup>3</sup> = 400 bis 600 kg Holz/t gebrannter Kalk, entsprechend etwa 21 % Kohle. Verschiedentlich hat man auch Kalkstein auf Hochofen-Sinterbändern oder Sinterpfannen gebrannt (8) und dabei 100 bis 500 kg Kalkstein je t Erzsintermischung zugesetzt. Mit steigenden Kalksteinmengen im Sinter tritt aber eine beträchtliche Verringerung der Sintererzeugung selbst ein, die bei 450 kg Kalkstein/t Sintermischung schon um 14 % zurückgeht. Die Kalkbrennkosten auf dem Sinterband liegen um mindestens 15 bis 25 % höher als beim Brennen im Kalkschachtöfen (9).

Auch elektrisch beheizte Kalköfen sind bekannt geworden (10), bei denen mit einer kWh etwa 1,13 kg Kalkstein erzeugt werden, was einem Stromverbrauch von 885 kWh/t, d. h. bei einer Erzeugungswärme von 5000 kcal/kWh dem sehr hohen Wärmeverbrauch von 4430 kcal/kg Kalkstein entspricht. Tafel 2 bringt Wärmeverbrauchszahlen amerikanischer mit verschiedenen Brennstoffen beheizter Kalkbrennöfen (10).

Tafel 2. Brennstoff- und Wärmeverbrauch amerikanischer Kalkbrennöfen (nach N. V. S. Knibbs).

| Brennstoff          | Brennstoffverbrauch<br>kg bzw. m <sup>3</sup> /t Kalkstein | Wärmeverbrauch<br>kcal/kg Kalkstein |
|---------------------|--|-------------------------------------|
| Holz, trocken       | 155 — 173  | 440 — 490                           |
| Koks                | 100 — 116  | 650 — 780                           |
| Anthrazit           | 92 — 109   | 700 — 830                           |
| Bitumenreiche Kohle | 95 — 114   | 670 — 800                           |
| Braunkohle          | 108 — 150  | 500 — 700                           |
| Torf                | 127 — 170  | 450 — 600                           |
| Heizöl              | 69 — 72  | 1050 — 1100                         |
| Naturgas            | 91 — 115   | 670 — 850                           |
| Koksofengas         | 157 — 185  | 420 — 490                           |
| Generatorgas        | 545 — 725  | 1100 — 1430                         |
| Hochofengas         | 745 — 1000   | 750 — 1000                          |
| Elektrischer Strom  | 885 kWh  | 4430                                |

Der Streufeuer-Schachtofen weicht in seiner Bauart kaum vom Gas-Schachtofen ab, bei dem das Gas durch mehrere Brenner oder Düsen, die im unteren Teil des Ofenschachtes auf den Umfang verteilt sitzen, in das Ofeninnere eintritt. Sowohl nach der gütemäßigen als auch nach der wirtschaftlichen Seite scheinen beide Ofenarten gleichwertig zu sein, unter der Voraussetzung, daß der Brennstoff (Koks) für den Streufeuerbetrieb asche- und schwefelarm und vor allem nicht teurer ist als die Gasbeheizung (Generator-, Hochofen- oder Koksofengas). Es ist leicht einzusehen, daß das Brennen von Kalkstein mit minderwertigeren Brennstoffen, wie z. B. Hochofengas im Kalkschachtofen wesentliche Ersparnisse bringen kann.

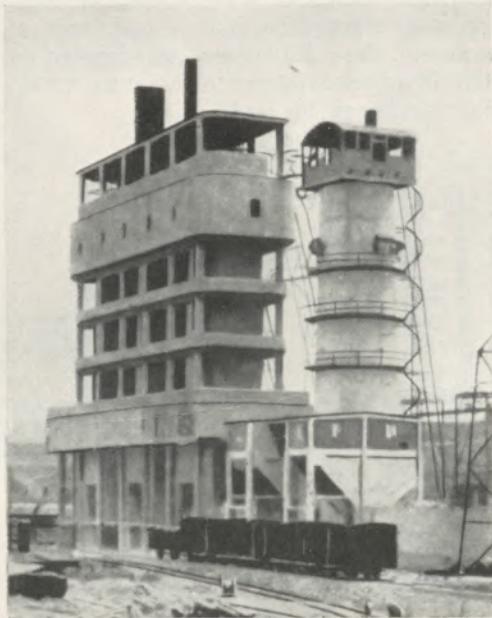


Abb. 6

Großleistungsschachtofen für Mischfeuerung mit automatischer Beschickung und Austragung (Bauart Eckardt & Hotop)

Bei Streufeueröfen, Abb. 6, wird neben Koksgrus (0 bis 10 mm) vielfach auch Perlkoks (10 bis 20 mm) aufgegeben, während der Kalkstein Stückgrößen zwischen 50 und 100 mm aufweist. Verglichen mit dem Hochofen erscheint diese Tatsache eigenartig, da man auf möglichst gleiche Korngröße sowie Stückigkeit beim Hochofenmüller und Hochofenkoks (einfache bis doppelte Faustgröße) größten Wert legt und durch Aufstellung von Brech- und Klassieranlagen für einen gut vorbereiteten Erzmüller sorgt. Außerdem wird der Hochofenkoks weitgehend vom Feinkoks durch Absieben befreit. Feinkohle von 0 bis 30 mm ist als Brennstoff beim Kalkofen unbedingt zu vermeiden, ebenso wie „Carbolux-Masse“, die wegen des hohen Staub- und Ascheanteils zum Kalkbrennen unbrauchbar ist. Zu fordern ist staubfreier, grobstückiger, schwefel- und ascheärmer Brennstoff.

Die Betriebsdaten der in Abb. 6 gezeigten Öfen sind:

Leistung 100 bis 120 t gebr. Kalk/24 h und Ofen Brennstoffverbrauch 170 kg Koks/t gebr. Kalk = 1190 kcal/kg

Arbeiterzahl: ein Mann/Ofen.

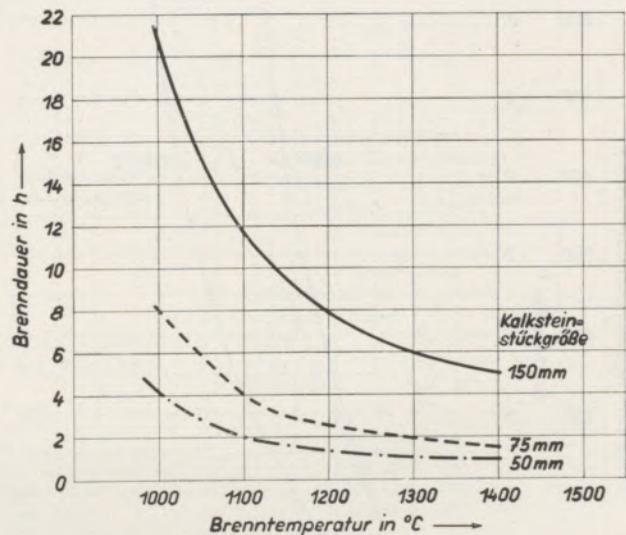


Abb. 7

Kalkstein-Stückgröße, Brenntemperatur und Brenndauer (nach N. V. S. Knibbs)

Die Ofenleistung wird in beträchtlichem Maße vom Durchsatz sowie von der Stückgröße des Kalksteins beeinflusst (Abb. 7 und 8), insbesondere wirkt, wie beim Hochofen, eine gleichmäßige Stückgröße auch des Kalksteins von etwa 50 bis 100 mm sowie eine Klassierung (Absiebung des Feinkalks und Splits) günstig auf die Leistung, ebenso wie eine selbsttätige Begichtung und Entleerung des Schachtofens. Selbstverständlich ist für einen einwandfreien und wirtschaftlichen Ofengang ein ununterbrochener Betrieb von arbeitsmäßig 24 h unerlässlich. Dieser gleichmäßige und geregelte Ofengang ist von ausschlaggebender Bedeutung für den störungsfreien Schachtofenbetrieb. Beschickung und Entleerung müssen bei gleichbleibender Brennstoffzufuhr im richtigen Verhältnis zueinander stehen und stets genau nach der erprobten und danach festgelegten Zeit vor sich gehen.

Abb. 8 zeigt nach Untersuchungen v. R. Rossow (12) eine erste Annäherung zur Umrechnung der Brennzeit auf kugelförmigen Kalkstein: eine Kugel von 140 mm Durchmesser benötigt bei einer Beheizung von 1150° eine Brennzeit von etwa 4,5 h und bei 1050° eine Beheizung von 9,5 h, um vollständig ausgebrannt zu werden. Das ist bei einem Temperaturunterschied von 100° in der Beheizung das 2,2fache der Zeit.

Will man z. B. wissen, in welcher Zeit eine Kugel von 140 mm Durchmesser durchgebrannt ist, so geht man in Abb. 8 von dem Punkt auf der Geraden des Kugeldurchmessers auf die gewünschte Heiztemperaturkurve und findet bei 1150° eine angenäherte Brennzeit von 4,5 h. Bei einer Beheizung von 1050° dagegen die schon erwähnte Brennzeit von 9,5 h.

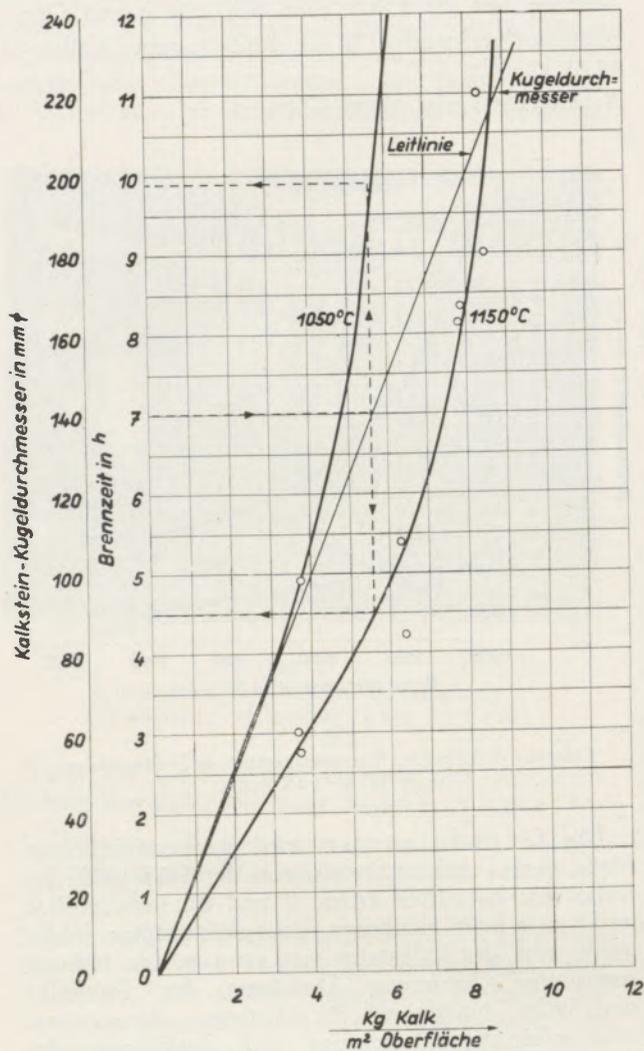


Abb. 8  
Bestimmung der Brennzeit für kugelförmigen Kalkstein  
(nach R. Rossow)

Durchaus nicht überraschend ist daher auch der Erfolg, der in neuerer Zeit bei einigen Streufeueröfen erzielt wurde, in denen Hochofenkoks normaler Stückigkeit bzw. von Faustgröße an Stelle von Perlkoks einem gut klassierten Kalkstein beigemischt wurde und der Brennstoffverbrauch des Kalkofens von 220 auf 162 kg/t, also um 26% gesenkt werden konnte. Unter bestimmten Voraussetzungen (vgl. H. Eigen: Stahl und Eisen 69 (1949), S. 158/61):

gut klassierter Kalkstein (100 bis 200 mm Durchmesser),

Kokskörnung:

- etwa  $\frac{1}{3}$  des mittleren Kalksteindurchmessers = Faustgröße,
- niedriger Luftüberschuß,
- ständiges Vollhalten des Ofens bis zur Gicht,
- Brennzone in einem Drittel der Ofenhöhe,
- keine Beschickungs-, Zieh- und Zugpausen

konnte bei einem einwandfrei geführten Mischfeuerofen

mit einer nutzbaren Höhe von 18,8 m und einem nutzbaren Querschnitt von 17,5 m<sup>2</sup> einem üblichen Kalksteineinsatz von 270 bis 300 t = 0,82 bis 0,91 t/m<sup>3</sup> Ofenraum, einer üblichen Kalkerzeugung von 155 bis 172 t/24 h

ein überraschend niedriger Koksverbrauch von nur 125 kg je t gebranntem Kalk, entsprechend einem Wärmeverbrauch von nur 875 kcal/kg gebranntem Kalk im normalen Betrieb erreicht werden. Der Glühverlust des Kalkes lag bei 2 bis 3 %.

Abb. 9 gibt die Wärmebilanz eines mit Koks beheizten Streufeuer-Schachtofens wieder. Allerdings ist der Rückgewinn aus der Abgaswärme (Vorwärmung der Beschickung im Ofenschacht) hier nicht berücksichtigt. Links in Abb. 9 sind die bei dieser Untersuchung ermittelten Innen- und auch Manteltemperaturen des Kalkofens wiedergegeben mit höchsten Brenntemperaturen von etwa 1200° und Manteltemperaturen bis 115°.

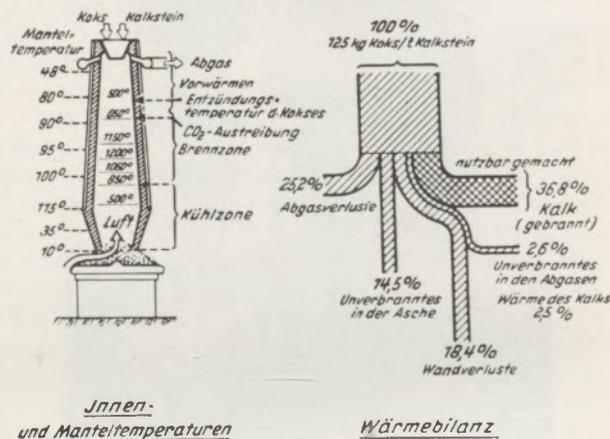


Abb. 9  
Wärmebilanz eines Streufeuer-Kalkschachtofens

Kohlenstaubbeheizte Kalkschachtofen mit Leistungen bis zu 100 t/24 h arbeiten mit Steinkohlen- oder Braunkohlenstaub mit stufenweiser Verbrennung: Abb. 10. Die Staubkohle wird unter regelbarer Luftzuführung verbrannt. Da die Temperaturen im Ofenschacht unter dem Schmelzpunkt der Asche des entgasten Kohlenstaubes liegen, finden Ansätze usw. nicht statt. Der Vorteil der Verwendung von Kohlenstaub wird darin gesehen, daß minderwertige Brennstoffe unter guter Verbrennungsregelung zum Brennen verwendet werden können. Als Betriebszahlen werden außer den in Tafel 3 (Spalte 1) genannten Zahlen noch angegeben:

- Kalksteinstückgröße: bis 400 mm
- Brennstoffverbrauch: 900 bis 1250 kcal/kg gebrannter Kalk
- CO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas: 40%.

Aus dem einfachen zylindrischen Schacht (Abb. 6) entwickelte sich im Laufe der Jahre der im Profil dem Hochofen ähnliche, mit geschweißtem Stahlblech ummantelte neuzeitliche Kalkschachtofen, wo-

Tafel 3. Kalkschächte mit Kohlenstaub- und Gasbeheizung.

| Ofenart  | Kohlenstaub-Schächte      | Generatorgas-Schächte                                 |   |  |  |   | Koksofengas-Schächte                   | Hochfengas-Schächte   |  |  |   |  |   |
|--|---------------------------|---|---|--|--|---|--|---|--|--|---|--|---|
|  |                           | 1   | 2   | 3  | 4  | 5   |  | 6   | 7                                      |  | 8   | 9  | 10  |
| Beheizungsart  | Einheit                   | Braunkohlenstaub                                      | Braunkohlen-generatorgas (Rohbraunkohle) Drehrostgenerator (2,1 m Dmr.) | Generatorgas (Nuß IV) Angebauter Treppenrost-Generator | Generatorgas (Perl- oder Kleinkoks)              | Generatorgas (Steinkohle) mit Innenkern <sup>1)</sup> Gicht: 3 m Dmr. Brennzone: 6 Dmr. | Ferngas                                | Hochfengas  |  | Hochfengas „Ring“-Schachtofen mit 6 Schächten  | Hochfengas <sup>3)</sup> mit Innenkern (Kerndurchmesser 4 m)                                | Hochofen- + Koksofengas 3 Doppelöfen = 6 Schächte  | Hochfengas ohne Gasvorwärmung Gasdruck + 80 mm WS Abgaszug — 110 mm WS 3 Brennerreihen  |
|  |                           |   |   |  |  |   |  | Gas kalt  | mit Gasvorwärmung auf 350 <sup>0</sup> |  |   |  |   |
| Ofendaten bzw. nutzbare Ofenhöhe                                       | m                         | 16,5  | —   | 11   | 16   | 25  | 16                                     |   |  | 18   | 22,6  | 17   | Zwei Öfen<br>Gesamthöhe 24,7<br>nutzbare Höhe 17,0 u. 18,0  |
| Ofenquerschnitt  | m <sup>2</sup>            | 7   | —   | oval: 1,75 × 7,80 m<br>= ~ 13,5 m <sup>2</sup>         | oval: 2 × 4,5 m<br>= ~ 10 m <sup>2</sup>         | Kern: 4,3 m Dmr.<br>Kern unten: 3,4 m<br>11,6 m <sup>2</sup><br>290                     | oval: 2 × 4,5 m<br>~ 10 m <sup>2</sup> |   |  | oval: außen 11,5 m<br>innen 5,5 m Dmr.<br>= 15,7 m <sup>2</sup><br>283 m <sup>3</sup> (Brennermitte) | Brennzone 6 m Dmr. = 28,3 m <sup>2</sup><br>Brennquerschnitt ~ 15,7 m <sup>2</sup>          | oval: 5,7 × 1,8 ~ 10 m <sup>2</sup><br>Brennzone: 3 bis 4 m hoch   | unten 2,16 Dmr.<br>oben 1,86 Dmr.<br>Brennzone 3,67 m <sup>2</sup><br>47 m <sup>3</sup>   |
| Ofenraum   | m <sup>3</sup>            | 115   | 75  | 149  | 160  |   | 160                                    |   |  |  | ?   | 170 m <sup>3</sup>   | 27 <sup>7)</sup> bzw. 33<br>(44 bzw. 48)<br>306 bzw. 375<br>24 bzw. 29  |
| Leistung t gebrannter Kalk (t Kalkstein)                               | t/24 h                    | 30<br>(50)  | 22,5<br>(38)  | 20 bis 43<br>(33 bis 70)                               | 60; bei Absaugung: 77,5 t (116)<br>68 bis 177    | 75 bis 100<br>(120 bis 170)<br>270 bis 360  | 60<br>(100)<br>250                     |   |  | 70<br>(115)<br>186<br>10,2   | (160 t Kalkstein) <sup>4)</sup><br>(~ 250) <sup>5)</sup><br>?                               | 50 t,<br>bei Absaugung: 70 bis 80 t<br>208; bzw. 312<br>12,2; bzw. 18,3  | 27 <sup>7)</sup> bzw. 33<br>(44 bzw. 48)<br>306 bzw. 375<br>24 bzw. 29  |
| Bezogene Leistung*)  | kg/m <sup>2</sup> h       | 180   | —   | 5,6 bis 12   | 250 bis 323 kg/m <sup>2</sup> h<br>15,6 bis 20,2 | 270 bis 360<br>14   | 250                                    |   |  |  |   |  |   |
| Bezogene Leistung*)  | kg/m <sup>3</sup> h       | 11  | 12,5  | 5,6 bis 12   | 15,6 bis 20,2                                    | 14  | 15,6                                   |   |  |  |   |  |   |
| Brennstoffheizwert H <sub>u</sub>                                      | kcal/kg(Nm <sup>3</sup> ) | 5220  | 2200<br>Rohbraunkohle   | ~ 7300<br>Steinkohle                                   | 6000<br>Koks                                     | ~ 7000<br>Steinkohle  | 4000                                   | ~ 900   | ~ 900                                  | ~ 900  | 860 bis 920   | Gichtgas ~ 985<br>Koksofengas ~ 4000   | 800 bis 960, im Mittel 885  |
| Brennstoffverbrauch, bezogen auf gebrannten Kalk*)                     | %                         | 22  | 1020 m <sup>3</sup> Gas/t<br>mit 1150 kcal                              | 17 bis 23  | 23 bis 24  | 13 bis 16   | 230 bis 280 Nm <sup>3</sup> /t         | 1390 bzw.<br>1700 Nm <sup>3</sup> /t  | 1210 Nm <sup>3</sup> /t                | 1080 Nm <sup>3</sup> /t <sup>2)</sup>  | 660 bis 760, im Mittel 710 Nm <sup>3</sup><br>je t Kalkstein <sup>4)</sup>                  | 650 Nm <sup>3</sup> Gichtgas + 100 bis<br>165 Nm <sup>3</sup> Koksofengas/t <sup>6)</sup><br>H <sub>u</sub> des Mischgases = 1550 kcal/Nm <sup>3</sup> | 1075 Nm <sup>3</sup> /t gebrannter Kalk<br>725 Nm <sup>3</sup> /t Kalkstein   |
| Wärmeverbrauch, bezogen auf gebrannten Kalk*) oder in () auf Kalkstein | kcal/kg                   | 1150  | 1173  | 1200 bis 2100  | 1400   | 1000 bis 1100   | 950 bis 1120                           | 1340 bzw. 1640  | 1160                                   | 1000   | (632 kcal/t Kalkstein) <sup>4)</sup>  | 1200 bis 1500  | 850 bis 975 kcal/kg gebrannter Kalk<br>(580 bis 650 kcal/kg Kalkstein)  |
| Ofenwirkungsgrad   | %                         | 66  | 60  | 36 bis 63  | 54   | 69 bis 76   | 68 bis 79                              | 57 bzw. 46,5  | 65,5                                   | 76   | 67  | 58   | 78 bis 80   |
| Abrieb   | %                         |   |   |  |  | 1% Staub (bezogen auf das Ausbringen)   |  |   |  |  | 5 bis 10% Staub   |  | 5 bis 20% Staub (je nach der Kalksteinsorte)  |
| Bedienungsmannschaft   |                           |   |   | 3 bis 7 je Schicht                                     | 2 bis 3  |   | 2 bis 3                                |   |  |  | 1 Mann/Schicht und Ofen   |  | 1 Mann/Schicht  |
| Luftüberschub  | %                         |   |   |  |  |   |  | 0 bzw. 50   | 30                                     |  |   | Ofenfutterhaltbarkeit<br>~ 1 Jahr  | Ofen wird in 3 Schichten = 24 h/Tag<br>betrieben  |
| Kalkstückgröße   | mm                        |   |   |  | 150 bis 250                                      | 100 bis 200   |  |   |  |  | etwa 30 bis 130 mm ist die für den<br>Hochofen abgeseigte Kalkstückgröße.<br>Kühlzone ~ 5 m | Schwefel im gebrannten Kalk: 0,07%<br>CO <sub>2</sub> im gebrannten Kalk: 0,7%   | 150 bis 300 mm<br>Stahlwerkskalk: 0,5—1,5% Rest-CO <sub>2</sub><br>Hochofenkalk: 6—10% Rest-CO <sub>2</sub><br>Kühlzone ~ 2,5 m |
| Quelle   |                           | P. Rosin (1925)<br>Mitt. Wärmestelle<br>Kalkindustrie | Arch. Wärmewirtsch. 9 (1928)<br>S. 143/44                               | Lochner-Ofen   | Betriebsdaten                                    | Chorzow O/S.  | Wärmestelle<br>Düsseldorf              | Nach Berechnungen von<br>A. Schack: Arch. Wärmewirtsch. 7 (1926) S. 65/69;<br>309/11. |  | Wärmestelle<br>Düsseldorf  | Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 509/12  | Betriebsangaben nach Untersuchung<br>„Wärmestelle Düsseldorf“ (1927)   | Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 1305/17<br>und Untersuchung „Wärmestelle<br>Düsseldorf“ (1938)                                      |

\*) Stahlwerkskalk

1) Wind wird im inneren Kern auf ~ 250<sup>0</sup> vorgewärmt, die Erstluft im Ofenmauerwerk auf 150<sup>0</sup>. Brennstoff: Steinkohle oder oberschlesische Griebköhle, Brennzone: Schamotte, Segerkegel 32/33; Abkühlzone: Schamotte, Segerkegel 30.

2) Innere und äußere Ringleitung mit Düse; Windzuführung 3,5 m unterhalb der Gasdüse; Vorwärmung des Windes durch den heißen Kalk bis auf 600<sup>0</sup>. Gichtgasverbrennungstemperatur: 1300<sup>0</sup>.

3) Staubgehalt: 0,06 bis 0,2 g/m<sup>3</sup>. Außen- und Innenheizung. Sauggebläse: Unterdruck bis 250 mm WS; Gichttemperatur: 350<sup>0</sup>; Abgasmenge 72 000 m<sup>3</sup>/h. Unterdruck auf der Gicht 180 bis 220 mm WS. Abgaszusammensetzung: 21 bis 31% CO<sub>2</sub>, bis 0,4% CO, bis 5% O<sub>2</sub>.

4) Ofen erzeugt „Hochfengas“ mit 10 bis 20% CO<sub>2</sub>. Zum Vergleich sind die Daten auf Kalkstein bezogen. Zur Umrechnung auf gar gebrannten Kalk müssen die Werte durch den Faktor 1,7 dividiert werden.

5) Brennquerschnitt = Querschnitt der Brennzone abzüglich Innenkernquerschnitt. 250 kg/m<sup>2</sup> wurde des besseren Vergleichs wegen mit den anderen Ofen auf gar gebrannten Kalk bezogen.

6) Koksofengas: Zusatz 15 bis 25%.

7) Ofen erzeugt Stahlwerkskalk oder Hochfengas. Bei Erzeugung von „Hochfengas“ beträgt die Leistung etwa 33 t/24 h. Kaltwindzuführung 2,50 m unterhalb der untersten Brennerreihe. Vorwärmung des Windes durch gleichzeitige Kühlung des heißen Kalks wurde bis 800<sup>0</sup> und höher gemessen.

Beheizung: 18 Außendüsen in einer Brennerreihe (1,80 m Höhe über dem Ziehrost) mit 70% der Gasmenge.  
1 Mitteldüse mit etwa 30% der Gasmenge. Außerdem erfolgt die Luftzuführung durch diese Düse.

bei gleichzeitig die Gasbeheizung (2, 13) wegen ihrer vielen Vorteile bevorzugt wurde. Abgesehen davon, daß man die zur Kohlebeschickung erforderlichen Leute einspart und bei Gasbeheizung den Brand viel besser überwachen und beeinflussen kann, fällt auch die Verunreinigung des Kalks durch Brennstoffasche und bei schwefelarmen Gasen vor allem auch die Schwefelaufnahme fort.

Für den metallurgischen Kalk ist die Frage des Schwefelgehaltes von besonderer Bedeutung. Im allgemeinen findet man im Schrifttum fast ausschließlich Angaben über den Schwefelgehalt angeführt, der in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Vergasungsbrennstoffes schwankt. Etwa 70 bis 80% der Schwefelmenge aus dem festen Brennstoff setzen sich um und sind im Abgas wiederzufinden. Bei flüssigen Brennstoffen dürfte fast sämtlicher Schwefel in das Abgas übergehen. Der Gesamtschwefel liegt in einem Frischgas wohl ausschließlich als Schwefelwasserstoff  $H_2S$  vor. Ein geringer Bruchteil wird als organischer Schwefel in Form von Schwefelkohlenstoff vorkommen und bei ungünstiger Vergasung auch als Schwefeldioxyd. In den Brennstoffen sind folgende Schwefelgehalte im Durchschnitt vorhanden:

|                                |                                    |
|--------------------------------|------------------------------------|
| Braunkohlen-Generatorgas       | } 0,1 bis 8,0 g S/Nm <sup>3</sup>  |
| Steinkohlen-Generatorgas       |                                    |
| Koks-Generatorgas              |                                    |
| Mischgas (Koksogas + Gichtgas) | 2 bis 5 g S/Nm <sup>3</sup>        |
| Hochofengas                    | Spuren                             |
| Koksogas, Ferngas              | (Spuren) bis 5 g S/Nm <sup>3</sup> |

In Generator-Frischgasen liegen etwa 70 bis 90% als Schwefelwasserstoff vor.

Da sich das Gewicht von Schwefel zu Schwefeldioxyd wie 1:2 verhält, ergeben sich in den Abgasen etwa folgende Gehalte an Schwefeldioxyd:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Braunkohlen-Generatorgas | } 0,1 bis 8,0 g SO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> Abgas |
| Steinkohlen-Generatorgas |  |
| Koks-Generatorgas        |  |
| Mischgas                 | 2 bis 4 g „ „  |
| Koksogas                 | 0,1 bis 2 g „ „  |
| Ferngas                  | meist nur Spuren                                       |
| Heizöl                   | Spuren bis 5 g (und höher)/Nm <sup>3</sup> Abgas       |

Der Rohkalkstein ist — falls er nicht durch Gips ( $CaSO_4$ ) verunreinigt ist — praktisch schwefelfrei (0,007 bis 0,010% S). Im gebrannten Kalk wird aber die 10- bis 40fache Schwefelmenge festgestellt, die also nur durch den Brennstoff (Kohle, Koks, Gas) mit dem Kalk gebrannt wird, hereingekommen sein kann (14).

Koks, Koksgrus, Kohle und Braunkohlenbriketts haben in der Form von Pyrit, organischem und Sulfatschwefel Schwefelgehalte bis zu 1,5%, manche Gase, wie Generatorgas, sogar bis zu 8 g S/Nm<sup>3</sup>, die fast völlig im Schachtbrennofen vom Kalk auf-

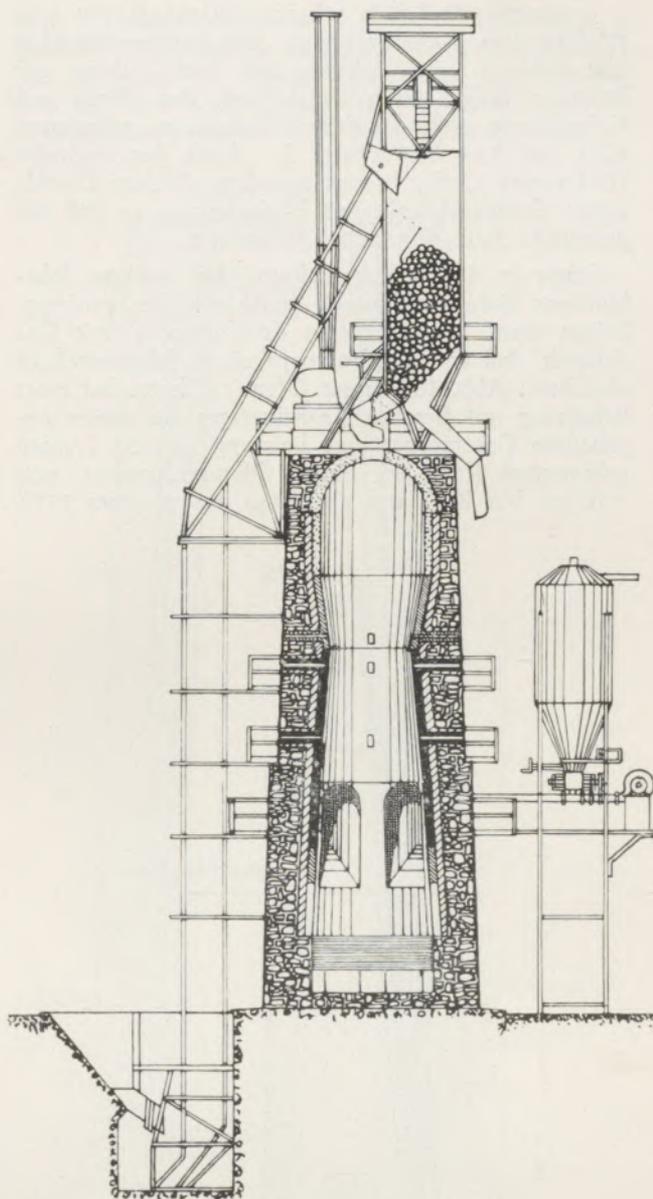


Abb. 10  
Kalkschachtofen mit Kohlenstaubfeuerung  
(Bauart Dr. C. Otto & Comp.)

genommen werden, da gebrannter Kalk mit steigender Temperatur in stärkstem Maße Schwefel unter Bildung von Kalziumsulfid  $CaS$  und weiterer Oxidation zu Gips aufnimmt. Die Schwefelaufnahme beträgt bei 200° rd. 26%, bei 1000° dagegen — und das ist gerade die Brenntemperatur — 97,8% (15). Da Gips sich erst bei 1375° vollkommen zersetzt, würde also bei den in den Kalköfen herrschenden Temperaturen der sich bildende Gips unzersetzt im Stahlwerkskalk bleiben, vgl. auch Abb. 24. Ein idealer Brennstoff für das Kalkbrennen ist das Hochofengichtgas, das praktisch keinen Schwefel enthält. Die Analyse eines mit Hochofengas gebrannten Stahlwerkskalks wies auch nur 0,07% S auf, gegenüber mit Koks gebranntem Kalk, der Schwefelgehalte bis 0,40% hatte (14).

In einem mit Kohle beheizten Ringkalkofen (16) erfolgte eine Aufschwefelung des Stahlwerkskalkes von 0,05% S im Rohkalk auf 0,26% S im gebrannten Kalk. Nach Umstellung des Ofens auf Koksofengas sank der Schwefelgehalt im gebrannten Kalk auf 0,13 bis 0,16% S. Auch das englische Hüttenwerk Corby brennt aus dem gleichen Grunde seinen Stahlwerkskalk mit Hochofengas, so daß der gebrannte Kalk nur 0,04% S enthält.

Schon in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts löste der Schwede Fanehjelm die Schwierigkeiten eines einwandfreien Kalkbrennens mit Gas dadurch, daß er im Ofeninnern einen Schamottekern einführte: Abb. 11. Dieser Ofen (17) hatte bei einer Beheizung mit Braunkohlenbrikettgas aus einem angebauten Gaserzeuger eine Leistung von 20 Tonnen gebranntem Kalk bei einem Ofendurchmesser von 2,70 m. Der Kalk war allerdings nur zu etwa 75%

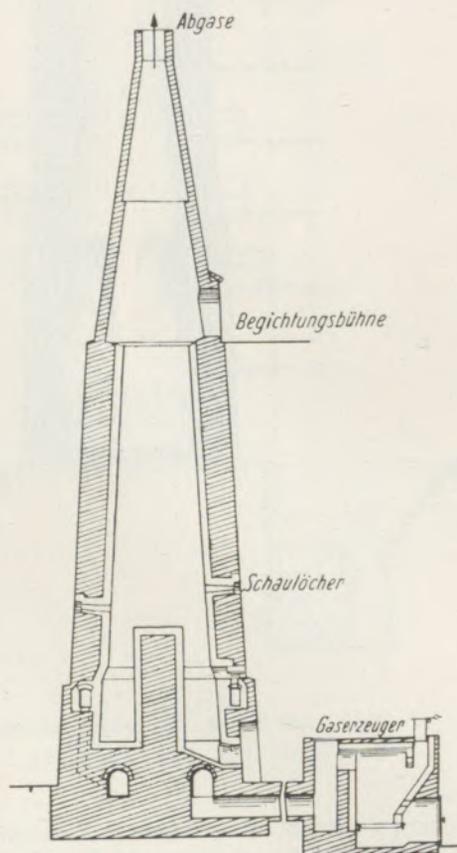


Abb. 11  
Fanehjelm-Kalkschachtöfen mit Gasbeheizung

gar gebrannt. Insbesondere bei Öfen mit hoher Leistung und daher großen Querschnitten wird heute ein Kern oder „Pilz“ für zentrale Gasführung eingebaut (18), durch den außerdem das Gas beim Durchgang vorgewärmt wird. Braunkohlenbrikettgas führt übrigens wegen des höheren Heizwertes ( $H_u = 1400$  bis  $1550$ , mit Teer bis  $1730$  kcal/Nm<sup>3</sup>) leichter zum Schmelzen, auch ist die Ofenhaltbarkeit bei diesem Gas niedriger als bei heizwertärmeren Gasen. Allgemein kann man wohl sagen, daß die Ofenhaltbarkeit in der Reihenfolge Streufeuer, Hochofen-

gas, Koksgeneratorgas, Koksofengas (Fergas, Stadtgas) und Braunkohlenbrikettgas abnimmt. Bei hochwertigen Gasen entsteht leicht bei der Verbrennung an den Gaseintrittsstellen Überhitzung des feuerfesten Mauerwerks durch Stichflammen. Ist die Mauerung nicht einwandfrei, so drückt das Gas nach außen und verbrennt zwischen Blechmantel und Isolierung, so daß besonders bei undichtem Blechpanzer hier beträchtliche Schwierigkeiten auftreten können. Es ist daher unbedingt auf einen dichten, geschweißten Panzer Wert zu legen.

Es hat sich aus diesen Gründen als vorteilhaft gezeigt, Starkgase zur Milderung der Verbrennungstemperatur zu „magern“, indem Abgas beigemischt wird.

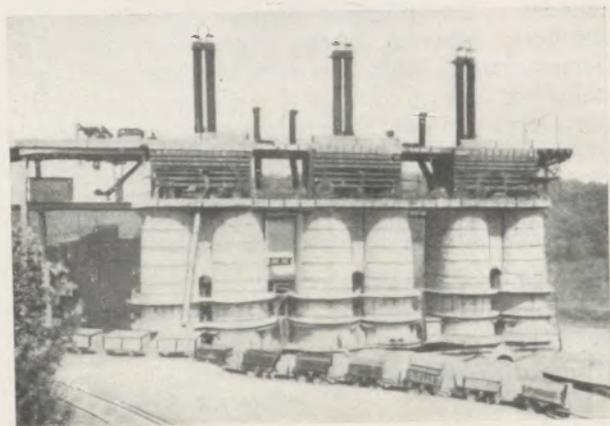


Abb. 12  
6 Kalköfen mit Generator- und Fergasbeheizung  
(Bauart Dr. C. Otto & Comp.)

Die Beheizung durch das teure Koksofengas (Fergas) ist eine Wirtschaftlichkeitsfrage. Technisch bietet dieses Gas keine Schwierigkeiten: Abb. 12. Ein Mischgasbetrieb mit Hochofengas unter Zusatz von 10 bis 25% Koksofengas ist schon in den Jahren 1927/30 im Ruhrgebiet mit Erfolg durchgeführt worden: Abb. 13. Diese Beheizung hatte

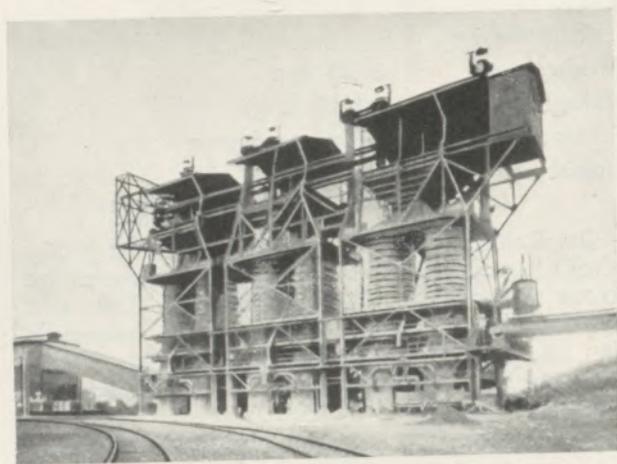


Abb. 13  
Kalkschachtöfen mit Hochofen- und Koksofengasbeheizung  
(bis 80 t gebr. Kalk/24 h und Ofen)  
(Bauart Dr. C. Otto & Comp.)

sich bewährt und der erhaltene Stahlwerkskalk war nicht nur gütemäßig einwandfrei, sondern zeigte auch metallurgische Vorteile: Er war sehr rein und nicht durch die Asche eines festen Brennstoffs verunreinigt. Dadurch wurde die Basizität des Kalks gesteigert, was sich in einer Einsparung der Kalkmenge im Stahlwerk auswirkte. Nach einer durch die „Wärmestelle Düsseldorf“ durchgeführten Untersuchung dieser Öfen wurden im Mittel folgende Betriebsdaten festgestellt (vergleiche auch Tafel 3, Spalte 10):

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Mischgasanalyse       | 4,4 % CH <sub>4</sub>               |
| 7,2 % CO <sub>2</sub> | 0,4 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| 28,2 % CO             | 0,4 % O <sub>2</sub>                |
| 9,6 % H <sub>2</sub>  | 49,8 % N <sub>2</sub>               |

## Abgasanalyse

|                 |              |
|-----------------|--------------|
| CO <sub>2</sub> | 25 bis 35 %  |
| CO              | 0,6 bis 5 %  |
| O <sub>2</sub>  | 0,6 bis 10 % |

## Zusammensetzung des gebrannten Kalks

|                                      |                         |
|--------------------------------------|-------------------------|
| 93,8 % CaO                           | 1,5 % MgO               |
| 3,0 % SiO <sub>2</sub>               | 0,7 % CO <sub>2</sub>   |
| 0,3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,3 % CaSO <sub>4</sub> |
| 0,3 % FeO                            | 0,07 % S                |

|                           |                                     |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Abgastemperatur           | 300 bis 400°                        |
| Saugzug an der Gicht      | i. M. 70 mm WS                      |
| Mischgasverbrauch (i. M.) | 2500 Nm <sup>3</sup> /h             |
| Wärmeverbrauch            | 1200 bis 1500 kcal/kg<br>gebr. Kalk |

## Wärmebilanz:

Zugeführte Wärme 3,83 · 10<sup>6</sup> kcal/h = 100,0 %

## Abgeführte Wärme

|               |                        |   |          |
|---------------|------------------------|---|----------|
| Nutzwärme     | 1,93 · 10 <sup>6</sup> | „ | = 50,4 % |
| Abgasverlust  | 1,50 · 10 <sup>6</sup> | „ | = 39,2 % |
| Unverbranntes | 0,07 · 10 <sup>6</sup> | „ | = 1,8 %  |
|               | 3,50 · 10 <sup>6</sup> | „ |          |

## Fehler der Bilanz,

|                                     |                        |   |         |
|-------------------------------------|------------------------|---|---------|
| Strahlungs- und<br>Leitungsverluste | 0,33 · 10 <sup>6</sup> | „ | = 8,6 % |
|                                     |                        |   | 100,0 % |

In den Vereinigten Staaten von Amerika ist man fast restlos zum Gasschacht-Ofen übergegangen, was allerdings vor allem mit dem Vorhandensein von Naturgas (Erdgas) zusammenhängen dürfte (19). Gegenüber der Beheizung mit festen Brennstoffen wird die besondere Güte des mit Naturgas gebrannten Kalks hervorgehoben, da dieses Gas schwefelfrei ist und keine Asche gibt (19). Für einen 20-t-Ofen bestehen die Gasbrenner aus einem Rohr von 25 mm Durchmesser, die in Schutzhöhren von 900 mm Länge und 75 mm lichte Durchmesser eingesetzt sind und 230 mm in die Brennzonen hineinragen. Zwei Brenner gehen bis in die Mitte des Ofens. Die Luftzuführung erfolgt im Zwischenraum der beiden Brennerrohre von 25

und 75 mm Durchmesser. Der Gasdruck wird je nach der Ofenleistung zwischen 900 und 1400 mm WS gehalten. Je Tonne gebrannten Kalk werden 150 bis 170 Nm<sup>3</sup> Erdgas (Hu = 9000 kcal/Nm<sup>3</sup>) benötigt, entsprechend 1450 kcal/kg gebr. Kalk.

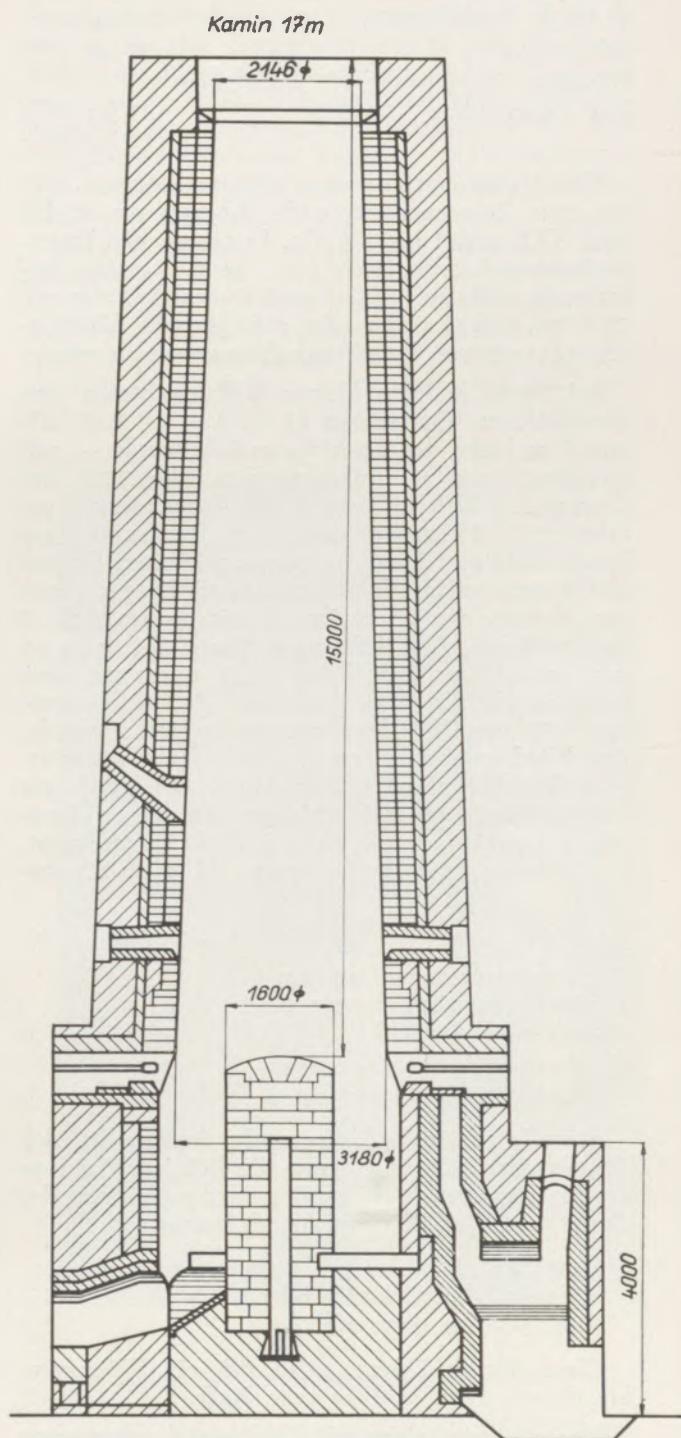


Abb. 14  
Mit Generatorgas beheizter Kalkschacht-Ofen

Einen kleinen, mit Generatorgas beheizten Schacht-Ofen für eine Tagesleistung von 20 t gebranntem Stahlwerkskalk zeigt Abb. 14. Am Ofen sind 4 Gaserzeuger unmittelbar angebaut, in denen

(böhmische) Braunkohlenbriketts ( $H_u = 5000 \text{ kcal/kg}$ ) vergast werden. Die Betriebsdaten dieses Ofens sind folgende:

|   |  |
|---|--|
| Schachthöhe (Brenner bis Gichtverschluß)                      | 15 m   |
| Ofenquerschnitt in der Feuerzone<br>(3,18 m Durchmesser)      | $9,6 \text{ m}^2$  |
| Schachthinhalt  | $70 \text{ m}^3$   |
| Bezogene Ofenleistung bei natürlichem<br>Zug (Kaminhöhe 17 m) | $87 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$<br>$= 12 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$ |

Die Abgastemperatur liegt zwischen  $140$  bis  $200^\circ$  bei einer Zusammensetzung des Abgases von  $20$  bis  $21\% \text{ CO}_2$  und  $1$  bis  $7\% \text{ O}_2$ . Es gelang, den Brennstoffverbrauch von  $36\% = 1800 \text{ kcal/kg}$  gebrannten Kalk auf  $26\% = 1300 \text{ kcal/kg}$ , also um  $28\%$  zu senken, indem der anfangs hohe Gasüberschuß in geringen Luftüberschuß umgewandelt wurde.

Bei einem anderen kleinen Kalkschachtofen von quadratischem Querschnitt ( $1,5 \cdot 1,5 = 2,25 \text{ m}^2$ ) und  $5 \text{ m}$  Höhe der Beschickungssäule wurde — mit Ausnahme von  $4$  Außenbrennern, die  $10\%$  der Gasmenge erhielten — nur mit Innenheizung gearbeitet:  $32$  Heizrohre von  $26 \text{ mm}$  Durchmesser aus hitzebeständigem Stahl in wassergekühlten Rohren und  $4 \text{ mm}$  weiten Gasausströmungsöffnungen ragen von oben in den Ofen, ähnlich wie dies in Abb. 5 dargestellt ist. Zur Beheizung diente Mischgas aus Koksofengas und Gichtgas mit einem mittleren Heizwert  $H_u$  von  $1900 \text{ kcal/Nm}^3$ , das unter Druck von  $700 \text{ mm WS}$  den Brennern zugeführt wurde. Der Wind gelangte durch  $2$  Sättel und einen mittleren Verteilerbalken in den Ofen. Es wurde ein Stahlwerkskalk guter Stückigkeit mit einem Restgehalt von nur  $1$  bis  $1,5\% \text{ CO}_2$  gebrannt. Leistungszahlen dieses Mischgas-Schachtofens:

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| Ofenleistung   | $8 \text{ t gebr. Kalk/24 h}$  |
| Ofenleistung bezogen auf den<br>Ofenquerschnitt ( $= 3,5 \text{ t gebr. Kalk/m}^2$<br>und $24 \text{ h}$ ) | $145 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ |
| Ofenleistung bezogen auf den<br>Ofeninhalt ( $= 710 \text{ kg/m}^3$ u. $24 \text{ h}$ )                    | $29 \text{ kg/m}^3 \text{ h}$  |

Beim Betrieb des Ofens wurde festgestellt, daß die Gasverteilung und damit die Beheizung um so gleichmäßiger ist, je niedriger der Heizwert des Gases liegt. Der Wärmeverbrauch betrug

$403 \text{ Nm}^3$  Mischgas/t Kalkstein, entsprechend  
 $783 \text{ kcal/kg}$  Kalkstein oder  
 $1300 \text{ kcal/kg}$  gebr. Kalk

Ohne Wasserkühlung ergab sich ein Wärmeverbrauch von  $1100 \text{ kcal/kg}$  gebr. Kalk.

Abb. 15 zeigt einen mit Blechmantel gepanzerten neuzeitlichen Generatorgas-Schachtofen mit einer Tagesleistung von  $80 \text{ t}$  gebranntem Kalk. Zur Erreichung hoher Leistungen werden derartige Schachtofen zum Brennen von Erzen, Kalkstein, Dolomit usw. mit Saugzug betrieben, d. h., die Luft wird unten eingesaugt oder in selteneren Fällen auch unter Druck eingeblasen, wobei eine starke Kühlung des

heißen Brenngutes unter gleichzeitiger Vorwärmung der Verbrennungsluft bis auf  $600^\circ$  und höher erreicht wird.

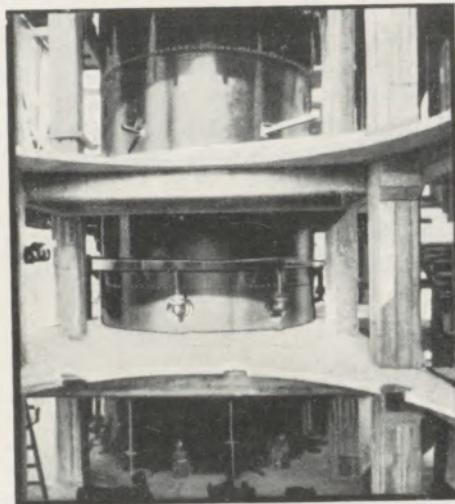


Abb. 15  
Gasschachtofen,  $80 \text{ t}$  gebr. Kalk in  $24 \text{ h}$

Hochofengas genügt nach den zahlreichen heute vorliegenden Betriebserfahrungen als Brennstoff allein. Es bietet sogar gegenüber den anderen

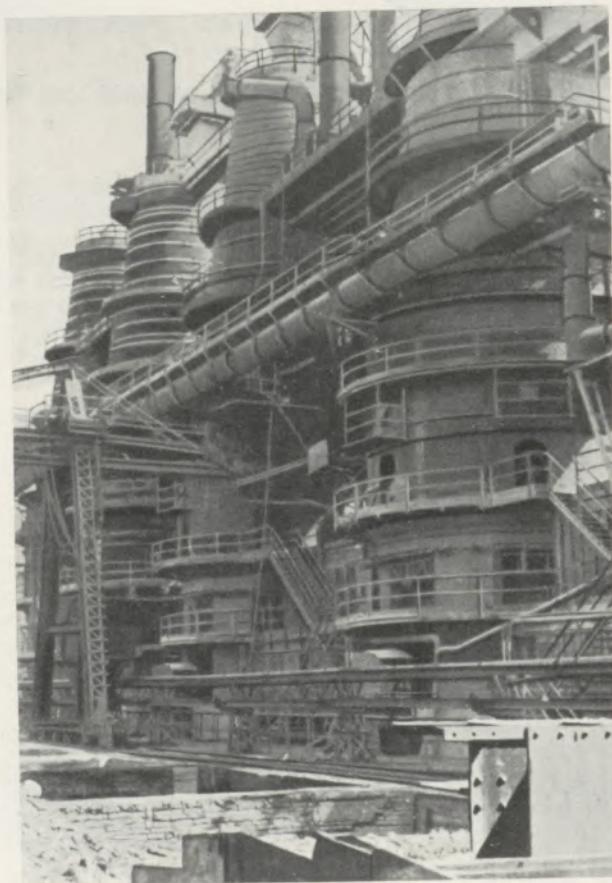


Abb. 16  
Mit Hochofengichtgas beheizte Großschacht-Kalkbrennöfen

hochwertigen Gasen und auch festen Brennstoffen manche Vorteile. Schon vor mehr als hundert Jahren versuchte Aubertot im Jahre 1811 Hochofengas zum Kalkbrennen unmittelbar auf der Hochofengicht auszunutzen und 1823 wird über die Verwertung der Hochofengichtflamme zum Betrieb von Kalköfen auf Hüttenwerken in der Eifel berichtet (20).

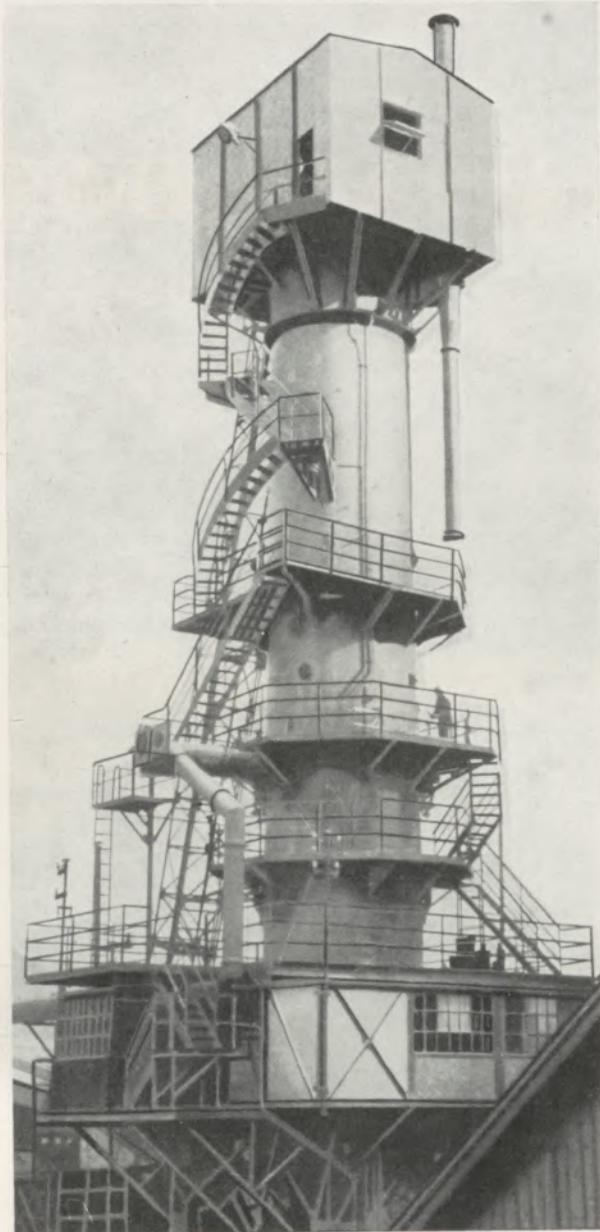


Abb. 17  
Neuzeitlicher Kalkschachtofen mit Hochofengichtgasbeheizung für 35 t gebr. Kalk/24 h (Bauart Ignis — Eckardt & Hotop)

Die Tafel 3 bringt eine Übersicht über Betriebsdaten von Kalkschachtofen, die mit verschiedenen gasförmigen Brennstoffen beheizt werden.

Die Verwendung von Hochofengas macht die Aufstellung der Kalkbrennöfen allerdings in der Nähe der Hochofenwerke selbst erforderlich,

da die Fortleitung des heizwertarmen Gichtgases in Rohrleitungen über größere Entfernungen als 10 km wegen der hohen Kosten für die Drucksteigerung unwirtschaftlich ist. Zwar sind die Frachtkosten des Rohkalksteins für die Aufstellung der Brennöfen von Einfluß, jedoch nicht entscheidend, wenn der Brennstoff zum Kalksteinbrennen billig ist. Auch in den Vereinigten Staaten (21) wird auf die große Wirtschaftlichkeit der Verwendung von Hochofengas hingewiesen, wobei Rekuperatoren zum Schutz des Abgasventilators auf der Kalkofengicht und zur Gasvorwärmung verwendet werden. Die Brenner der mit Hochofengas beheizten amerikanischen Kalköfen sind meist wassergekühlt.

Über die ersten mit Gichtgas beheizten Großschachtofen in Kladno liegt ein umfassender Bericht (22) vor, der durch neuere Betriebszahlen (21) ergänzt, in Tafel 3, Spalte 9, zusammengefaßt ist. Abb. 16 gibt eine Ansicht dieser Öfen wieder. Der gebrannte Kalk gelangt unmittelbar nach dem Abziehen und Absieben in die Hochofengichtkübel.

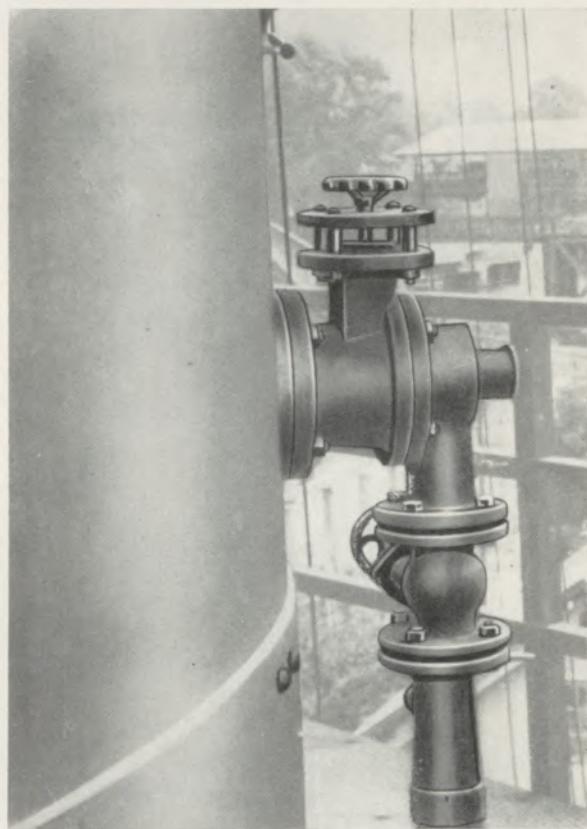


Abb. 18  
Gichtgasbrenner am Kalkschachtofen nach Abb. 17

Abb. 17 zeigt einen neuzeitlichen Kalkschachtofen für Hochofen-Gichtgas-Beheizung (21). Die Brenneranordnung ist in Abb. 18 wiedergegeben. Über die Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen (21) an diesem Ofen mit weit über 1000 Einzelmessungen, die in Tafel 3, Spalte 11, zusammengestellt sind, wurde schon 1938/39 eingehend berichtet (23). Tafel 4 bringt eine charakteristische Analyse des in diesem

Ofen gebrannten Stahlwerkskalks. Auffallend ist auch hier, wie bei allen mit Gichtgas gebrannten Kalksteinen, der überaus geringe Schwefelgehalt.

Tafel 4. Analyse eines mit Gichtgas gebrannten Stahlwerkskalks (Wochendurchschnitt).

|          |   |
|----------|---|
| 91 — 95  | % CaO   |
| 0,12     | % SiO <sub>2</sub>  |
| 0,29     | % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 4        | % MgO   |
| 0,016    | % S   |
| 2,6—4,35 | % Glühverlust (CO <sub>2</sub> )                                  |

Umfangreiche Temperaturmessungen mit dem Farbpyrometer „Bioptix“, mit Thermoelementen und Durchfluß-Thermoelementen ergaben ein genaues Bild über die Temperaturverteilung im Ofeninnern: Abb. 19. Die Messungen waren wertvolle Unterlagen für Verbesserungen, die sich in einer Leistungssteigerung des Ofens und Güteverbesserung des Stahlwerkskalks auswirkten. Während im einschlägigen Schrifttum über die Höhe der Kalk-

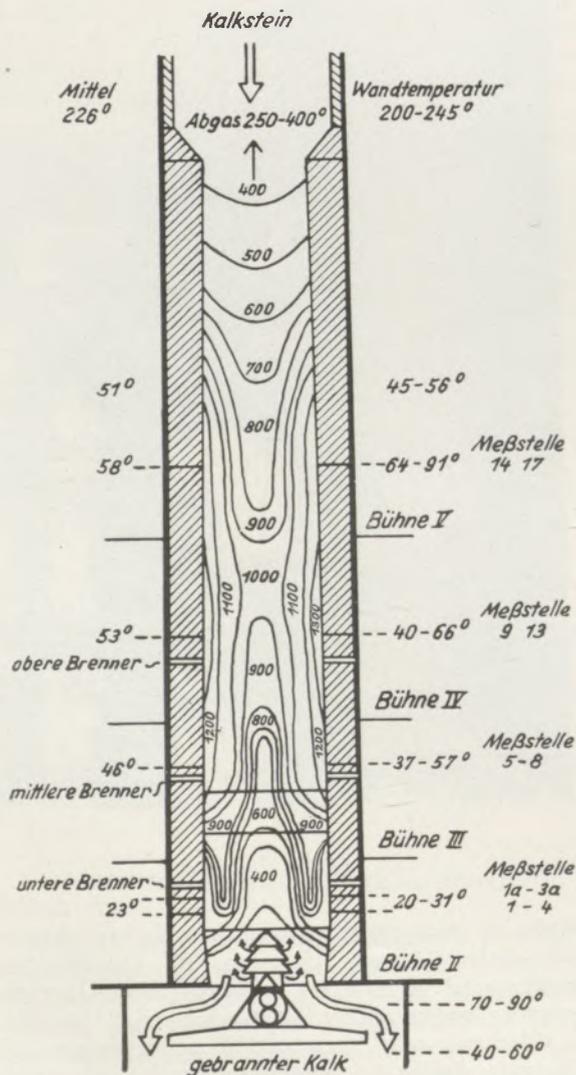


Abb. 19  
Temperaturen im gichtgasbeheizten Kalkofen

brenntemperatur nur Höchstwerte bis etwa 1200° genannt werden, konnten Durchschnittstemperaturen der glühenden Kalkstücke selbst von 1280 bis 1320° mit dem Farbpyrometer als wahre Temperatur ermittelt werden. Niedrigere Temperaturen machten sich sofort in einem schlechten Ausbrand des Kalksteins bemerkbar, so daß Restgehalte von 20% CO<sub>2</sub> und höher die Folge waren. Die Temperaturmessung im Ofeninnern erfolgte mit Durchfluß-Thermoelementen aus hitzebeständigem Chromnickelrohr. Auf diese Weise wurden die in Abb. 19 eingezeichneten Schachttemperaturen ermittelt. Bemerkenswert ist die sehr hohe Windvorwärmung durch Abkühlung des gebrannten Kalks unterhalb Bühne III, die bis zu 800°, teilweise noch höher stieg! Daß es sich an dieser Stelle um Luft und nicht etwa um heiße Flammengase handelte, wurde durch Abgasanalysen einwandfrei festgestellt. Bei dieser Untersuchung wurde durch die Mitteldüse noch kein Gas, sondern nur Verbrennungsluft zugeführt. Die Zuführung von Gas durch die Mitteldüse brachte aber als Ergebnis der Untersuchung wesentlich günstigere Leistungszahlen.

Der Vorteil einer guten Ofenisolierung (Kieselschicht und geschweißter Blechpanzer) zeigte sich in den niedrigen Wandtemperaturen in Höhe der Brennzone von 53 und 58° (vgl. Abb. 19), während die Temperatur der Kalkstücke in dieser Höhe 1325° betrug. Im oberen, nicht isolierten Ofenschacht wurden jedoch Wandtemperaturen von 226° bei Außentemperaturen von 0 bis -10° gemessen. Die Wärmebilanz dieses Ofens ist in Abb. 20 wiedergegeben.

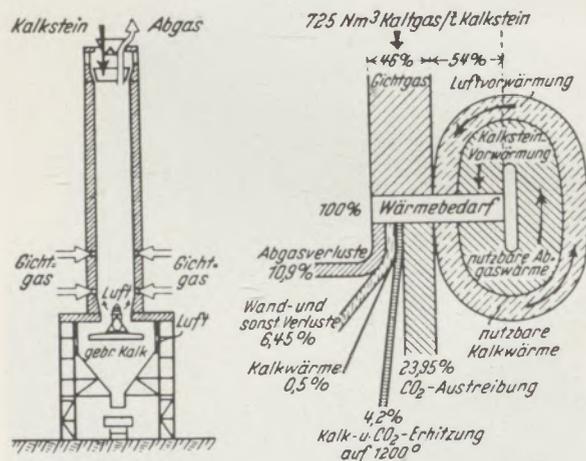


Abb. 20  
Wärmebilanz eines gichtgasbeheizten Kalkschachtofens

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Verhalten des Kalksteins im Ofen geschenkt, da manche Kalksteinsorten sich im gasbeheizten Ofen nur schlecht oder anscheinend überhaupt nicht brennen lassen. Im ganzen wurden 7 verschiedene Kalksteinsorten, u. a. aus dem Ruhrgebiet, aus Mitteldeutschland und aus Italien gebrannt. Die aufgegebene Stückgröße, Abb. 21, schwankte zwischen 80 und 300 mm; Feingut unter 80 mm wurde ausgegabelt.



Abb. 21  
Kalkstein-Stückgröße

- Kalkstein „L“ in der Gichtschüssel,
- Kalkstein „M“,
- Kalkstein „N“.

Von jedem Kalkstein wurden vorher Probefahrungen im Laboratorium mit Gas durchgeführt, die mit dem Grobbrennversuch gut übereinstimmen. Schon der äußerlich erkennbare Kornaufbau sowie die Gefüge- und Oberflächenbeschaffenheit der Kalksteine geben gewisse Aufschlüsse über das Brennverhalten. Ein hoher Kieselsäuregehalt scheint jedoch besonders nachteilig zu sein, da ein mit 11%  $\text{SiO}_2$  angelieferter Kalkstein beim Brennen

vollkommen zerfiel und den Ofen zusetzte. Wahrscheinlich ist der Kalkstein durch die Silikate gesprengt worden. Auch Eisen- und Mangan-Verbindungen können bei höheren Gehalten recht unangenehm werden, da sich schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (unter  $1100^\circ$ ) Kalk- und Eisen-Silikate bilden, die zur Sinterung führen und dadurch die physikalischen Bedingungen des Brandes völlig abändern. Kristalliner, sehr dichter und splittiger Kalkstein von großer Härte neigt zum Reißen, zur Spaltenbildung und zur Splitterung, ohne jedoch den Ofengang dadurch ungünstig zu beeinflussen. Im allgemeinen wurde der Rohkalkstein vor dem Brennen gebrochen und gesiebt, oft jedoch auch nur von Hand zerschlagen und ausgegabelt. Die Entfernung von Ton erfolgt durch Waschen des Kalksteins, der dadurch besonders rein gebrannt werden kann. Leider besitzen erst wenige Kalkwerke derartig weitgehende, aber vom metallurgischen Standpunkt unbedingt erforderliche Aufbereitungsanlagen. Wird fein- und grobstückiger Kalkstein gleichzeitig angeliefert (30 bis 250 mm und größer), so bedarf es besonderer Sorgfalt, um einen gleichmäßigen Brand zu erzielen.

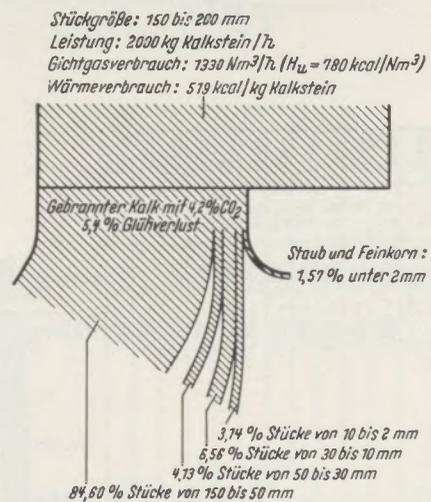


Abb. 22  
Korngrößenanteil von mit Gichtgas gebranntem Kalk

Es besteht demnach eine unmittelbare Abhängigkeit vom Gefügebau. Als Ergebnis dieser Versuche über das Brennverhalten ist zusammenfassend zu sagen, daß beim Kalksteinbrennen mit Gas, insbesondere Gichtgas, vorher Kleinversuche im Laboratorium über die Eignung der Kalksteinsorten durchgeführt werden sollten, um Fehlschläge zu verhüten. Voraussetzung für einen störungsfreien Betrieb sind gütetätig beste Sorten, die nicht zum Zerfall neigen. Weiche und zerfallende Kalksteine führen zu Ofenverstopfungen und Stilllegung des Brennbetriebes. Namentlich zur Inbetriebsetzung gasbeheizter Öfen ist ein erstklassiger, sauberer und vor allem auch klassierter Kalkstein der Stückgröße 60 bis 200 mm erforderlich.

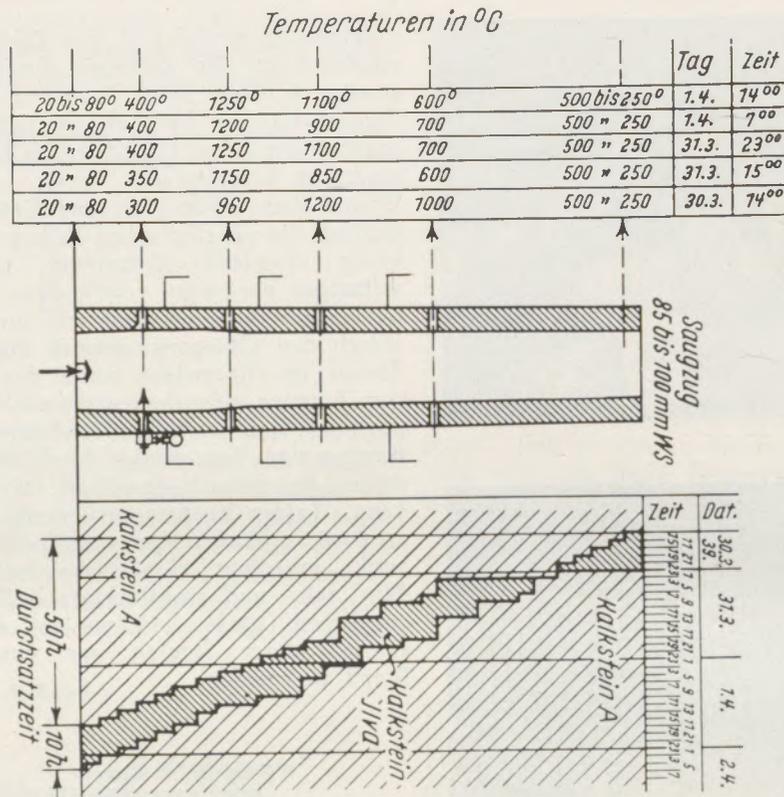
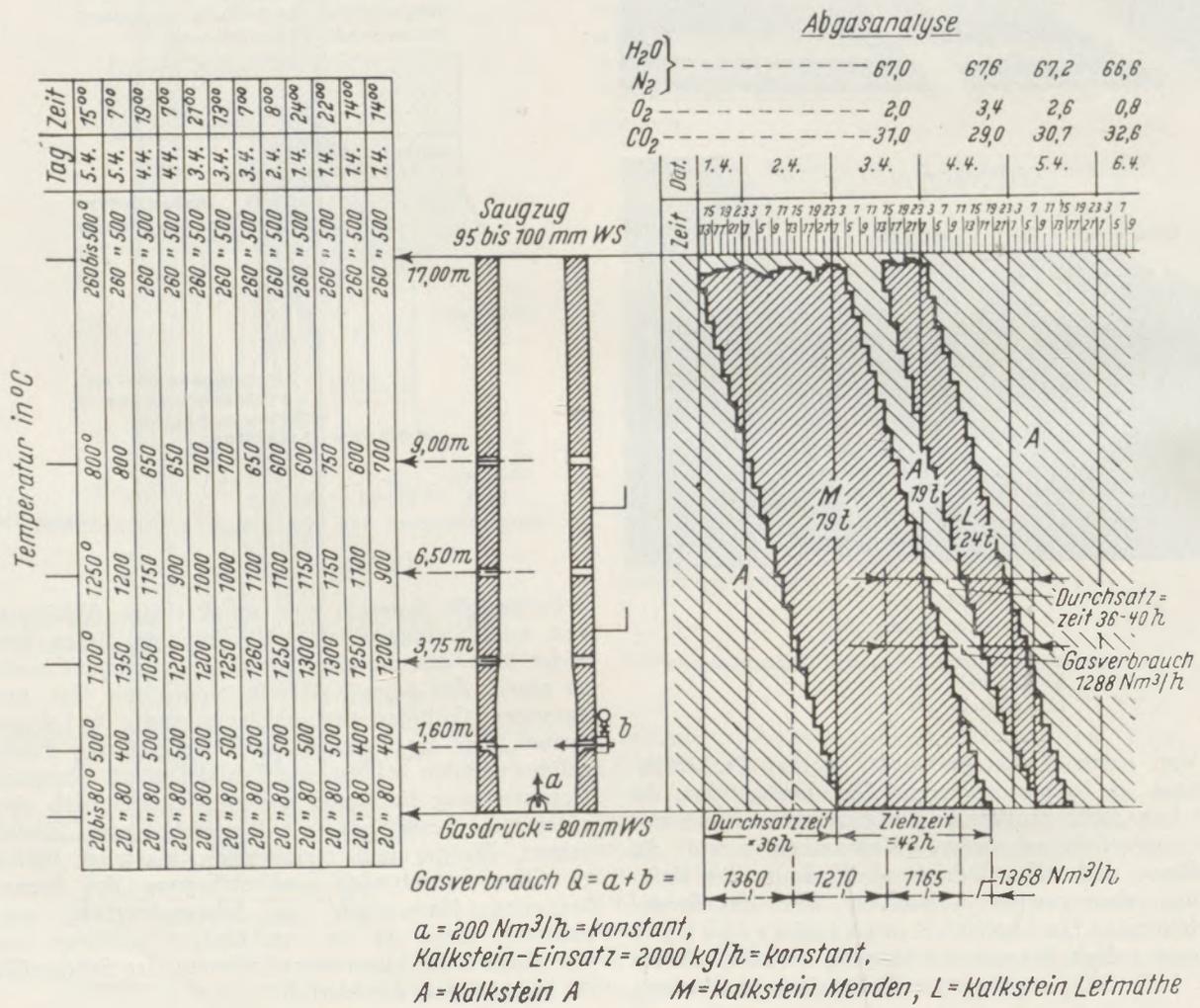


Abb. 23 a und b  
Kalkstein-Brennversuche



Der Entfall an Feinkalk war bei den einzelnen Sorten verschieden hoch. Er schwankte zwischen 5 und 15% bei den zu keinerlei Störung Anlaß gebenden Kalksteinsorten und zwischen 15 und 20% bei der zur Rißbildung neigenden Sorte.

Tafel 5. Analysen der beim Brennversuch verwendeten Kalksteine

|  |   | Kalkstein |      |       |
|--|---|-----------|------|-------|
|  |   | A         | M    | L     |
| CaCO <sub>3</sub>  | % | 98,5      | 98,4 | 88,6  |
| MgCO <sub>3</sub>  | % | 1,04      | 0,84 | 10,07 |
| SiO <sub>2</sub>   | % | 0,13      | 0,32 | 0,30  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % | 0,23      | 0,38 | 0,58  |

Gichtgasanalyse:

10,4 bis 11,3% CO<sub>2</sub>  
 26,7 bis 27,2% CO  
 0,5 bis 2,1% H<sub>2</sub>  
 Hu = 818 bis 842 kcal/Nm<sup>3</sup>

Abb. 22 zeigt eine Übersicht über die Korngrößenanteile. Über den Verlauf der Brennversuche mit vier Kalksteinsorten unterrichten Abb. 23 a und b sowie die Tafeln 5 und 6. Die beiden Kalksteine A und M haben bei fast gleicher chemischer Zusammensetzung im gleichen Ofen ein ganz verschiedenes Brennverhalten gezeigt. So ergab der Ofen beim Durchsatz des Kalksteins M eine um rund 50% höhere Erzeugung an gebranntem Kalk gegenüber dem Kalkstein A. Der dolomitische Kalkstein L verhielt sich jedoch trotz der abweichenden Analyse durchaus ähnlich wie M.

möglichst fester und harter Kalk gefordert, da er um so schneller zerfällt, je milder und langsamer er gebrannt ist.

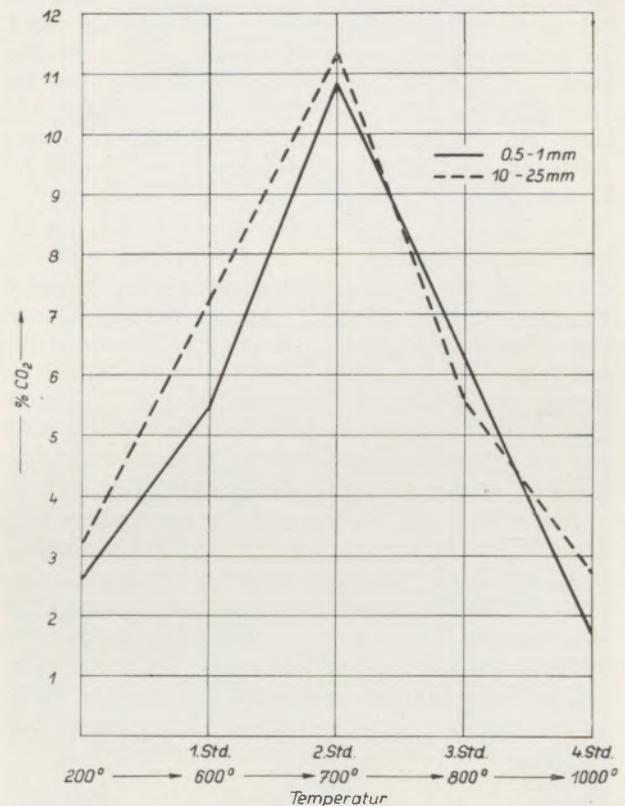


Abb. 24  
 Kohlendisaufnahme von gebranntem Kalk im Gichtgasstrom

Tafel 6. Kalksteinbrennversuche

Gichtgasdruck 80 mm WS  
 Gichtgas-Heizwert 850 kcal/Nm<sup>3</sup>  
 Saugzug an der Gicht 85 bis 100 mm WS

|                                    |                              | Kalkstein |                       |      |
|------------------------------------|------------------------------|-----------|-----------------------|------|
| Einheit                            |                              | A         | M                     | L    |
| Höchste Ofentemperatur             | °C                           | 1250—1300 | 1300                  | 1300 |
| Gasverbrauch                       | Nm <sup>3</sup> /t Kalkstein | 828       | 680                   | 642  |
| Wärmeverbrauch                     | kcal/kg „                    | 693       | 578                   | 547  |
| Ofenleistung                       | t Kalkstein/24 h             | 36        | 48                    | 48   |
|                                    | t gebr. Kalk/24 h            | 21        | 31                    | 32   |
| Durchsatz                          | kg gebr. Kalk/h              | 874       | 1290                  | 1330 |
|                                    | kg Kalkstein/h               | 1500      | 2000                  | 2000 |
| Rest-CO <sub>2</sub> im gebr. Kalk | %                            | 0,41      | 0,7—3,2 <sup>1)</sup> | 7,6  |
| Glühverlust                        | %                            | 0,50      | 0,9—4,0               | 9,0  |

<sup>1)</sup> Im einzelnen wurden folgende Rest-CO<sub>2</sub>-Gehalte ermittelt: 0,7—1,5—3,2, im Verlauf des weiteren Brennens: 4,0—6,0—8,0—8,8 und 9,2, da von Stahlwerkskalk auf Hochofenskalk übergegangen werden sollte

Bei den Versuchen wurde sowohl Stahlwerkskalk mit Rest-Kohlensäure-Gehalten von 0,2 bis 4% als auch Hochofenskalk mit 8 bis 15% Rest-CO<sub>2</sub> gebrannt. Für den Hochofen wird ein

Die Wiederaufnahme von Kohlendisaure durch gebrannten Kalk im Hochofengasstrom in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur zeigt Abb. 24. In Kladno wird daher

ein nicht vollständig gar gebrannter Kalk mit einer Gewichtsverminderung von etwa 40 bis 25 % gegenüber 50% bei Stahlwerkskalk, aber ohne rohen Kern verwendet, mit gleichmäßigem Mittelkorn von etwa 30 bis 150 mm und guter Festigkeit, der bei großer Durchsatzgeschwindigkeit gebrannt wird. So beträgt die Leistung der Kalköfen in Kladno etwa 160 bis 170 t Hochofenskalk (mit 9 bis 12% CO<sub>2</sub>) gegenüber nur 120 t Stahlwerkskalk/24 h. Über den Wärmeverbrauch in Abhängigkeit vom Ausbrand gibt Abb. 25 Anhaltswerte auf Grund der Untersuchungsergebnisse.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß auch ein bis zum Kern schneeweiß und einwandfrei durchgebrannter Stückkalk mit Restgehalten von noch 6 bis 12% CO<sub>2</sub> erzeugt werden konnte, der sehr fest und nur mit Gewalt zu zerbrechen war, wenn nur eine geeignete Kalksteinsorte für diesen Zweck gewählt wurde. Der restliche CO<sub>2</sub>-Gehalt, d. h. also ungebranntes Kalziumkarbonat, ist nicht in einem ungenutzten Korn konzentriert, sondern gleichmäßig über das ganze Kalkstück verteilt.

Abb. 26 a zeigt Stahlwerkskalk unmittelbar nach dem Ziehen aus dem Kalkofen, Abb. 26 b Hochofenskalk, der durch Ausgabeln in einer Stückgröße von etwa 30 bis 80 mm im Hochofen zur Koksersparnis an Stelle des bisher verwendeten Rohkalksteins aufgegeben wird.

Der beim Brennen anfallende, abgesiebte Kalkstaub wird zweckmäßig bei der Erzsinterung beigemischt.



Abb. 26  
Mit Hochofengas gebrannter Schachtofenkalk  
a) Stahlwerkskalk  
b) Hochofenskalk

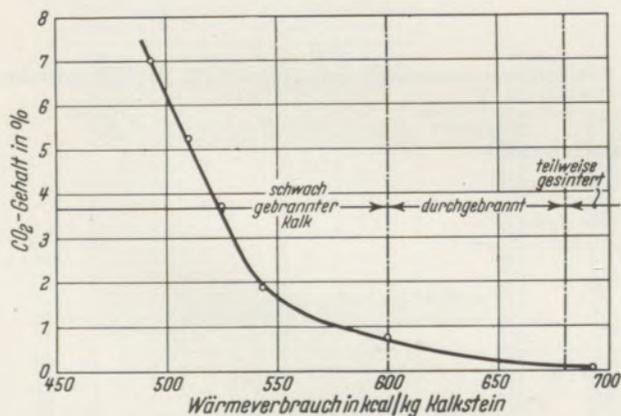


Abb. 25  
Wärmeverbrauch beim Kalkbrennen und CO<sub>2</sub>-Gehalt im gebr. Kalk  
Gichtgas H<sub>u</sub> = 850 bis 900 kcal/Nm<sup>3</sup>

Der Stromverbrauch neuzzeitlicher, mit Hochofengas beheizter Kalkschachtofen wird wie folgt angegeben:

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Schrägaufzug                  | 170 kW              |
| Abgasventilator auf der Gicht | 450 „               |
| Mechan. Austrag               | 45 „                |
| insgesamt                     | 665 kW              |
| Spez. Energiebedarf           | 4,4 kWh/t Kalkstein |
| dazu Absiebung                | 0,6 „               |
| insgesamt                     | 5,0 kWh/t Kalkstein |

Abb. 27 zeigt einen mit Hochofengas beheizten Groß-Schacht-Ofen mit Blechpanzer für eine Tages-

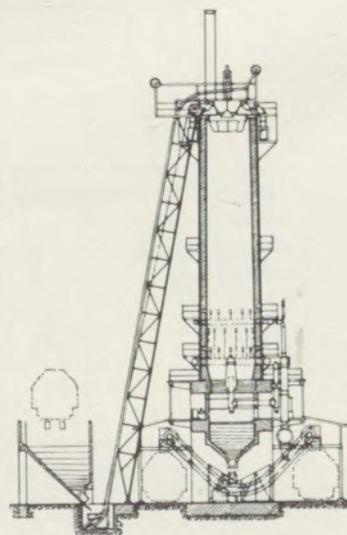


Abb. 27  
Mit Hochofengas beheizter Großschacht-Kalkbrennofen  
(Bauart Eckardt & Hotop)

leistung von etwa 100 bis 200 t gebranntem Hochofenskalk mit folgenden Baudaten:

|                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Äußerer Schachtdurchmesser        | 6,0 m                   |
| Lichter Schachtdurchmesser        | 4,1 m                   |
| Nutzbare Schachthöhe              | 26 m                    |
| Gesamthöhe des Ofens              | 40 m                    |
| Zentral-Gasbrenner („Pilz“), Höhe | 6,4 m                   |
| Gichtgasverbrauch rd.             | 6000 Nm <sup>3</sup> /h |

Der Ofen arbeitet mit zwei Brennerreihen und Saugzug (Ventilator auf der Gicht) von 200 bis 300 mm WS.

Abb. 28 zeigt Gichtgas beheizte Hochleistungs-Kalkschachtöfen einer Bauart, wie sie auf dem englischen Hüttenwerk Corby und auch bei den Reichswerken in Watenstedt-Salzgitter in Betrieb sind. Ein Ofen liefert rund 150 t gebrannten, aschefreien und schwefelarmen Kalk/24 h, der besonders für Thomasstahlwerke geeignet ist. Die Beheizung erfolgt mit reinem Hochofengas von 940 kcal/Nm<sup>3</sup> und mit einem Wärmeverbrauch von 1150 kcal/kg gebranntem Kalk, entsprechend 90 kg Koks/t Kalkstein.

Betriebsdaten der mit Hochofengas beheizten Kalkschachtöfen in Ebbw Vale und Corby (21) zeigt Tafel 7. Über die vier Kalkschachtöfen der Reichswerke, von denen nach Kriegsende zwei Öfen demontiert wurden, Abb. 29, berichteten K. Hofmann und E. Peetz (24):

|                              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| Ofenhöhe                     | 44 m                             |
| Äußerer Durchmesser          | 6,6 m                            |
| Leistung je Ofen             | bis 145 t gebr. Kalk/24 h        |
| Stückgröße des Rohkalksteins | 90 bis 200 mm                    |
| Wärmeverbrauch               | 1020 bis 1200 kcal/kg gebr. Kalk |

Analyse des gebr. Kalkes:

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| Schwefel         | 0,070 bis 0,10% |
| Glühverlust      | 3 bis 12 %      |
| CaO              | 82 bis 94 %     |
| Gichtfolge (5 t) | 20 bis 30 min.  |
| Austragsfolge    | 40 bis 60 min.  |

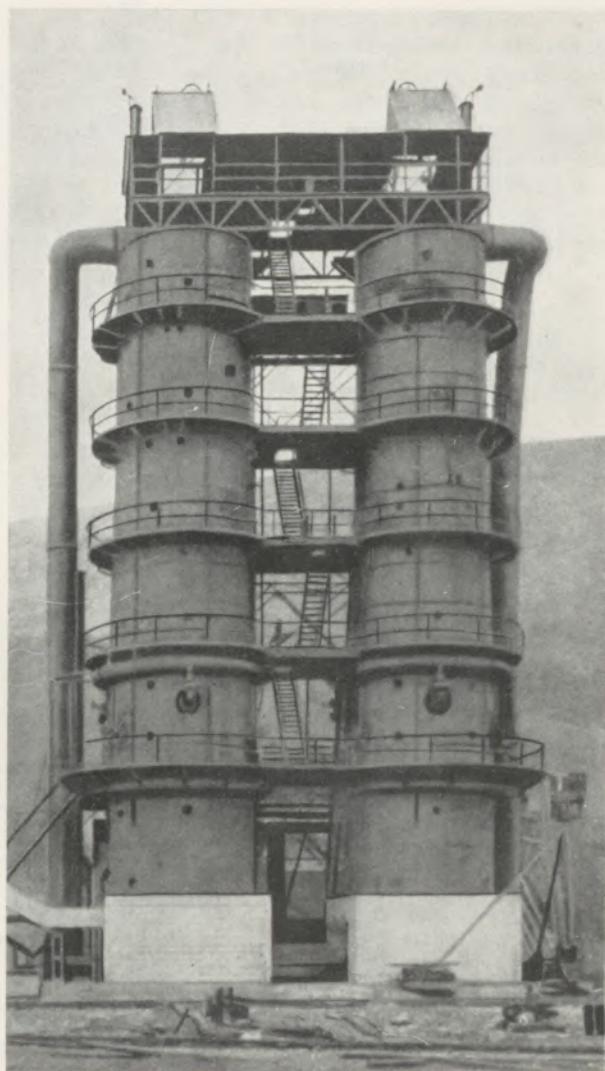


Abb. 28  
Gichtgasbeheizte Hochleistungs-Kalkschachtöfen  
(Bauart Friedrich Siemens K.-G.)

Tafel 7. Betriebsergebnisse gichtgasbeheizter Kalkbrennöfen

|                             | Einheit                        | Ebbw Vale  | Corby                             |
|-----------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------------|
| Anzahl der Öfen             |                                | 2  | 3 (4 m l. Durchm.)                |
| Beheizung                   | Nm <sup>3</sup> /t gebr. Kalk  | 1000 Nm <sup>3</sup> Gichtgas<br>+ 175 Nm <sup>3</sup> Koksofengas | 85% Gichtgas +<br>15% Koksofengas |
| Gasheizwert Hu              | kcal/Nm <sup>3</sup>           | Gichtgas: 890;<br>Koksofengas: 4100                                |                                   |
| Mischgasheizwert Hu         | „                              | 1425   |                                   |
| Leistung an gebr. Kalk/Ofen | t/24 h                         | 70   | 72                                |
| Gasverbrauch                | Nm <sup>3</sup> /kg Kalkstein  | 690  | —                                 |
| „                           | Nm <sup>3</sup> /kg gebr. Kalk | 1170   | 1065                              |
| Wärmeverbrauch              | kcal/kg Kalkstein              | 980  | ähnlich Ebbw Vale                 |
| „                           | kcal/kg gebr. Kalk             | 1685   |                                   |
| Unterdruck                  | mm WS                          |  | 110                               |
| Vorwärmung des Gichtgases   | °C                             |  | etwa 150                          |

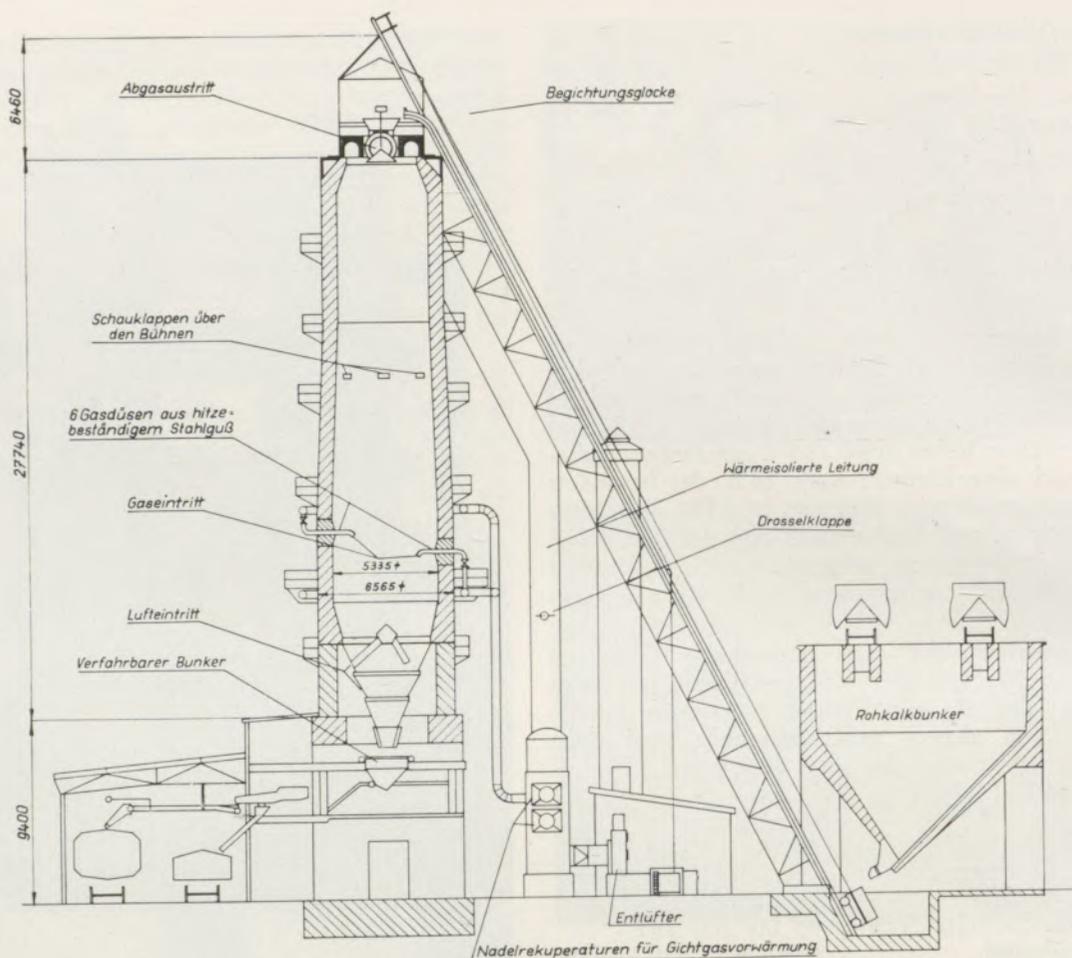


Abb. 29  
Kalkschachtofen mit Hochofengasbeheizung  
(nach K. Hofmann und E. Peetz)

Die Beheizung erfolgt ausschließlich durch Hochofengas, das in einem Nadelrekuperator auf etwa 200° vorgewärmt wird. Die Mündung der 6 wassergekühlten Rüsselbrenner aus hitzebeständigem Stahlguß ragt, vgl. Abb. 28, etwa 1,25 m in die Beschickungssäule hinein.

**Kalkbrennen im Drehrohrofen.** Drehöfen (25) werden zum Kalkbrennen nur selten verwendet. Sie sind in Anlage und Betrieb teurer als Schachtofen, zumal im Drehrohrofen nur kleinstückiges Gut von 12 bis etwa 40 mm Korngröße gebrannt werden kann. Als beste Beheizungsart erwies sich die Kohlenstaubfeuerung, wobei auch Koksofengas oder Hochofengas zugemischt oder nur mit einem Mischgas aus Koksofengas und Hochofengas gearbeitet wird. Allerdings setzt sich bei kohlenstaubgefeuerten Drehöfen die Asche in Form eines Sinterüberzuges an den Kalkstücken fest und vermindert die Güte des gebrannten Kalks. In den Vereinigten Staaten von Amerika sind allerdings zahlreiche Drehrohrofen bis 100 m Länge und Tagesleistungen bis 105 t gebrannter Kalk im Betrieb. Neuerdings wird von einem vollkommen geschweißten amerikanischen Groß-Drehrohrofen von 122 m Länge berichtet: Die ersten 91 m vom Ofenkopf aus haben einen Durchmesser von 2,60 m; dann vermindert sich der Durch-

messer auf 2,10 m. Die Tagesleistung beträgt 200 t kleinstückigen Kalk. Auf 5 t gebrannten Kalk wird mindestens 1 t Kohle verwendet, d. h. 20%. In den vorderen 50 m liegt die Brennzone mit etwa 1200°; darauf folgt die Kühlzone. In einem 13 m langen Kühler von 2,15 m Durchmesser wird der gebrannte Kalk auf etwa 95° abgekühlt. Anlage- und Betriebskosten wie auch Kohlenverbrauch und Energiebedarf sind jedoch sehr hoch, der Drehofen-Wirkungsgrad infolge der schlechten Wärmeübertragung zwischen Flammgasen und Brenngut mit 25 bis 35% dagegen sehr niedrig. Eine vergleichende Wärmebilanz zwischen Drehrohr- und gichtgasbeheiztem Schachtofen zeigt, daß gerade die Abgasverluste beim Drehrohrofen sehr hoch sind, sowie die Wärmeverluste im gezogenen Kalk, wenn der Drehofen nicht übermäßig lang werden soll. Die Wärmeausnutzung im Schachtofen (vgl. Abb. 30) ist also wesentlich günstiger:

|                         | Drehrohrofen | Schachtofen mit Gichtgasbeheizung |
|-------------------------|--------------|-----------------------------------|
| Nutzwärme               | 56 %         | 82,0 %                            |
| Abgasverluste           | 30 %         | 10,9 %                            |
| Ofenwandverluste        | 10 %         | 6,6 %                             |
| Wärme im gezogenen Kalk | 4 %          | 0,5 %                             |

Nach H. Laeger (25) ergibt sich für einen mit Kohlenstaub beheizten Kalkdrehrohrofen folgende Wärmebilanz, wobei 1 kg gebrannter Kalk = 1,8 kg Rohkalkstein gesetzt wurde:

|  |        |
|--|--------|
| Erwärmung des Kalksteins auf 1050°                                   | 21,0%  |
| von 1050 auf 1275°   | 2,5%   |
| Dissoziation des Kalksteins  | 36,0%  |
| Verdampfung von 3% Nässe und Verdampfung der Brennstoff-Feuchtigkeit | 2,0%   |
| Strahlungs- und Leitungsverluste                                     | 7,5%   |
| Abgasverlust (625°)  | 31,0%  |
|  | <hr/>  |
|  | 100,0% |

Wärmeverbrauch 2098 kcal/kg gebr. Kalk.

Der schlechte Wirkungsgrad von 56% kann durch Abhitzeverwertung auf etwa 75% erhöht werden.

Beim Drehrohrofenbetrieb mit seinen hohen Abgasverlusten fällt die ideale Vorwärmung des Rohgutes wie im Schachtofen durch die heißen Abgase fort. Hieraus erklären sich die überaus hohen Wärmeverbrauchsahlen, die zwischen 2000 und 3000 kcal/kg Kalk, also fast dreimal so hoch wie beim Schachtofen liegen. Bei einem mit Öl beheizten amerikanischen Drehrohrofen (26) von 51 m Länge und 2,50 m Durchmesser, in dem Kalziumkarbonatschlamm mit langer Flamme bei 1225° gebrannt wird, hat man versucht, den Wärmeaustausch mit dem Kalksteinschlamm durch Ketten am hinteren Ofenende zu erleichtern. Der Heizölbedarf beträgt 330 kg/t gebrannten Kalk, d. s. rund 3100 kcal/kg Kalk.

In einem anderen Fall wurden die heißen Drehrohrofenabgase zur Vorwärmung des Kalksteins ausgenutzt (27). Der gebrochene Kalk rutscht auf einem in den heißen Abgasstrom eingebauten Schrägrost zu einem Bunker, von dem aus er unmittelbar in den Drehrohrofen aufgegeben wird. Hierdurch konnte der Verbrauch an Kohle von 213 auf 178 kg/t gebrannten Kalk, also um 16,5% verringert werden. Der Energiebedarf für das dabei erforderliche Saugzuggebläse ist im Verhältnis dazu sehr niedrig.

Aus den in Abb. 30 zusammengestellten Wärmebilanzen ergaben sich charakteristische Eigenheiten der einzelnen Ofenarten: Der Ringofen weist entsprechend seiner Betriebsweise mit wanderndem Feuer ebenso wie der Drehrohrofen, der fast auf seiner ganzen Länge unter dem Einfluß der heißen Abgase steht, sehr hohe Wandverluste auf. Charakteristisch ist auch beim Ringofen der Anteil von 4% Unverbranntem in der Brennstoffasche und bei beiden Ofenarten der Wärmeverlust von 4% im gezogenen, noch heißen Kalk.

Beim Streufeurofen ist meist noch Unverbranntes in den Abgasen festzustellen, als Folge ungleichmäßiger Schüttung und Verbrennung des aufgegebenen Brennstoffs.

Überaus gering sind bei gut wärme-isolierten und blechgepanzerten Schachtofen die Wandverluste von nur rund 6,5%. Gute Kühlung des gebrannten Kalks und gleichzeitige Vorwärmung der Verbrennungsluft vermindern die Wärmeverluste im gezogenen Kalk auf 1% oder darunter. Den höchsten Brennstoffbedarf weist der Drehrohrofen auf.

In England ist im allgemeinen der Schachtofen mit Streufeuerbeheizung in meist neuzeitlicher Bauart üblich, auch sind Schachtofen mit unmittelbarer Beheizung sowie einige Drehrohrofen vorhanden. In den Vereinigten Staaten ist dagegen die Streufeuerbeheizung kaum anzutreffen. Weit verbreitet ist jedoch der Schachtofen mit Generatorgas- oder Erdgasbeheizung sowie mit Kohlenstaub- und vor allem mit Heizöl gefeuerte Schachtofen, bei denen das Öl in Vorverbrennungskammern eingespritzt wird. Die Ofenleistungen liegen bei etwa 100 t/24 h. Außerdem sind zahlreiche Drehrohrofen in Betrieb, deren Betriebskosten jedoch wesentlich höher als bei den Schachtofen liegen.

**Zusammenfassung.**

Es wird ein Überblick über Stand und Entwicklung der Brennöfen für Stahlwerkskalk, insbesondere der mit festen oder gasförmigen Brennstoffen beheizten Schachtofen gegeben. Die in den letzten 15 Jahren errichteten, mit Hochofengichtgas beheizten Kalkschachtofen werden beschrieben, zum Teil unter Zugrundelegung eigener Untersuchungen.

**Summary**

Past and recent developments in connection with kilns used for burning lime for steelworks use, and particularly shaft kilns fired with solid or gaseous fuels are reviewed. The blast furnace gas-fired lime kilns erected during the past fifteen years are described, partly on the basis of the results of the author's own investigations.

**Résumé**

L'auteur donne un aperçu sur l'état et le développement des fours à cuire la chaux pour acierie, surtout en ce qui concerne les fours droits chauffés avec de combustibles solides ou gazeux. En se basant aux études faites partiellement par l'auteur les fours verticaux à chaux chauffés du gaz du haut-fourneau sont décrits.

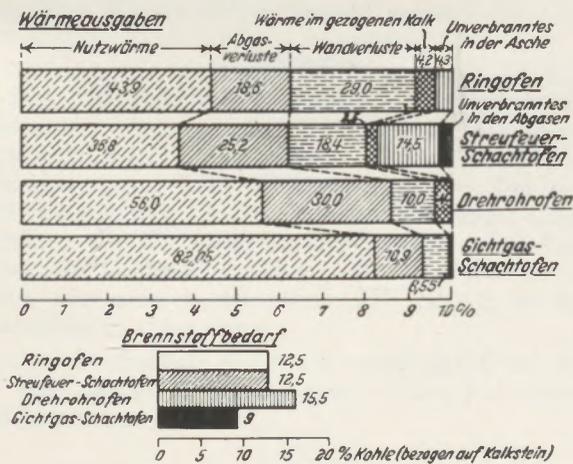


Abb. 30  
Wärmebilanz von Kalköfen

## Literaturverzeichnis

- (1) Neumann, G.: Bericht 52 Stahlwerksaussch. VDEh Düsseldorf (1919) 8 S.
- (2) Anselm, W.: Wärmewirtschaft beim Kalkschachtofen. *Tonind. Ztg.* 74 (1950) S. 57/61, 84/88.  
Anselm, W.: Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit. *Radex-Rdsch.* (1950) Nr. 1, S. 3/61.  
Anselm, W.: Der Schachtofen. Zement, Kalk, Gips 5 (1952) S. 3/41.  
Block, E.: Einiges über Kalkbrennöfen. *Sokker (Zucker) schwed.* 4 (1949) Nr. 10, S. 125/200.  
Eigen, H.: Ermittlung der echten Wärmeverluste beim Kalkbrennen. *Stahl u. Eisen* 69 (1949) S. 158/61.  
Eigen, H.: Wirtschaftliches Kalkbrennen. *Montan-Ztg.* 66 (1950) S. 102; vgl. *Tonind. Ztg.* 74 (1950) S. 120/1.  
Eigen, H.: Leistung, Koksverbrauch und Überwachung von Kalkschachtofen. Zement, Kalk, Gips 3 (1950) S. 251/62.  
Eigen, H.: Garbrennen des Kalkes in der Kühlzone des Kalkschachtofen. Zement, Kalk, Gips 4 (1951) Nr. 10.  
Endell, J.: Kalkbrennen. Fortschrittsbericht 1940 bis 1948. *Tonind. Ztg.* 74 (1950) S. 18/20.  
Guthmann, K.: Erzrösten und Kalksteinbrennen. *Stahl und Eisen* 58 (1938) S. 857/65 (Wärmestelle 259).  
Guthmann, K.: Nutzbarmachung von Gichtgas zum Brennen von Hochofen- und Stahlwerkskalk. *Stahl und Eisen* 58 (1938) S. 1305/17 (Wärmestelle 262).  
Guthmann, K.: Schacht- und Drehrohröfen, Sinteranlagen. *Stahl und Eisen* 59 (1939) S. 1125/33 (Wärmestelle 274).  
Guthmann, K.: Grundlagen des Brennens von Kalkstein, Dolomit und Magnesit. *Stahl und Eisen* 69 (1949) S. 154/58 (Wärmestelle 346).
- (3) *Tonind. Ztg.* 66 (1942) S. 98/99.
- (4) Hansen, W.: *Tonind. Ztg.* 65 (1941) S. 259/60.
- (5) Popp, W.: *Tonind. Ztg.* 61 (1937) S. 707/08.
- (6) Kabus, C.: *Tonind. Ztg.* 65 (1941) S. 365/67, 376/79, 386/89, 396/98, 406/07.  
Litzow, K.: Das Verhalten feuerfester Materialien im Kalkschachtofen. Sonderdruck der Fachgruppe Kalkindustrie, Abteilung Technik, 24 S. — *Tonind. Ztg.* 65 (1941) S. 548/49, 556/88.
- (7) *Tonind. Ztg.* 62 (1938) S. 17/18.
- (8) Schrupp, C.: *Stahl u. Eisen* 61 (1941) S. 785/94 (Ber. 200 Hochofenaussch.).  
Schumacher, H.: *Stahl u. Eisen* 59 (1939) S. 353/63.  
Kintzinger, K.: *Stahl u. Eisen* 63 (1943) S. 453/56.
- (9) Guthmann, K.: *Stahl u. Eisen* 61 (1941) S. 792.
- (10) Knibbs, N. V. S.: *Cement, Lime Manuf.* 10 (1937) S. 240/48, 274/86, 301/08, 321/24;  
dto. (11) (1938), S. 14/20, 45/54, 88/96, 105/16, 154/63, 200/07.
- (12) Unveröffentlichte Diplomarbeit 1949.
- (13) *Wärme* 45 (1922) S. 477/79.  
*Mitt. Ver. Deutsch. Kalkwerke*, 32. Hauptvers. Berlin (1924) S. 35/53;  
*Zement* 14 (1925), Nr. 37 bis 52 und 15 (1926), Nr. 1 bis 4  
*Tonind. Ztg.* Bd. 49 (1925), Nr. 98 u. 100;  
*Rock & Products*, Bd. 30 (1927) S. 54/58; *Wärme* Bd. 50 (1927), S. 699;  
*Arch. Wärmewirtsch.* 9 (1928) S. 143/44;  
*Wärme* 52 (1929) S. 44 u. 191/92  
Dr.-Ing.-Dissertation v. N. Kieffer, T. H. Aachen (1932).
- (14) Guthmann, K.: *Stahl u. Eisen* 58 (1938) S. 1305/17.
- (15) *Stahl u. Eisen* 46 (1926) S. 1257
- (16) *Tonind. Ztg.* 61 (1937) S. 707/08.
- (17) *Mitt. Ver. Deutsch. Kalkwerke* (Berlin 1924) S. 53/80.
- (18) Hälbig, H.: *Stahl u. Eisen* 46 (1926) S. 1119/21.
- (19) Skrabanek, T. J.: *Amer. Gas Journ.* 153 (1940) S. 12.
- (20) Guthmann, K.: *Techn. Mitt. (Essen)* 43 (1950) Nr. 4.
- (21) Guthmann, K.: *Stahl u. Eisen* 58 (1938) S. 1305/17.
- (22) Baumgartner, W.: *Stahl u. Eisen* 54 (1934) S. 509/12.
- (23) Guthmann, K.: 18. Jahresvers. der Energie- u. Betriebswirtschaftsstelle (Wärmestelle Düsseldorf) am 26. 1. 1938 in Mülheim/Ruhr und 19. Jahresvers. am 27. 1. 1939 in Düsseldorf. — 128. Hauptvers. des VDEH am 5. 11. 1938 in Düsseldorf. — Vgl. auch *Stahl u. Eisen* 58 (1938) S. 857/65 und 1305/17.
- (24) Guthmann, K.: *Stahl u. Eisen* 69 (1949) S. 154.
- (25) Laeger, H.: Die gleichzeitige Verwendung von Schacht- und Drehöfen zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit in Kalkwerken. Braunschweig (1931).
- (26) *Rock Prod.* 43 (1940) Nr. 5, S. 31.
- (27) Allen, E.: *Ind. Power (Fuel Econ.)* 15 (1939) Nr. 160, S. 26.

# Die Vermeidung des Ansatzes im Zement-Schachtofen

Von F. Matouschek, Zementfabrik Roche und Baulmes, Schweiz

(Die Bildung des Ansatzes im Zementschachtofen; Versuche mit verschiedenem Kalksättigungsgrad des Rohmaterials; Hinweis auf Brennstofffrage, Bedeutung der Ausmauerung, Anreicherung von Alkalien im oberen Teile des Schachtofens; graphische Darstellung der Ergebnisse, die die Vorteile der Magnesit-Auskleidung zeigen.)

(The formation of coatings in cement shaft kilns; experiments with raw materials of different degrees of lime-saturation; the fuel problem; importance of the selection of the lining material; increase in the alkali content of the upper lining portions; graphic reproduction of the results; advantages of magnesite linings.)

(Description de la formation du collage dans les fours droits à ciment. Essais avec matière première de différentes saturations de la chaux, rôle du combustible et du revêtement réfractaire. Concentration des alcalies dans la partie supérieure du four. Représentation graphique des résultats qui démontre les avantages des briques de magnésie.)

Nachdem an anderer Stelle (1) (2) die Bildung der Ansatzringe im Zementdrehofen behandelt wurde, soll hier vom Ansatz in Schachtofen berichtet werden.

Das Studium der Entstehung des Ansatzes, verbunden mit einer jahrelangen, genauen Statistik über dessen Auftreten, erlaubte die entsprechenden Schlußfolgerungen und die praktisch vollständige Beseitigung der Ansatzringe.

## 1. Rohmaterial

Während mehrerer Monate führte man Versuche durch, bei denen der Kalksättigungsgrad (KS) des Rohmaterials systematisch verändert wurde. Dabei zeigte es sich eindeutig, daß ein verhältnismäßig hoher Kalksättigungsgrad eingehalten werden mußte, um das Anbacken der Masse zu verhindern. Je niedriger der Kalksättigungsgrad lag, um so häufiger trat Ansatzbildung auf, auch dann, wenn die Brennmaterialmenge entsprechend reduziert worden war, um Überhitzungen zu vermeiden. Der hohe Kalkgehalt bedingte aber ein sehr scharfes Brennen, um ihn möglichst vollständig an die anderen Bestandteile zu binden. Fiel die Temperatur in der Sinterzone aus irgend einem Grunde ab, so wurde die Gefahr des Schwachbrandes akut.

Der Spielraum zwischen den beiden Extremen Ansatz — Kalksättigung war aber derart gering, daß mit allen Mitteln Abhilfe gesucht wurde.

## 2. Brennstoff

Die Verbrennung im Schachtofen, in welchem das Rohmaterial mit dem Brennstoff vermischt aufgegeben wird, spielt hinsichtlich der Ansatzbildung nicht die überragende Rolle wie beim Drehofen. Die nach der Verbrennung zurückgebliebenen Aschenteilchen berühren die Ofenwand nur zum kleinsten Teil. Eine chemische Reaktion zwischen Asche und feuerfestem Stein tritt nicht in dem Maße auf, daß sie für das Anbacken in Frage käme.

Der unverbrannte Brennstoff verläßt den Ofen, wie er ihm aufgegeben wurde, ohne an den Reaktionen teilgenommen zu haben.

## 3. Ausmauerung

Im Laufe der Versuche wurde es offensichtlich, daß der Klinker selbst an den verschiedenen Stellen mit

dem Ofenfutter reagiert. Es bildet sich dabei meistens eine Kruste, die sich allmählich zu einem Ring vergrößert. Das Festsitzen der Masse an der Ofenwand findet hauptsächlich dann statt, wenn das Rohmaterial niedrig im Kalkgehalt ist bei gleichzeitiger Konzentration der Brennzone. Diese überhitzt sich, wenn auch nur an einigen Stellen, und bringt die Klinkermasse zum Erweichen, wodurch die chemische Reaktion mit den feuerfesten Steinen eingeleitet wird.

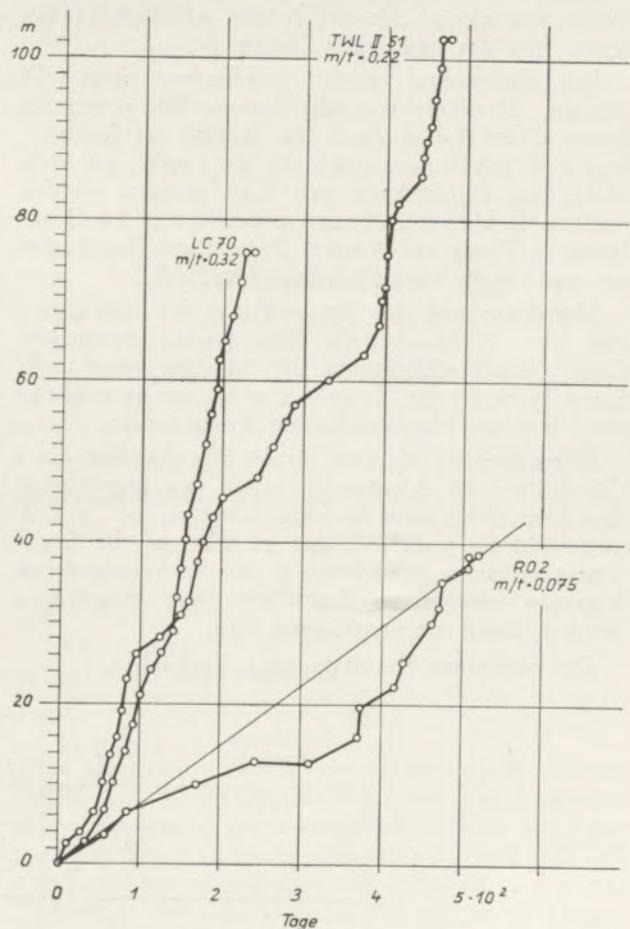


Abb. 1  
Ansatzstatistik im Schachtofen, mit verschiedenen feuerfesten Auskleidungen

Das Abstoßen eines Ringes zieht beinahe immer einen Teil des Ofenfutters in Mitleidenschaft. Die Wandung wird uneben und das Anbacken noch mehr begünstigt. Das dadurch bedingte häufige Tiefziehen des Materials hat zur Folge: Produktionseinbuße, oft begleitet von minderwertigem Klinker, Abkühlen der Ofenwand, höherer Brennstoffbedarf. Diesen Übelständen konnte auch durch Verwendung eines Steines mit hohem Aluminiumgehalt (70%) nicht abgeholfen werden.

Man entschloß sich daher, in die Brennzone einen hochwertigen Magnesitstein einzubauen, da derselbe wegen seiner hohen Basizität nicht oder nur schwer mit dem Zementrohmaterial reagiert.

4. Resultate

Um die Verhältnisse genau zu erfassen, wurden die einzelnen Versuchsreihen graphisch ausgewertet.

In Abb. 1 ist auf der Abszisse die Betriebszeit  $t$  in Tagen aufgetragen. Die Ordinate zeigt die Ofenhöhe in Metern (m) an, um die das Material zur Entfernung der Ringe jeweils tiefgezogen werden mußte. Die Anzahl Meter wurde fortlaufend addiert.

Die Punkte verband man untereinander und erhielt einen gebrochenen Linienzug. Er verläuft um so steiler, je häufiger und tiefer das Material gezogen werden mußte, um den Ansatz abzustößen. Auf diese Weise summieren sich die beiden schädlichen Faktoren: häufiges und tiefes Ziehen.

Das Endresultat kann verschieden dargestellt werden. Dividiert man die Summe der gezogenen Meter Ofenhöhe  $m$  durch die Anzahl der Betriebstage  $t$ , so erhält man eine Zahl, die angibt, wie viele Meter im Durchschnitt pro Tag gezogen werden mußten. Je kleiner  $m/t$ , um so besser war das Ofenfutter in Bezug auf Ansatz. Diese Darstellungsweise ist unabhängig vom Koordinatenmaßstab.

Man kann auch den letzten Punkt des Linienzuges mit dem Nullpunkt der Koordinaten verbinden. Diese Gerade schließt mit der Abszisse einen meßbaren Winkel  $\gamma$  ein. Je größer er ist, um so ungeeigneter war das Material für die Ausmauerung.

Einen direkten Maßstab für die Brauchbarkeit eines Ofenfutters im Schachtofen unter den angeführten Gesichtspunkten stellt die Sinus-Funktion von  $\gamma$  z. B.  $100 - 100 \sin \gamma$  dar. Dabei ist aber auf die Koordinatenmaßstäbe zu achten, d. h. die verschiedenen Versuche müssen in demselben Netz eingetragen werden, damit sie vergleichbar sind.

Die erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 1

| Feuerfestes Material    | TWL II 51 | LC 70 | R 02  |       |
|-------------------------|-----------|-------|-------|-------|
| $m/d$                   | 0,22      | 0,32  | 0,039 | 0,075 |
| $\gamma^0$              | 64,5      | 72,5  | 22,0  | 36,0  |
| $\sin \gamma$           | 0,90      | 0,95  | 0,37  | 0,59  |
| $100 - 100 \sin \gamma$ | 10        | 5     | 63    | 41    |
| Betriebszeit Tage       | 467       | 235   | 310   | 520   |

Tabelle 1: Resultate der verwendeten Ausmauerungen, Werte von  $m/t$  und  $100 - 100 \sin$

a) Verhalten der Schamottesteine

TWL II 51 zeigt das Verhalten eines normalen feuerfesten Steines mit 51%  $Al_2O_3$ , LC 70 dasjenige einer Schamotte mit 70%  $Al_2O_3$ .

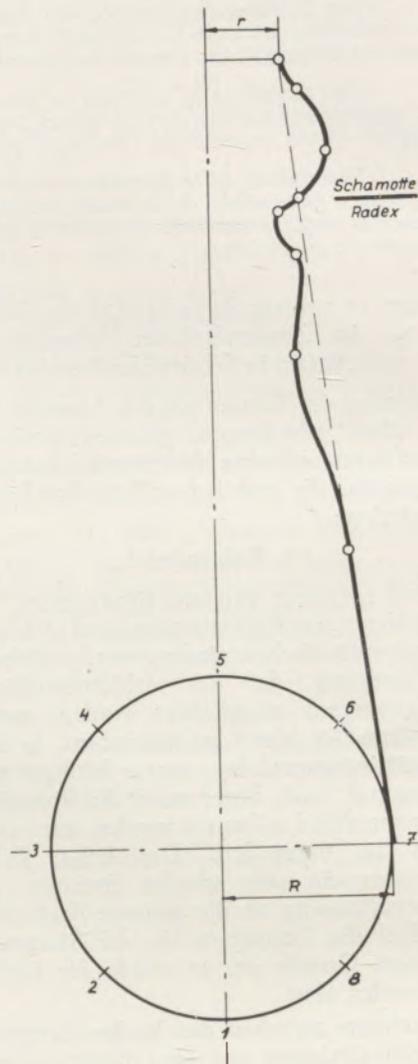


Abb. 2 Aushöhlung des Schamotte- und Stäuchung des Radex-Futters im untersuchten Schachtofen

$r$  = oberer Ofenradius,  $R$  = unterer Ofenradius.  
Gestrichelte Linie: konischer Verlauf der neuen Ausmauerung  
1 - 8: Verteilung der Meßpunkte auf dem Ofenumfang

Aus dem Verlauf der Linienzüge ersieht man, daß der hochwertige Schamottestein am Anfang weniger zur Ansatzbildung neigte. Nach 140 Tagen Betriebszeit war ihm aber der normale Stein überlegen: die Kurven schneiden sich.

#### b) Verhalten der Magnesitsteine

Die Magnesitsteine erwiesen sich von Anfang an geeigneter für den untersuchten Ofen, wie aus dem bedeutend flacheren Verlauf der Punktreihe zu entnehmen ist.

Das Verhalten war insbesondere bis zu 310 Tagen ausgezeichnet. Die Ansatzbildung verschwand praktisch vollständig. Das eigentliche Tiefziehen des Rohmaterials ist nur ein „Reinigen“ der Ofenwand von der 1—2 cm dicken porösen Kruste.

Während des Betriebes war die Entwicklung von weißen Nebeln, die aus der Masse aufstiegen und die allmähliche, stetig fortschreitende Abnutzung der über den Radexsteinen liegenden Schamottesteine beobachtet worden.

Nach Erkalten des Ofens konnte sein Profil aufgenommen und die Beschaffenheit der Steinoberflächen untersucht werden.

Abb. 2 zeigt das Ofenprofil nach 520 Betriebs-tagen. Die Maßstäbe wählte man so, Abszisse 1 : 5, Ordinate 1 : 50, daß die Verformungen deutlich sichtbar wurden. In jedem Meßquerschnitt wurden die Ofendurchmesser in acht auf dem Umfang gleichmäßig verteilten Punkten bestimmt. Der Ofen war neu nach dem Profil der gestrichelten Linie ausgemauert worden. Im unteren Teil blieben

|                                | Ansatz<br>auf Radex | Ansatz<br>auf Radex | Grauer<br>Ansatz<br>auf Radex | Weißer<br>Ansatz<br>auf Radex | Weißer<br>Kruste auf<br>Schamotte |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| No.                            | 1                   | 2                   | 3                             | 4                             | 5                                 |
| Glüh-<br>verlust               | 0,3                 | 0,2                 | 0,7                           | 1,8                           | 1,4                               |
| SiO <sub>2</sub>               | 19,7                | 14,8                | 18,9                          | 21,0                          | 35,8                              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,6                 | 5,9                 | 5,7                           | 5,7                           | 33,3                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,1                 | 1,5                 | 2,0                           | 1,6                           | 2,2                               |
| CaO                            | 66,4                | 37,6                | 58,2                          | 50,8                          | 0,9                               |
| MgO                            | 2,1                 | 36,4                | 3,7                           | 2,6                           | 0,4                               |
| Na <sub>2</sub> O              | —                   | 0,8                 | 2,0                           | 2,5                           | 0,3                               |
| K <sub>2</sub> O               | —                   | 1,1                 | 4,2                           | 8,5                           | 24,7                              |
| SO <sub>3</sub>                | 1,3                 | 1,0                 | 4,4                           | 5,4                           | 1,0                               |
|                                | 98,5                | 99,3                | 99,8                          | 99,9                          | 100,0                             |

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Ansatz- und Steinproben

Der Kalksättigungsgrad konnte von etwa 99,5 % auf 97 % gesenkt werden. Dadurch wurde das Brennen ganz wesentlich erleichtert. Der Klinker war in seiner Qualität gleichmäßiger, kompakter, und ergab höhere Festigkeiten.

Etwa zwei Monate nach erneuter Inbetriebnahme begann auch hier der Ansatz wieder in vermehrtem Maße aufzutreten. Die Gründe für dieses Verhalten konnten erst nach 520 Tagen Betriebszeit, d. h. nach Stillsetzung des Ofens, ermittelt werden.

seine Konturen praktisch unverändert. In der oberen Hälfte war das Magnesitfutter gegen den ursprünglichen Zustand deutlich ausgebuchtet. Dies trotz der mechanischen Abnutzung von etwa 10 mm während 520 Tagen Betriebszeit. Besonders deutlich war dieser Zustand an der Grenze der beiden Steinarten Radex/Schamotte im oberen Fünftel des Ofens. An dieser Stelle hatte sich eine Art „Terrasse“ gebildet, die sehr deutlich die verschiedenen mechanischen Festigkeiten der beiden Steinsorten veranschaulicht.

Dieser Vorsprung war aber gerade die Stelle, wo die meisten Anbackungen stattgefunden hatten: das Material blieb hier längere Zeit liegen, wodurch das Festsitzen stark begünstigt wurde.

Im Zusammenhang mit der Verformung des Mauerwerks interessierte insbesondere die Ursache der „Aushöhlung“. Im oberen Teile wurde eine chemische Untersuchung des Ansatzes und der Steinoberflächen vorgenommen.

Zu diesem Zwecke entnahm man an verschiedenen Stellen Proben vom Ansatz und den Steinoberflächen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur näheren Erklärung der Proben wird folgendes festgestellt:

Nr. 1. Diese Materialprobe ist ein typischer Ansatz, der sich auf dem Radexfutter gebildet hatte. Sie wurde entnommen, um zu untersuchen, ob es sich um niederkalkigen Klinker handelte, der, wie oben angedeutet, leichter zur Krustenbildung neigt. Die Analyse zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß er im Gegenteil ausgesprochen hochkalkig ist, wie er nicht dauernd im Betrieb hergestellt werden könnte, ohne Treiber zu verursachen, wenn der Klinker nicht mit Wasser berieselt wird.

Nr. 2. Es ist dies ein plattenförmiger Ansatz auf den Radexsteinen. Er ist gelblich und löst sich in Schichten von etwa 4—5 mm leicht vom Stein ab. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich im Grunde um den eigentlichen Radexstein, da noch 36,4 % MgO vorgefunden wurden. Bemerkenswert ist die Farbveränderung dieser Schicht des Steines, was nur von Infiltrationen anderer Materialien herrühren kann.

Nr. 3. Die Kruste war von grauer Farbe und lag etwa 40 cm unterhalb der Grenze Radex-Schamottesteine. Bei dieser und den folgenden Proben ist insbesondere deren  $K_2O$ -Gehalt zu beachten. Während der tiefer liegende Ansatz Nr. 2 nur 1,1 %  $K_2O$  aufwies, beträgt er bei dieser Materialprobe 4,2 %. Die Anreicherung erscheint typisch. Die noch höher im Ofen liegende Materialprobe

Nr. 4 weist, bei sonst ähnlicher chemischer Zusammensetzung, einen Gehalt an  $K_2O$  von 8,5 % auf. Der plattenförmige Ansatz war von infiltriertem Material weißlich gefärbt.

Nr. 5. Es war von Interesse, ebenfalls in der Schamottezone eine Probe zu entnehmen. Die Kruste war weiß. Die Analyse zeigt, daß hier noch mehr Alkalien, vor allem Kalium, angereichert wurde.

Die unter 4/b Verhalten der Magnesitsteine erwähnten weißen Dämpfe waren somit entweichende Alkalisalze, die allmählich in die kälteren Zonen der Ausmauerung diffundierten. Abb. 3 zeigt zwei Magnesitsteine und die Tiefe, bis zu welcher die Alkalien während etwa 500 Tagen eindringen.

Nun wird auch das Verhalten der Schamottesteine verständlich: der chemische Angriff durch das Rohmaterial wurde zufolge der Alkali-Anreicherung stark beschleunigt. Das wirkt sich nicht nur auf die Ansatzbildung, sondern auch auf den Widerstand gegen mechanischen Verschleiß aus: während die Magnesitsteine in 500 Betriebstagen nur etwa 10 mm an

Stärke verloren, büßten die Schamottesteine im Mittel 35, an einigen Stellen aber bis zu 55 mm an Dicke ein.

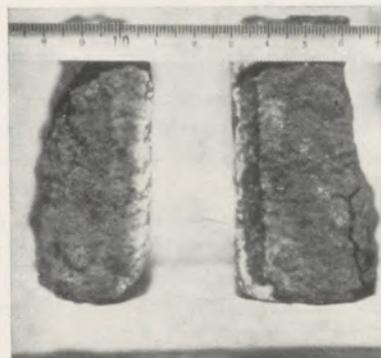


Abb. 3  
Eindringtiefe der Alkalien in den Radex-Stein nach 500 Betriebstagen

Den gleichen Vorgang konstatierte man an einem anderen Ofen, wo die Abnutzung der Schamottesteine in 250 Tagen 20—40 mm betrug. Auch hier bildete sich ein kleiner „Vorsprung“ mit dem Resultat, daß dieselben Ansatzschwierigkeiten eintraten.

#### Zusammenfassung

Die Folgerungen, die sich aus diesen Versuchen ergeben, sind nachstehend zusammengefaßt:

1. Im Schachtofen bildet sich der Ansatz hauptsächlich durch Anbacken des Rohmaterials an überhitzten Stellen der Ausmauerung.
2. Ein höherer  $Al_2O_3$ -Gehalt des feuerfesten Schamottefutters verlängert nicht unbedingt seine Lebensdauer. Bei den untersuchten Futtern war das Gegenteil der Fall.
3. Die chemischen Analysen der Ansatz- und Steinproben ergaben die bedeutende Anreicherung von Alkalien in den oberen Teilen der Ofenwand. Es scheint, daß dadurch der Angriff des Steines durch das Rohmaterial stark begünstigt wird.
4. Man verwendet daher mit Vorteil solche Steine, die keine oder nur schwer eine Verbindung mit dem Zementrohmaterial eingehen. Vorzüglich hat sich der Radex-Stein bewährt.
5. Das Abplatzen dieser Steine beim Anfeuern und Abstellen des Ofens wurde auch hier beobachtet. Die mechanische Abnutzung der Ausmauerung war sehr gering. Schamottesteine sind nach unseren Untersuchungen weniger widerstandsfähig.
6. Nach jedem Abstellen des Ofens scheint die Ansatzbildung mehr begünstigt zu werden. Das Stillsetzen des Ofens ist daher möglichst zu vermeiden.
7. Durch Verwendung der Radex-Steine wurde die Klinkerproduktion nur wenig, dessen Qualität jedoch beträchtlich verbessert.

## Summary

The following conclusions are drawn from the results of the experiments.

1. In shaft kilns the formation of coatings is mainly caused by the adhesion of the raw material to the overheated portions of the lining.
2. An increased  $Al_2O_3$  content of the fireclay lining will not necessarily increase lining life. With the linings used for the experiments the opposite has occurred.
3. The chemical analysis of samples of the coating and the lining bricks revealed a considerable increase in the alkali content in the upper portions of the kiln wall. It would appear that a higher alkali content intensifies the harmful effect of the attack of the raw material on the lining.
4. The use of a brick that will not all or at least not readily combine with the raw material will, therefore, be found of advantage, Radex brick have given excellent results.
5. It has been observed that these brick too will spall when heating up and shutting down the kiln. There was very little lining wear owing to mechanical causes. Fireclay brick will certainly not stand up better.
6. It would appear that after every shut down the tendency to form coatings is increased. Shut downs should, therefore, be avoided whenever possible.
7. The use of Radex brick increased output but little, but improved the quality of the product considerably.

## Résumé

Les conclusions qui résultent de ces expériences peuvent être résumées comme suit:

1. Dans le four droit, le collage se forme surtout aux endroits surchauffés du revêtement réfractaire.
2. Un pourcentage élevé en  $Al_2O_3$  de la brique n'augmente pas nécessairement sa durée. Dans le cas examiné c'était le contraire qui se produisait.
3. Les analyses chimiques des collages ainsi que des surfaces de briques montrent une accumulation remarquable d'alcalies dans les parties supérieures de la paroi du four. Ce phénomène accélère fortement l'attaque chimique des briques.
4. On a donc tout intérêt de choisir des briques qui ne se combinent pas chimiquement ou seulement très peu avec la matière première. L'utilisation de la brique Radex doit d'être recommandée par conséquent.
5. L'écaillage fut également observé chez les briques Radex si l'on allume ou arrête le four. L'usure mécanique était minime. En tout cas, au point de vue des collages les briques alumineuses n'ont point donné de meilleurs résultats que les briques de magnésie.
6. Selon nos observations, il semble qu'après chaque arrêt du four droit, la formation du collage se fait plus aisément. L'arrêt est donc à réduire au stricte minimum.
7. En utilisant les briques Radex, la production n'a guère augmenté, mais la qualité du clinker a été améliorée.

## Literaturverzeichnis

- (1) Contribution au problème des anneaux dans le four rotatif à ciment, Revue des Matériaux, fr. (392 (1948) 150-51,
- (2) Schlechte Verbrennung = Ansatzringe im Zement-Drehofen, Zement, Kalk, Gips 3 (1951) 67-69, Matouschek F.

## Neue Ergebnisse mit Röntgenrückstrahlverfahren\*

Von F. Regler, Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien

### Teil I.

(Bedeutung der Rückstrahlverfahren; Erreichbare Meßgenauigkeit; Einfluß der Brennfleckform und -größe auf Rückstrahltaufnahmen; Streuung der Interferenzpunkte; Untersuchung ferromagnetischer Körper; Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Röntgenbild; Untersuchungen über Korn- und Kristallgrößen; Rückstrahltaufnahmen von grobkristallinen Proben; Untersuchungen an verformten Proben; Schichtdickenmessung; Zusammenfassung.)

(Importance of the back reflection method; attainable accuracy of measurements; influence of the shape and size of the focal spots on back reflection diagrams; dispersion of interference points; examination of ferromagnetic bodies; thermal expansion coefficients in the X-ray diagram; investigation of grain and crystal sizes; back reflection diagrams of coarse-crystalline specimens; examination of distorted specimens; measuring layer thickness; summary.)

(L'importance de la méthode à „rayons en retour“; exactitude possible de mesure; l'influence de la grandeur du foyer sur le diagramme à „rayons en retour“; dispersion des points d'interférence; examen des corps ferromagnétiques; coefficient de dilatation thermique dans la radiographie; examen des grandeurs de grains et cristaux; les diagrammes à „rayons en retour“ de gros grains cristallins; examen des échantillons déformés; mesure des couches cristallines; résumé.)

#### A) Bedeutung der Rückstrahlverfahren

Aus der Bragg'schen Gleichung  $n\lambda = 2d \sin \vartheta$  erhält man durch Bildung der totalen Änderung für  $\lambda = \text{konst.}$

$$\frac{\Delta \vartheta}{\Delta d} = -\frac{1}{d} \operatorname{tg} \vartheta,$$

welcher Ausdruck für  $\vartheta \rightarrow 90^\circ$  unendlich wird. Daraus folgt, daß sich kleine Änderungen des Netzebenenabstandes  $d$  um so mehr im Röntgendiagramm auswirken werden, je größer der Glanzwinkel  $\vartheta$  ist, weshalb man sich zur Feststellung kleinster Gitterkonstantenänderungen der sogenannten letzten Linien bedienen muß. In einem vielkristallinen Präparat besitzt aber der Begriff der Gitterkonstante nur als

statistischer Mittelwert Bedeutung, weshalb es bei der Messung solcher Gitterkonstanten nötig ist, ein verhältnismäßig großes Probenvolumen zu erfassen. Diese Forderung wird noch unterstrichen durch die

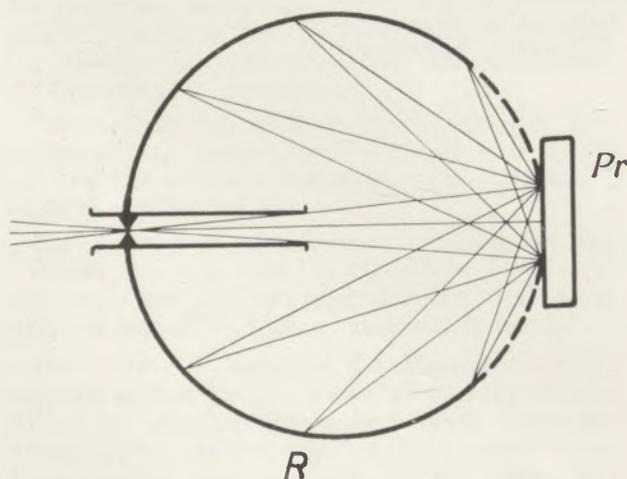


Abb. 1  
Fokussierendes Ringfilmverfahren  
R = Ringfilm, Pr = Probe

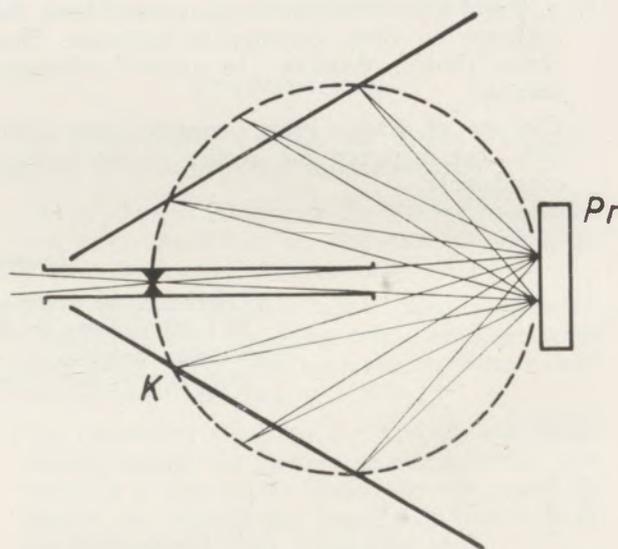


Abb. 2  
Fokussierendes Kegelrückstrahlverfahren  
K = kegelförmiger Film, Pr = Probe

Tatsache, daß die Röntgenstrahlenbeugung infolge ihres selektiven Charakters ohnedies nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Gitterblöcken meßtechnisch zu erfassen gestattet. Die Versuchsanordnung muß dabei so getroffen werden, daß die durch die statistischen Schwankungen innerhalb der betrachteten Netzebenenscharen an sich zur Unschärfe neigenden letzten Linien so scharf als möglich abgebildet werden.

Außerdem empfiehlt es sich, die Belichtungszeiten in erträglichen Grenzen zu halten, um Unschärfen durch Temperaturveränderungen, Erschütterungen usw. auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Diese Forderung wird

\*) Vorträge gehalten in der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft in Wien am 16. Mai 1950, in der Mathematisch-Physikalischen Gesellschaft in Innsbruck am 12. Dezember 1951 und in der Physikalischen Gesellschaft in Zürich am 13. Dezember 1951.

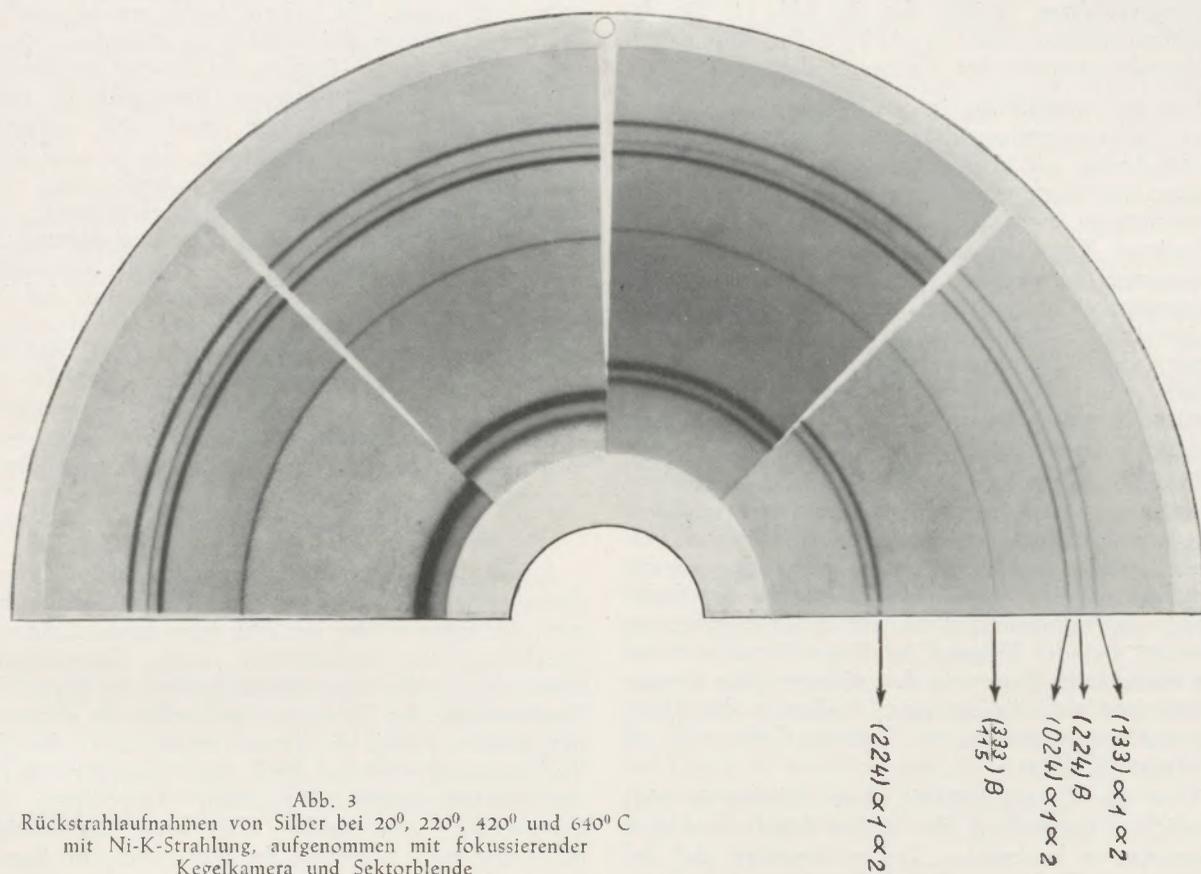


Abb. 3  
Rückstrahlaufnahmen von Silber bei 20 $^{\circ}$ , 220 $^{\circ}$ , 420 $^{\circ}$  und 640 $^{\circ}$  C  
mit Ni-K-Strahlung, aufgenommen mit fokussierender  
Kegelskammer und Sektorblende

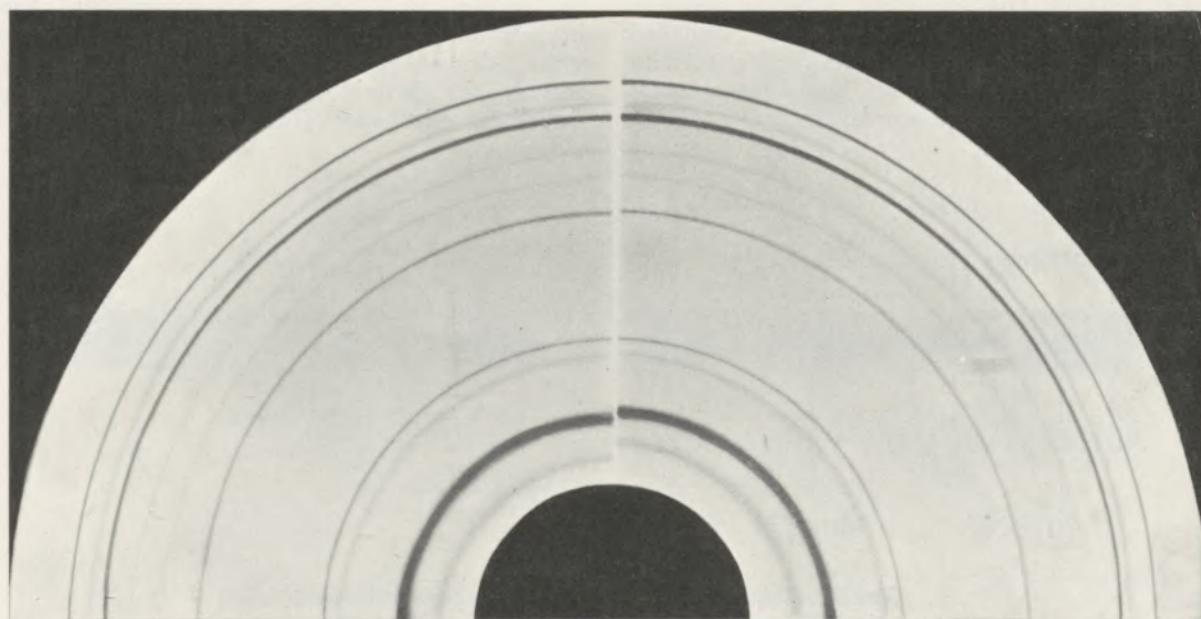


Abb. 4  
Rückstrahlaufnahmen von der Zug- und Druckseite eines  
versilberten Biegestabes mit Ni-K-Strahlung, aufgenommen  
mit fokussierender Kegelskammer und Sektorblende  
(Molybdänpulver als Eichsubstanz)

zweckmäßig durch das abgeänderte Bragg'sche Fokussierungsverfahren erfüllt, das in Abb. 1 für das Ringfilmverfahren und in Abb. 2 für das Kegelfilm-Rückstrahlverfahren des Verfassers dargestellt ist.

Um die Empfindlichkeit der letzten Linien gegenüber Netzebenenabstandsänderungen im Verhältnis zu den Linien mit kleineren Glanzwinkeln zu zeigen, wurden vier Röntgenaufnahmen von Silber bei den Temperaturen von 20°, 220°, 420° und 640° C auf einem Kegelfilm mittels geeigneter Abdeckung aufgenommen. Aus Abb. 3, in der diese Aufnahmen wiedergegeben sind, ist zu ersehen, daß die letzten Linien infolge des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Silbergitters starke Verschiebungen erfahren, während die Verschiebungen um so kleiner werden, je weiter außen die Linien liegen, je kleiner also ihr Glanzwinkel ist.

In Abb. 4 sind auf einem Kegelfilm zwei Aufnahmen von der Zug- und Druckseite einer elastisch gebogenen Stahlprobe zu sehen, die oberflächlich versilbert wurde. Die Versilberung hatte den Zweck, trotz der an sich hohen Gitterstörungen der Stahlprobe scharfe Interferenzlinien des Silberüberzuges zu erhalten. Bei der Biegung der Probe treten nun auf der einen Seite Zug-, auf der anderen Seite Druckspannungen auf, die zu einer Änderung der Netzebenenabstände sowohl im Grundstoff als auch im Überzugstoff führen.

Trotz der Geringfügigkeit dieses Effektes ist eine deutliche Verschiebung der letzten Linien auf dem Diagramm zu beobachten. Um zu beweisen, daß der Abstand der Probe vom Kegelscheitel der Aufnahmekamera in beiden Fällen der gleiche war, und die Linierverschiebung auf Netzebenenabstandsänderungen zurückzuführen ist, wurde die Probe mit Molybdänpulver bestäubt. Die von dieser Substanz stammenden Linien zeigen in der Tat auf beiden Filmhälften die gleiche Lage, woraus folgt, daß die Verschiebung der inneren Linien durch Netzebenenabstandsänderungen hervorgerufen wurde.

legierten Anode aus 50 % Kupfer und 50 % Nickel untersucht wurde. Die legierte Anode wurde gewählt, um das Diagramm linienreicher zu gestalten. Es ist bekannt, daß das  $\alpha$ -Dublett der K-Serie des charakteristischen Röntgenspektrums durchgehend einen Wellenlängenunterschied von rund  $4\lambda_E$  aufweist. Gelingt es im Röntgendiagramm, das Liniendublett aufzuspalten, so nennt man diese Erscheinung nach ihrem Entdecker die van-Arkel-Aufspaltung. Die Aufnahme läßt erkennen, daß diese Aufspaltung bis zu einem Glanzwinkel von 65° deutlich vorhanden ist, während man früher der Meinung war, daß bei Glanzwinkeln kleiner als 80° keine Aufspaltung mehr beobachtet werden kann. Es ist klar, daß das Auftreten der van-Arkel-Aufspaltung einerseits ein Kriterium für die Homogenität des verwendeten Gitters ist, andererseits aber auch das hohe Auflösungsvermögen der Aufnahmekamera kennzeichnet.

### B) Erreichbare Meßgenauigkeit

Aus der Bragg'schen Gleichung folgt, daß die Netzebenenabstandsmessung auf einer Winkelmessung beruht, die selbst wieder auf eine Abstandsmessung von Interferenzlinien zurückgeführt wird. Grundsätzlich haben die Interferenzlinien mindestens die Breite des Durchmessers der Fokussierungsblende; im allgemeinen werden jedoch die Linien breiter sein. Für die Verbreiterung wird die durch das Ansprechvermögen der Netzebenenscharen gegebene Abweichung des Glanzwinkels vom idealen Wert kaum ins Gewicht fallen und meist unterhalb der Meßgenauigkeit liegen. Stärker bemerkbar werden sich schon die oben erwähnten statistischen Gitterkonstantenschwankungen auswirken, deren Ursache neben den Wärmeschwankungen der Atome in Inhomogenitäten des Gitters zu suchen ist. Solche Inhomogenitäten haben bekanntlich verschiedene Ursachen, wie beispielsweise Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Gitterblöcke, elastische Verspannungen derselben, oder auch Gitterstörungen, d. h. Netz-

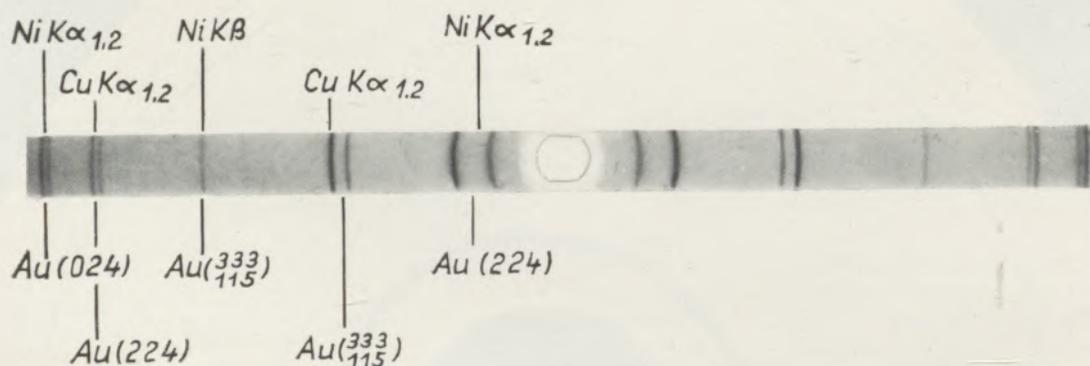


Abb. 5  
Ringfilmaufnahme von Goldpulver, aufgenommen mit den Strahlungen einer legierten Anode aus 50% Nickel und 50% Kupfer

Sehr deutlich wird auch die Empfindlichkeit der letzten Linien durch eine Ringfilmaufnahme dargestellt, die in Abb. 5 wiedergegeben ist und von Goldpulver stammt, das mit der Strahlung einer

ebenenabstandsschwankungen innerhalb der einzelnen Gitterblöcke als Folge von plastischen Verformungen bzw. von Abkühlspannungen. Dabei soll bei diesen Betrachtungen immer angenommen werden,

daß die Gitterblöcke im einzelnen groß genug sind, um scharfe Interferenzpunkte zu liefern und Linienverbreiterungen durch zu geringe Teilchengröße unberücksichtigt gelassen werden können. Rein geometrisch ist die Linienschärfe noch dadurch beeinträchtigt, daß die Fokussierungsblende kreisrund ist und einen endlichen Durchmesser hat. Dadurch kann, wie Abb. 6 zeigt, dem auftretenden Primärstrahlbündel kein idealer Divergenzpunkt zugeordnet werden, weshalb man statt einer Fokussierungskugel eine Kugelschale von endlicher, glanzwinkelabhän-

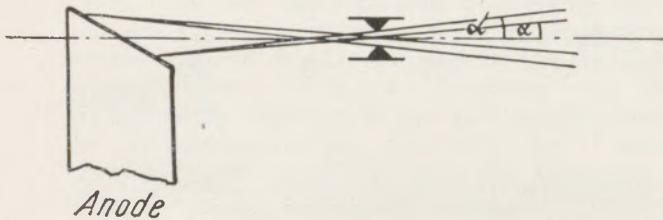


Abb. 6  
Strahlenverlauf bei endlichem Blendendurchmesser

giger Dicke erhält. Außerdem tritt eine Überschneidung der Beugungskegel am Ort der Aufzeichnung der Interferenzlinien ein. Bei der Durchführung der Glanzwinkelmessungen wird je nach dem angewandten Verfahren entweder der Abstand des Schwärzungsmaximums einer Interferenzlinie von einer

um so mehr von der Ideallage einer unendlich dünn gedachten Interferenzlinie abweichen muß, je kleiner der Glanzwinkel ist.

Obwohl es für die Verschiebung der Schwärzungsmaxima noch andere als die oben angeführten Gründe gibt, auf die im Laufe dieser Abhandlung noch zurückgekommen werden wird, soll hier an Hand von Untersuchungen an reinstem Goldpulver, das besonders für Röntgenzwecke hergestellt wurde und das den oben angeführten Forderungen, die an ein ideales Pulver als Beugungsgitter gestellt werden, voll entspricht, die Verschiebung des Schwärzungsmaximums in Abhängigkeit vom Glanzwinkel überprüft werden. Zu diesem Zweck wurden Ringfilm-Rückstrahlaufnahmen mit einer besonderen Präzisionskamera durchgeführt, wobei Strahlungen von legierten Anoden verwendet wurden, um möglichst linienreiche Diagramme zu erhalten. Das Ergebnis von drei Untersuchungen dieser Art ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die drei mit I, II und III bezeichneten Kurven dieses Diagramms stellen jeweils für bestimmte Aufnahmebedingungen die Abhängigkeit des gefundenen Gitterkonstantenwertes vom Glanzwinkel dar. Die Kurven I und II wurden jede mit einer Lochblende von 0,6 mm Durchmesser aufgenommen. Der Brennfleck der Röntgenröhre war bei der Untersuchung der Kurve I größer als bei der Kurve II, wodurch auch der Divergenzwinkel der Primärstrahlung bei II kleiner war als bei I. Die Kurve III stammt hingegen von einer Aufnahme,

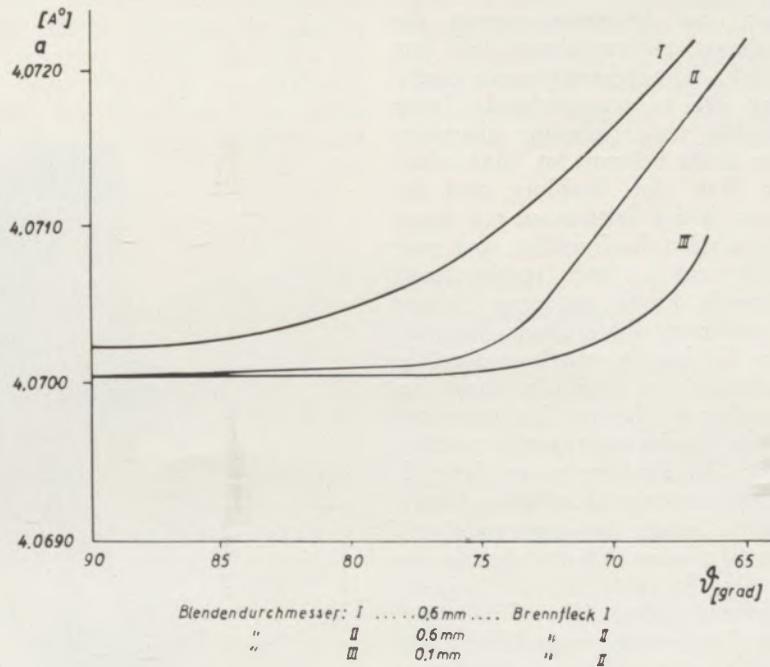


Abb. 7  
Abhängigkeit der Gitterkonstante eines Goldpulvers vom Glanzwinkel für verschiedene Blendendurchmesser und Brennfleckgrößen

festen Marke oder aber der Abstand der Schwärzungsmaxima je zweier entsprechender Interferenzlinien gemessen. Nach dem Gesagten ist es jedoch verständlich, daß die Lage der Schwärzungsmaxima

die unter bewußtem Verzicht auf kurze Belichtungszeiten mit einer Lochblende von 0,1 mm Durchmesser durchgeführt wurde. Man sieht aus diesen Untersuchungen, daß infolge der Verschiebung des

Schwärzungsmaximums innerhalb der einzelnen Interferenzlinien, insbesondere für größere Blendendurchmesser, die Gitterkonstantenwerte glanzwinkelabhängig sind, während diese Abhängigkeit bei kleinem Blendendurchmesser (Kurve III) wesentlich geringer ist. Daraus folgt, daß es selbst für kubisch kristallisierende Substanzen unmöglich ist, aus Linien mit kleineren Glanzwinkeln allein einen exakten Wert für die Gitterabmessungen zu erhalten. Aber auch durch Mittelung der aus den einzelnen Interferenzlinien erhaltenen Zahlenwerte erhält man keine exakten Gitterabmessungen, da die herangezogenen Zahlen nicht nur mit einem zufälligen, sondern auch mit einem systematischen, durch die geometrischen Abbildungsverhältnisse bedingten Fehler behaftet sind. Kann man keine Messungen mit einem Glanzwinkel von nahezu  $90^\circ$  ausführen, so bleibt als einziger Weg, vielkristalline Substanzen mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0,1$  XE zu untersuchen, die Aufnahme linienreicher Diagramme eventuell mit legierten Anoden und die Extrapolation des Kurvenverlaufes auf  $\vartheta = 90^\circ$ . Daß in der Abb. 7 der Gitterkonstantenwert der Kurve I auch bei  $90^\circ$  von den Werten der Kurven II und III abweicht, ist durch die unvermeidliche Grenze der Meßgenauigkeit bedingt, zumal diese Abweichung innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze liegt. Durch die Abhängigkeit der Kurvenverläufe von den Aufnahmebedingungen ist eindeutig bewiesen, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Glanzwinkel nicht durch die untersuchte Probe verursacht wurde.

Es war naheliegend, auf Absolutmessungen der Gitterkonstante überhaupt zu verzichten und, wie schon seit langem üblich, Vergleichsmessungen durchzuführen, indem man die zu untersuchende Probe mit einer dünnen Schicht einer Substanz überzieht, deren Gitterkonstante exakt bekannt ist. Man erhält dann bei geeigneter Wahl der Strahlung und der Eichsubstanz die Linien beider Substanzen auf einem Film. Solche Versuche wurden durchgeführt, und zwar in der Weise, daß die aus geeignetem vorbereitetem Steinsalzpulver bestehende Probe mit einer dünnen Schicht des oben erwähnten Goldpulvers bestäubt wurde. Die Dicke der Goldschicht wurde so gewählt, daß die Interferenzlinien des Steinsalz- und des Goldpulvers mit annähernd gleicher Intensität zur Abbildung gelangten. Steinsalzpulver wurde gewählt, da bekanntlich für die Gitterkonstante von Steinsalz bei  $18^\circ$  C für alle röntgenspektroskopischen Untersuchungen  $a = 5,628$  Å als Bezugsnormale gilt. Als Anode diente wieder eine legierte Anode aus Kupfer und Nickel. Das Ergebnis der auf Steinsalz bezogenen Gitterkonstantenwerte des Goldpulvers in Abhängigkeit vom Glanzwinkel zeigt Abb. 8, der zu entnehmen ist, daß die Abweichungen der Gitterkonstante des Goldpulvers vom idealen Wert mit abnehmendem Glanzwinkel stark zunehmen. Die Erklärung für diese anfangs paradox anmutende Erscheinung liegt darin, daß das Goldpulver nur als dünne Schicht auf der Probe aufgestäubt war und daher einen wohldefinierten Abstand von der Lochblende hatte, während die Steinsalzprobe eine größere Dicke besaß und die Röntgenstrahlen in sie eindringen konnten. Wenn die an sich geringe Ein-

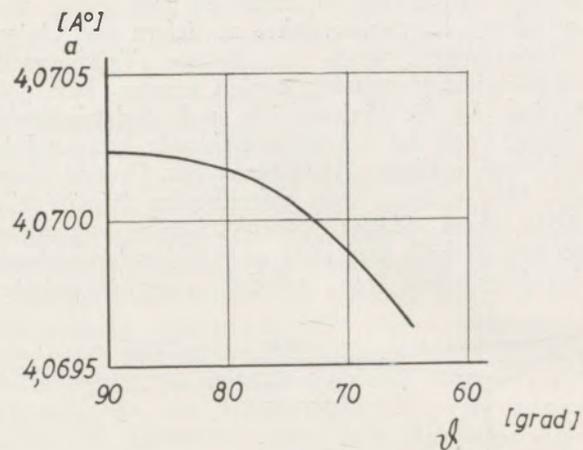


Abb. 8  
Abhängigkeit der Gitterkonstante eines Goldpulvers vom Glanzwinkel, bezogen auf Steinsalz

dringtiefe der verwendeten Strahlung auch bloß Interferenzen an Kristallen in 0,05 mm Tiefe zuläßt, so reicht diese Abstandsänderung dennoch aus, um bei kleinen Glanzwinkeln einen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse zu nehmen, während sie bei großen Glanzwinkeln nicht ins Gewicht fällt. Es ist also auch mit Hilfe einer aufgebrauchten Eichsubstanz unmöglich, aus einer Linie der Grundsubstanz deren exakte Gitterkonstante zu errechnen, wenn der

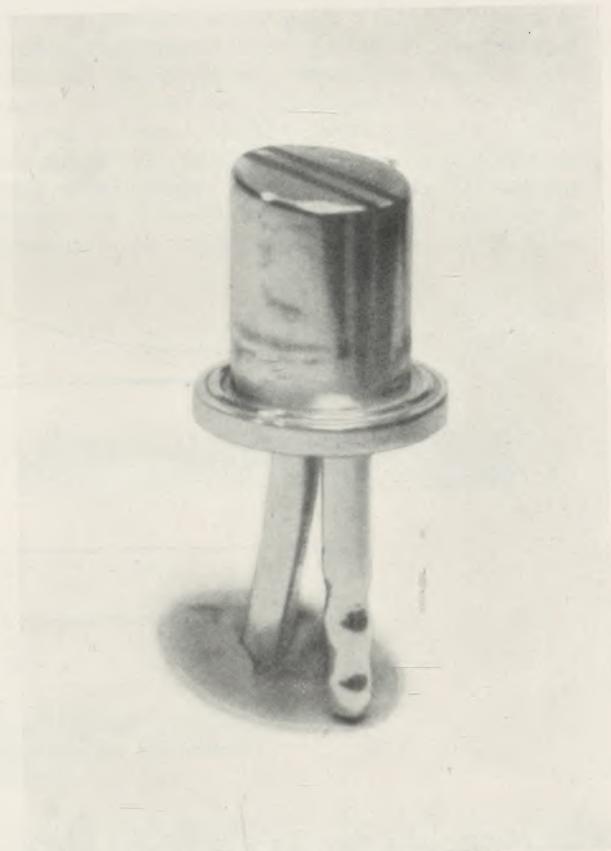


Abb. 9  
Aluminiumanode mit zwei Kupferstreifen

Glanzwinkel der Interferenzlinie von  $90^\circ$  merklich abweicht. Nur durch Mischung beider Pulver im geeigneten Mengenverhältnis könnte unter sonst gleichbleibenden Bedingungen dieser Fehler ausgeschaltet werden, doch ist ein solches Verfahren für die häufig vorkommenden Fälle der Untersuchung fester Proben nicht anwendbar.

### C) Einfluß der Brennfleckform und -größe auf Rückstrahlaufnahmen

Bei genauer Ausmessung nicht exakt fokussierter Linien zeigte sich, daß diese mehr oder weniger stark von der Kreisform abwichen, wenn die Aufnahmekamera während der Exposition nicht um den Zentralstrahl rotierte. Es lag die Vermutung nahe, daß die gefundene Exzentrizität auf eine Inhomogenität der Intensitätsverteilung innerhalb des Primärstrahlbündels zurückzuführen sei. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde eine offene Röntgenröhre Seemann'scher Bauart mit einer Aluminiumanode versehen, da deren charakteristische Eigenstrahlung bekanntlich eine Wellenlänge von  $\lambda \sim 8 \text{ \AA}$  hat, die sowohl vom Röhrenfenster als auch von Luft bei Atmosphärendruck praktisch vollkommen absorbiert wird. Da außerdem die Gesamtintensität der Bremsstrahlung unter sonst gleichen Bedingungen der Ordnungszahl des Anodenmaterials im periodischen System der Elemente proportional ist, ist die von der Aluminiumanode ausgehende Bremsstrahlintensität verhältnismäßig gering.

Bringt man auf einer solchen Aluminiumanode zwei Längsstreifen aus einem Material an, dessen K-Strahlung für Strukturuntersuchungen geeignet ist, so erhält man auf diese Weise zwei strahlende Flächen auf einer Anode. Zur Erreichung eines guten Wärmekontaktes zwischen der Aluminiumanode und

den Streifen werden diese entweder mittels einer Schwabenschwanzführung in die Anode eingesetzt, oder aber durch kathodisches Aufstäuben aufgebracht. Beide Verfahren haben sich bei den Versuchen des Verfassers bewährt. Wegen der verhältnismäßig geringen Neigung des Anodenspiegels gegen die Horizontale ist die Längserstreckung der strahlenden Flächen nicht störend, da diese nach dem Prinzip des Götze-Strichfokus in der Horizontalprojektion zu Quadraten zusammenschrumpfen. Das Aussehen der erwähnten Anode mit zwei strahlenden Flächen zeigt Abb. 9. Ruhende Kegelrückstrahlufnahmen von feinkörnigen Proben mit regelloser Kristallanordnung, aufgenommen mit charakteristischer K-Strahlung, haben bei einem kleinen Brennfleck grundsätzlich ein ähnliches Aussehen wie das in Abb. 10 wiedergegebene Diagramm. Die Linien sind durchwegs homogen geschwärzt, verhältnismäßig scharf und zeigen keine merkbaren Exzentrizitäten. Die Diagramme der Abb. 11 und 12 sind mit zwei strahlenden Anodenflächen aufgenommen. Der Abstand der beiden Streifen auf der Anode betrug 4 mm, die Breite jedes Streifens war 1 mm. Die Fokussierungsblende hatte einen Durchmesser von 0,5 mm. Bei der Aufnahme 11 war auf die mittleren Linien des Diagramms fokussiert, während bei der Aufnahme 12 die äußere Linie scharf abgebildet wurde. Man sieht, daß in der Abb. 11 die äußeren und die inneren Linien Verdopplungen aufweisen, während dieser Effekt in der Abb. 12 nur für die inneren Linien besonders deutlich auftritt. In der Abb. 13 ist ein Kegelrückstrahlendiagramm bei Fokussierung auf eine äußere Linie wiedergegeben, wobei der Brennfleck der Röntgenröhre wohl nur aus einer Fläche bestand, aber seine Größe noch die des Doppelfokus übertraf. Man sieht, daß bei dieser Aufnahme an Stelle der Linienvervielfachung wie bei

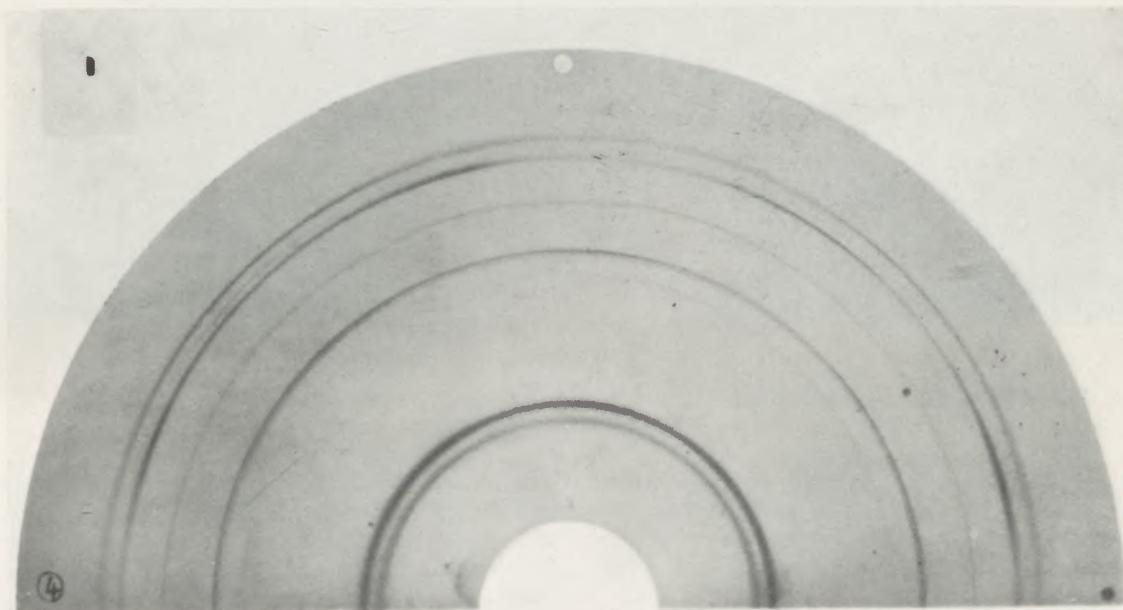


Abb. 10  
Kegelrückstrahlaufnahme mit kleinem Brennfleck

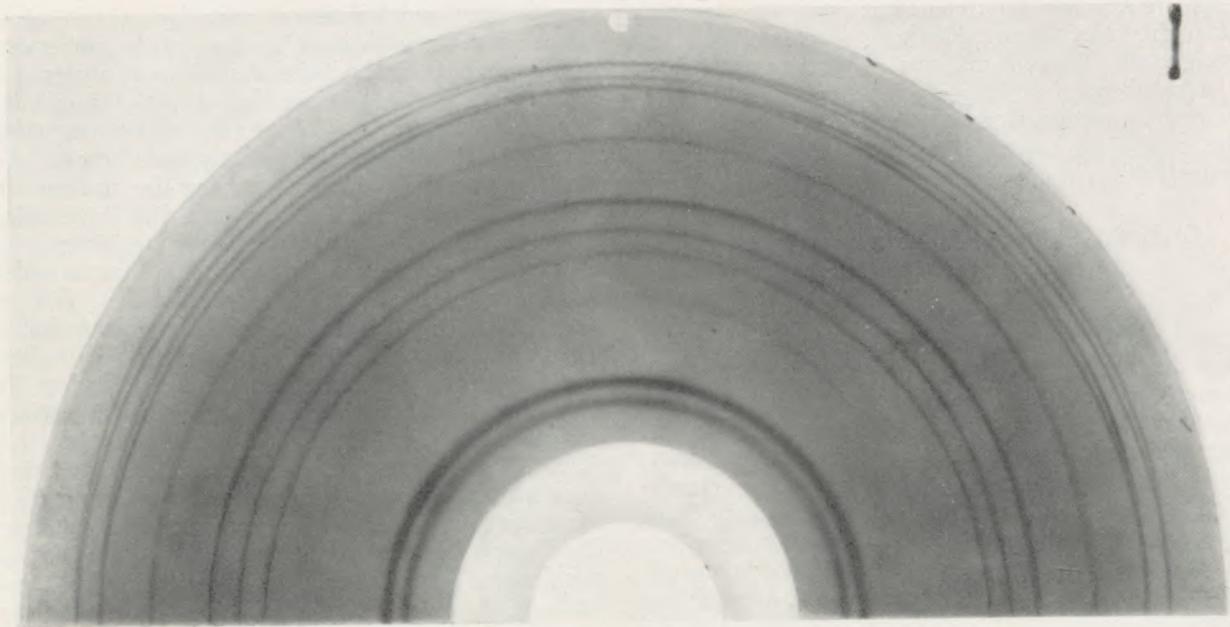


Abb. 11  
Kegelrückstrahlaufnahme, auf eine mittlere Linie fokussiert,  
mit zwei strahlenden Anodenflächen

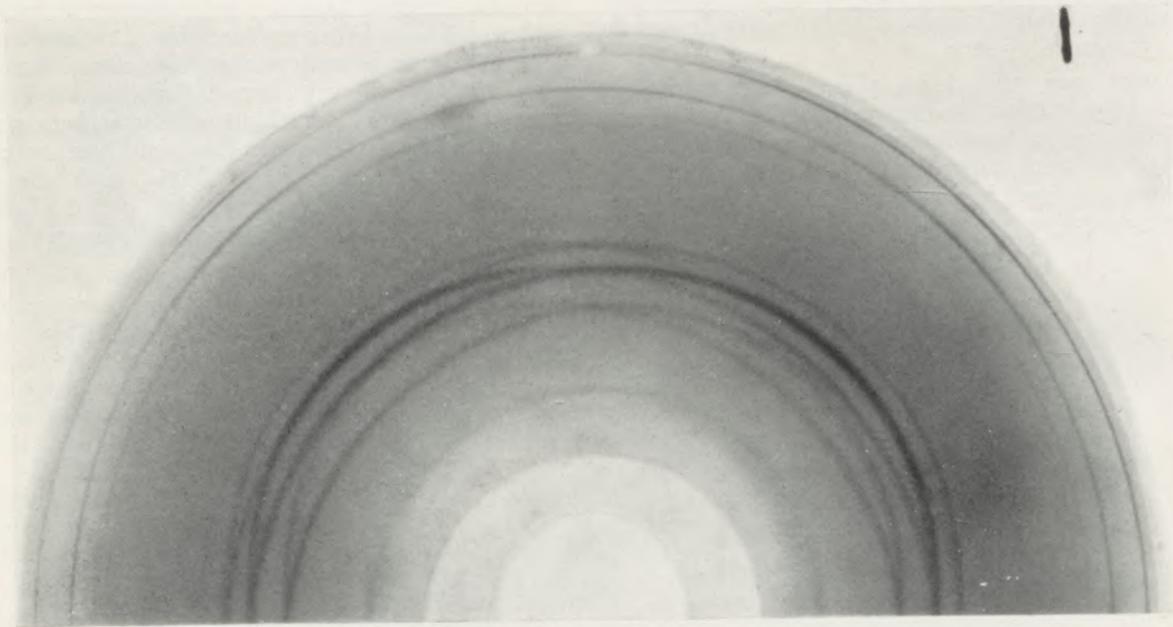


Abb. 12  
Kegelrückstrahlaufnahme, auf eine äußere Linie fokussiert,  
mit zwei strahlenden Anodenflächen

Aufnahme 12 eine starke, sichelförmige Verbreiterung der inneren Interferenzlinien auftritt. Über die relative Größe und Form des Brennflecks geben die am oberen Rand der Diagramme befindlichen Lochkameraaufnahmen Auskunft.

Die Erklärung für die in zwei zueinander symmetrischen Richtungen auftretende starke Aufspaltung der nichtfokussierten Interferenzlinien geht aus der Abb. 14 ohne weiteres hervor. Man sieht aus dieser

Abbildung, daß die beiden mit intensiver Strahlung getroffenen Stellen der Probe jede zum Scheitelpunkt eines Interferenzkegels werden. Konstruiert man die Verschneidung dieser beiden Kegel mit der Filmfläche, so erhält man sowohl für eine Planfilm- als auch für eine Kegelrückstrahlaufnahme die in der Abbildung gezeichneten Figuren. Auf diese Weise kann bei großem Brennfleck eine Textur im Röntgendiagramm vorgetäuscht werden, die in der Probe tat-

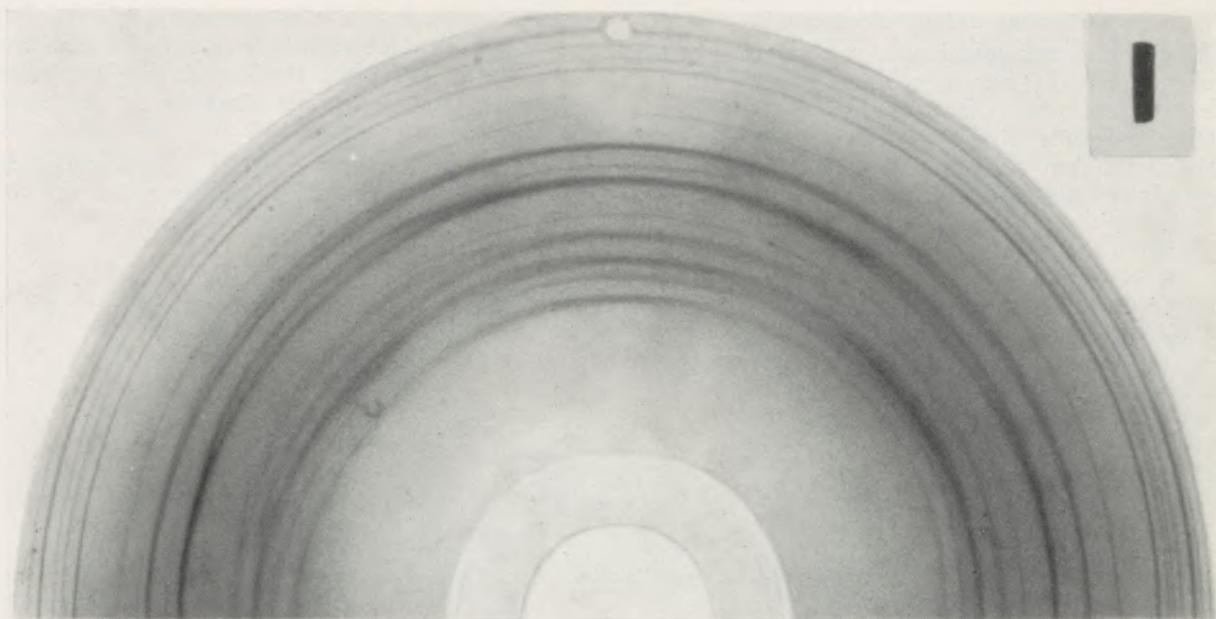


Abb. 13  
Kegelmückstrahlaufnahme, auf eine äußere Linie fokussiert,  
mit großem Brennfleck

sächlich nicht vorhanden ist. Bei den fokussierten Linien ist die beschriebene Erscheinung nicht so auffällig. Die Durchrechnung der Abbildungsverhältnisse lehrt aber, daß unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Fokussierungsblende auch die fokussierten Linien eine Abweichung von der Kreisform zeigen, wodurch die Lage des Schwärzungsmaximums mit der Brennfleckgröße und -form, also mit der In-

tensitätsverteilung innerhalb des Brennflecks eine Veränderung erfährt. Die inhomogene Intensitätsverteilung innerhalb des Primärstrahlbündels kann also sowohl das Aussehen der Röntgenaufnahmen als auch die Lage der Schwärzungsmaxima innerhalb der Interferenzlinien beeinflussen und damit die Meßgenauigkeit des Verfahrens mehr oder minder empfindlich beeinträchtigen.

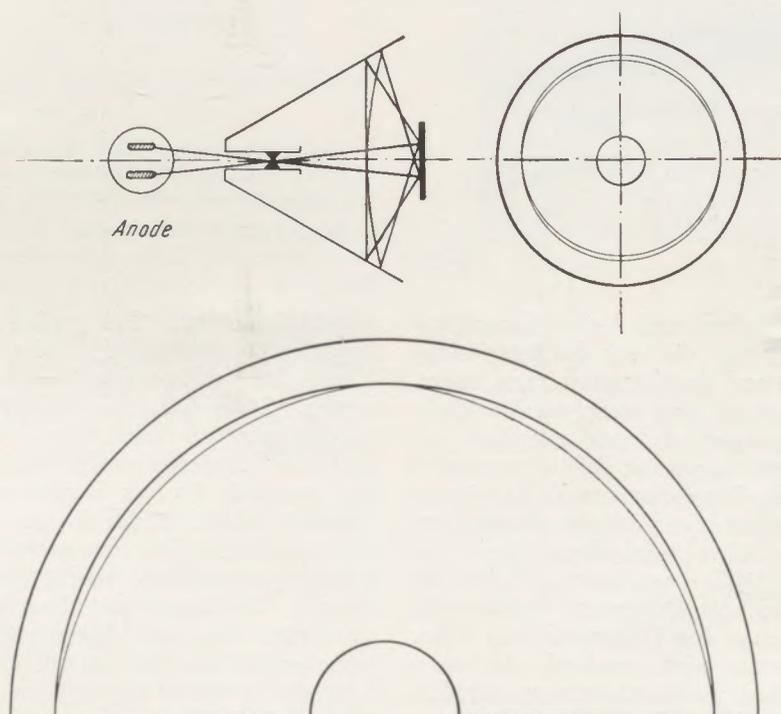


Abb. 14  
Interferenzlinienanordnung für zwei strahlende Anodenflächen

#### D) Streuung der Interferenzpunkte

Röntgenrückstrahlaufnahmen von vielkristallinen Proben liefern bei ruhender Kamera häufig Debye-Scherrerlinien, die nicht geschlossen, sondern in Punkte aufgelöst sind. Im folgenden sollen nun grundsätzlich nur solche Proben untersucht werden, die relativ zahlreiche Punkte auf die einzelnen

gestellt, während Abb. 15b einen vergrößerten Ausschnitt aus den letzten Linien der Abb. 15a zeigt. Man erkennt aus Abb. 15 deutlich die Unmöglichkeit, einen Teil der Striche einer der beiden Linien des Dubletts zuzuordnen.

Die Gründe, die zum Auftreten der Streuung der Interferenzpunkte um die ideale Lage führen, sind

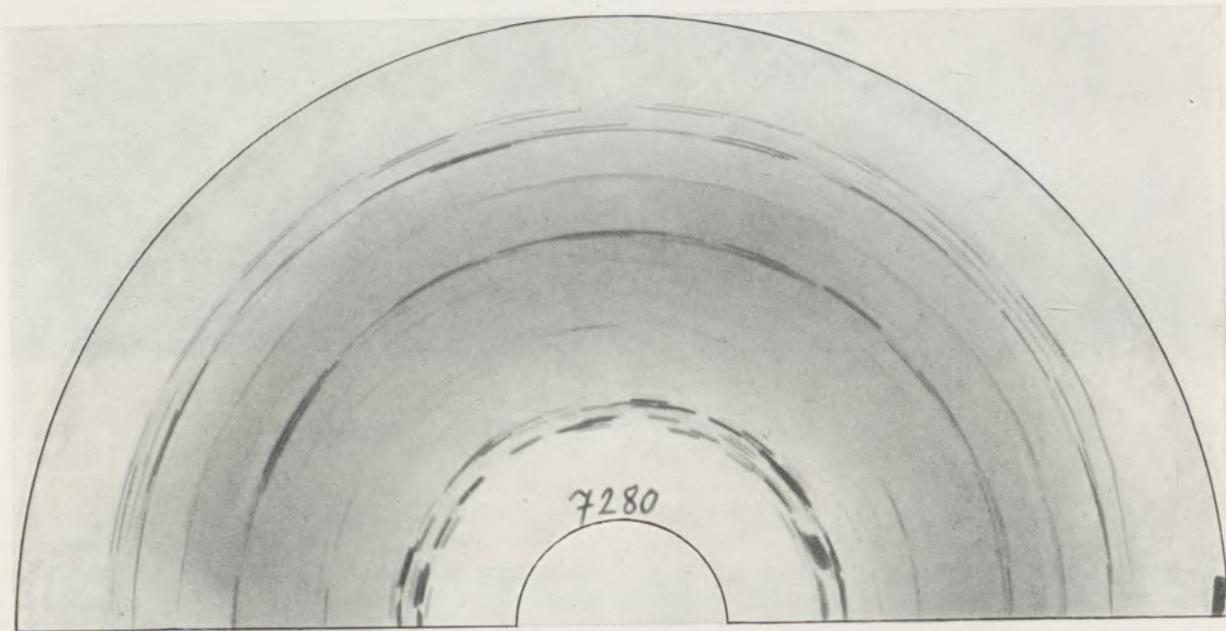


Abb. 15

- a) Rückstrahlaufnahme von rekristallisiertem Aluminium mit Cu-K-Strahlung, aufgenommen mit fokussierender Kegelkamera bei 20° Schwenkbereich  
 b) Vergrößerte Wiedergabe eines Teiles der letzten Linie

Debye-Scherrerlinien liefern und keine Lauepunkte zeigen. Betrachtet man nun die Lage der Interferenzpunkte, insbesondere auf den letzten Linien, näher, so findet man, daß sie oft sehr stark um die ideale Lage streuen und gelegentlich auch zwischen den Linien des  $K\alpha$ -Dubletts liegen, so daß es unmöglich ist, die Punkte der  $K\alpha_1$ -Linie oder der  $K\alpha_2$ -Linie zuzuordnen. Durch Drehen der Aufnahmekamera um den Primärstrahl als Achse wird dieser Effekt der Linienvervielfachung häufig verwischt, so daß die Kegelkamera während der Belichtung zweckmäßig bloß um einige Grade um den Primärstrahl als Achse hin- und hergeschwenkt wird, wodurch die Interferenzpunkte zu Strichen auseinandergezogen werden. In der Abb. 15a ist die Kegelrückstrahlaufnahme von rekristallisiertem Aluminium, aufgenommen mit Kupfer-K-Strahlung, bei 20° Schwenkbereich, dar-

verschiedener Art. Bei großen Kristallen sind die Lauepunkte bekanntlich Bilder der Fokussierblende. Im vorliegenden Fall, in dem die reflektierenden Gitterblöcke im Verhältnis zum Blendendurchmesser nur sehr kleine Abmessungen haben, sind die Interferenzpunkte Bilder der Gitterblöcke, die innerhalb der zur Verfügung stehenden geometrischen Abbildungsbreite der Interferenzlinie zu liegen kommen. Die rein geometrischen Abbildungsbedingungen erklären schon einen Teil der Schwankungen der Lagen der Interferenzpunkte, reichen aber nicht aus, um deren größere Abweichungen, insbesondere die der zwischen den beiden Linien liegenden Punkte, zu erklären. Der Versuch, die Streuung der Interferenzpunkte auf das endliche Ansprechvermögen der Netzebenen zurückzuführen, scheiterte an der quantitativen Verschiedenheit der

beiden Effekte. Erklärungsversuche, die die Streuung der Interferenzpunkte auf Änderung im Netzebenenabstand zur $\ddot{u}$ ckf $\ddot{u}$ hren, wobei diese Abstandsänderungen entweder durch innere Spannungen oder durch Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen sein sollen, k $\ddot{o}$ nnen wohl in Einzelfällen mit Erfolg herangezogen werden, sind aber allein f $\ddot{u}$ r die Erklärung des Effektes nicht ausreichend. W $\ddot{u}$ rden sie nämlich als alleinige Ursache f $\ddot{u}$ r die Streuung der Interferenzpunkte in Frage kommen, so m $\ddot{u}$ ßte diese Streuung bei einem spannungsfrei abgek $\ddot{u}$ hlten Pulver aus einem reinen Element fehlen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Neben den erwähnten Ursachen muß es also noch andere Gr $\ddot{u}$ nde f $\ddot{u}$ r die Streuung der Interferenzpunkte geben. Einer dieser Gr $\ddot{u}$ nde ist sicher darin zu suchen, daß das einfallende Primarstrahlb $\ddot{u}$ ndel an einer die Oberfläche bildenden Kristallfläche total reflektiert und dann normal gebeugt wird. Derselbe Effekt kann entstehen, wenn der gebeugte Strahl an einer die Oberfläche bildenden Kornflache total reflektiert wird. Bei der Kleinheit des Grenzwinkels der Totalreflexion kann eine dadurch bedingte Verschiebung der Interferenzpunkte nur gering sein. Die Rechnung ergibt, daß die Abweichung solcher Interferenzpunkte von der Normallage durch die Ber $\ddot{u}$ cksichtigung des Brechungseffektes restlos erklärt werden kann.

Um zu zeigen, daß bei dem Effekt der Totalreflexion wirklich eine Punkteverschiebung ohne Intensitätsverlust m $\ddot{o}$ glich ist, wurde die in Abb. 16 schematisch gezeichnete Versuchsanordnung gewählt.

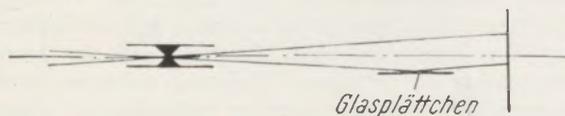


Abb. 16

Anordnung f $\ddot{u}$ r Totalreflexion innerhalb des Primarstrahlb $\ddot{u}$ ndels

Bei dieser Anordnung trifft ein Teil des divergenten Primarstrahlb $\ddot{u}$ ndels ein Glasplättchen unter einem Winkel, der kleiner ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion, so daß dieser Teil des Strahlenb $\ddot{u}$ schels an dem Glasplättchen total reflektiert wird. Behält man die gesamte Anordnung bei, und wird eine solche Probe gewählt, die diskrete Interferenzpunkte liefert, so kann durch das Glasplättchen eine Verschiebung des einen oder anderen Punktes innerhalb der vorgegebenen Gr $\ddot{o}$ ßenordnung erfolgen. Ähnliche Wirkungen k $\ddot{o}$ nnen auch durch ein langes, streifend getroffenes Blendenrohr hervorgerufen werden.

Da nach dem Obigen Schwärzungsmaxima innerhalb der Interferenzlinie zu liegen kommen, kann es leicht geschehen, daß ein besonders intensiver Punkt bei der Drehung der Aufnahmekamera um den Primärstrahl auseinandergezogen wird und so das Schwärzungsmaximum innerhalb der Interferenzlinie verschiebt. Die Lage des Schwärzungsmaximums wird dann nicht durch die häufigste Lage der Interferenzpunkte, sondern wegen der geringen Punktezahl durch einen besonders intensiven Interferenzpunkt

bestimmt. Es ist einleuchtend, daß dadurch das Schwärzungsmaximum unberechenbar verschoben und im Zusammenhang damit die Meßgenauigkeit f $\ddot{u}$ r die Gitterkonstantenbestimmung herabgesetzt wird.

Wenn in Abb. 4 die Verschiebung der letzten Linie als Folge von Zug- und Druckspannungen gezeigt wurde, so war dies nur m $\ddot{o}$ glich, weil die Aufnahmebedingungen besonders ausgewählt und beibehalten worden waren. Die untersuchte Stelle der Probe war unverändert geblieben, da die Biegemaschine es gestattet, den Stab sowohl konvex als auch konkav zur Richtung der R $\ddot{o}$ ntgenr $\ddot{o}$ hre hin zu verformen. Die Genauigkeit der R $\ddot{u}$ ckstrahlverfahren ist an sich außerordentlich groß, wenn es sich unter Beibehaltung sämtlicher Bedingungen um vergleichende Messungen handelt. Sie wird jedoch um Zehnerpotenzen geringer, wenn mit ihr Absolutmessungen durchgef $\ddot{u}$ hrt werden sollen, bei denen die oben angef $\ddot{u}$ hrten Fehlerquellen Bedeutung gewinnen.

### E) Untersuchung ferromagnetischer K $\ddot{o}$ rper

Die gewonnenen Erkenntnisse von der extrem hohen relativen Meßgenauigkeit auch bei verhältnismäßig geringerer absoluter Genauigkeit k $\ddot{o}$ nnen unter Beibehaltung der Brennfleckgr $\ddot{o}$ e und -form, der Filmlage, der Kamera, der untersuchten Stelle usw. sogar dazu ben $\ddot{u}$ tzt werden, so kleine Änderungen der Gitterkonstante zu erfassen, wie sie bei der Erscheinung der Magnetostriktion von Elektrolyteisen auftreten. Die Probe eines thermisch entsprechend vorbehandelten Elektrolyteisens wurde auf den Polschuh eines Elektromagneten von 4500 Oe Feldstärke aufgesetzt und mit der Kobalt-K-Strahlung unter Verwendung von Gold als Eichsubstanz untersucht. Im Mittel aus vier Aufnahmen wurde eine relative

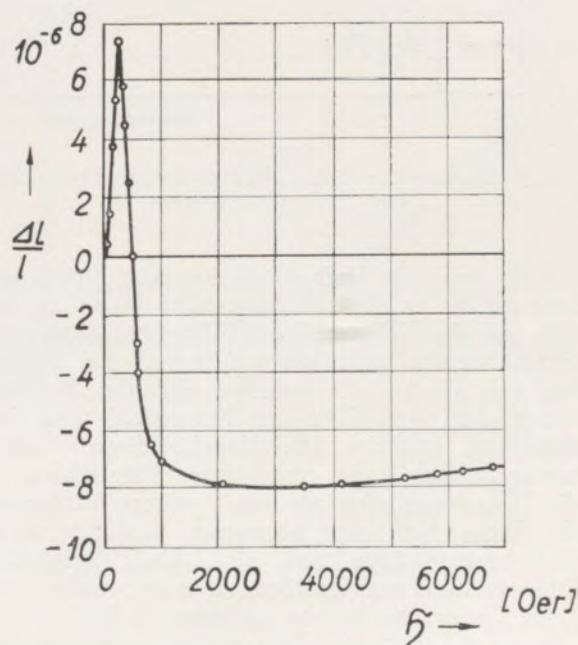


Abb. 17

Abhängigkeit der relativen Längenänderung f $\ddot{u}$ r Elektrolyteisen von der magnetischen Feldstärke (Magnetostriktion). (J. D. Ans u. E. Lax, Taschenbuch f $\ddot{u}$ r Chemiker und Physiker, Springer, Berlin 1949, S. 1262)

Abnahme des Netzebenenabstandes der (013)-Ebene im magnetisierten Zustand gegenüber dem unmagnetisierten Zustand um  $\frac{\Delta d}{d} = -8 \cdot 10^{-6}$  gemessen. Genau die gleiche Größenordnung wurde für die verwendete Feldstärke bei Elektrolyteisen makroskopisch gefunden, wie aus Abb. 17 zu ersehen ist. Obwohl also nach dem oben Gesagten an vielkristallinen Proben eine Gitterkonstantenmessung mit der für die Zwecke der Magnetostriktion erforderlichen Genauigkeit unmöglich ist, sind Relativänderungen ohne weiteres meßbar. Allerdings ist bei diesen Messungen auch schon größtes Gewicht auf Temperaturkonstanz zu legen.

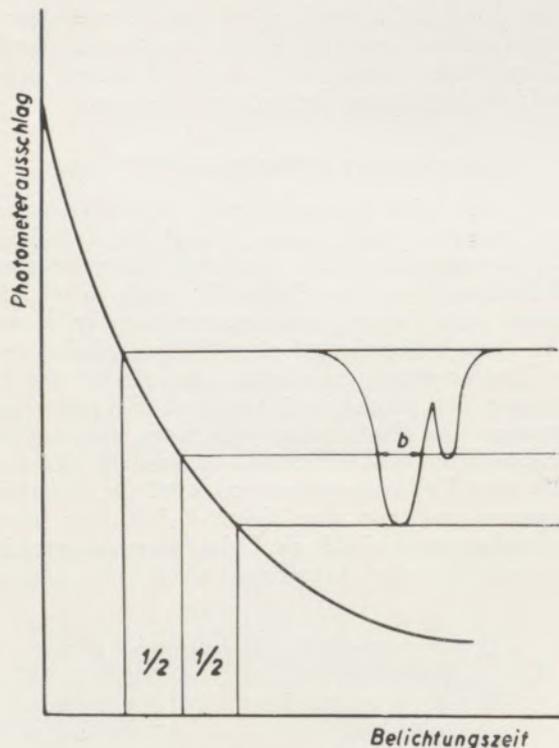


Abb. 18

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite der intensiveren Linie eines Spektralliniendubletts

Mißt man die Halbwertsbreite einer Interferenzlinie auf die in Abb. 18 dargestellte Weise, so zeigt sich, daß die Halbwertsbreiten der (013)-Linien von Elektrolyteisen ohne Magnetfeld und mit Magnetfeld sich wie 1 : 1,13 verhalten, daß also die Interferenzlinien von Eisen im Magnetfeld eine Verbreiterung erfahren. Die Ursache dieser Verbreiterung bedarf einer eingehenden Besprechung, da die Magnetostriktion als rein elastische Verformung der Probe bloß eine homogene Veränderung der Netzebenenabstände und eine damit verbundene Linienverschiebung bedingen könnte, wobei aber keine Linienverbreiterung auftreten dürfte.

Zum Verständnis der Erscheinung sollen die folgenden Untersuchungen herangezogen werden. In Röntgendiagrammen von weichen Eisenproben treten im allgemeinen keine homogen geschwärtzten Debye-Scherrerkreise auf, sondern diese sind in mehr oder

minder große Interferenzpunkte aufgelöst. Wie schon erwähnt, treten solche Interferenzpunkte auch dann auf, wenn der restliche Film noch keine Spur von Lauepunkten zeigt. Der Verfasser konnte nachweisen, daß bei den meisten technischen Werkstoffen die erwähnten Interferenzpunkte nicht als isolierte Lauepunkte anzusehen sind, die etwa infolge der größeren Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung besonders deutlich hervortreten, sondern daß Laueaufnahmen dieser Proben meist Asterismuskurven aufweisen. Geschlossene Asterismen entstehen, wie der Verfasser zeigen konnte, bekanntlich dann, wenn an sich feinkristalline Gebilde unter Beibehaltung einer oder mehrerer kristallographischer Richtungen bzw. Flächen zu einem Korn zusammenwachsen, und daher röntgenographisch wie ein gedrehter Einkristall wirken. Jede einzelne Asterismuskurve ist dann mindestens ein Teil des gesamten Bremsspektrums. Proben der oben beschriebenen Art liefern mit monochromatischer Röntgenstrahlung Interferenzpunkte, die in ihrer Gesamtheit Debye-Scherrerlinien bilden, im einzelnen aber Teile aus Asterismenkurven sind. Es wird später noch gezeigt werden, daß eine solche Probe als grobkörnig, aber feinkristallin zu bezeichnen ist, und daß jedes Korn eine Textur besitzt.

Innerhalb eines solchen Kornes, das häufig die Form von Dendriten hat, sind im allgemeinen eine oder mehrere Faserachsen vorherrschend. Erfahren die einzelnen Gitterblöcke innerhalb eines Kornes Verlagerungen, so daß die ursprüngliche gemeinsame Faserachse Knicke erhält, so kann man diesen Vorgang auch so darstellen, als ob die Faserachse einen Kegelmantel beschreiben würde, wie dies Abb. 19 zeigt. Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, daß bei Schwenkung der Faserachse eine Verbreiterung der Interferenzpunkte in peripherer Richtung auftreten muß. Die periphere Verbreiterung ist meßtechnisch schwer

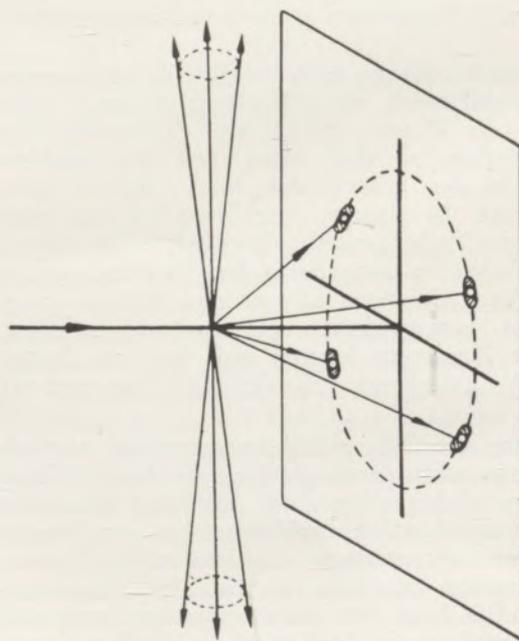


Abb. 19

Zur Entstehung der peripheren Verbreiterung von Interferenzpunkten

zu erfassen, da die einzelnen Interferenzpunkte häufig die Form eines Polygons haben. Man kann jedoch die verhältnismäßig große Zahl von Interferenzpunkten ohne große Ansprüche auf Meßgenauigkeit für die einzelnen Punkte in peripherer Richtung entlang einer Debye-Scherrerlinie ausmessen und die Meßergebnisse arithmetisch mitteln, wodurch man eine mittlere periphere Punktweite erhält. Naturgemäß hängt diese Punktweite von den Aufnahmebedingungen ab und läßt keinerlei quantitative Aussagen über den Grad der Textur innerhalb der einzelnen Körner zu. Es wird einfach jeder Probe eine röntgenographische Kennzahl zugeschrieben.

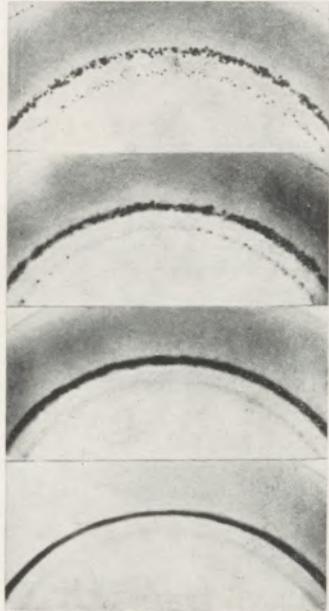


Abb. 20  
Veränderung des Aussehens der Rückstrahlungen von Flußstahl bei Kaltverformung

Bekanntlich nimmt die periphere Breite der Interferenzpunkte bei der Kaltverformung von Metallen zu. In Abb. 20 wird diese Zunahme der Interferenzpunktweite bis zur geschlossenen Debye-Scherrerlinie an Ausschnitten von Kegelrückstrahlungen gezeigt, die von verschiedenen stark kalt verformten Stahlproben stammen. Solange die Interferenzpunkte nicht infolge Verbreiterung zu einer Linie zusammenfließen, kann man ihre Breite wieder ausmessen und die Abhängigkeit der peripheren Interferenzpunktweite von der Verformung kurvenmäßig auftragen. Bei der Ausmessung der peripheren Interferenzpunktweite ist jedoch zu bedenken, daß die Zunahme der Punkte auf Gitterverdrehungen zurückzuführen ist, wobei es auch vorkommen kann, daß Netzebenen-scharen, die in unverformtem Zustand in nicht beugungsfähiger Lage waren, in eine solche gedreht werden und dabei einen kleinen Interferenzpunkt liefern. An sich ist die Entstehung eines solchen Punktes wieder als Zunahme der peripheren Punktweite von Null auf den gemessenen Wert anzusehen. Aus dem gleichen Grunde können aber auch Netzebenen, die ursprünglich in beugungsfähiger Lage

waren, aus dieser herausgedreht werden, wodurch die betreffenden Interferenzpunkte verkleinert werden. Die Mittelung über alle diese Punkte kann das Endresultat störend beeinflussen, da, trotz deutlich sichtbarer Zunahme der Breite der meisten Einzelpunkte, der Zahlenwert der mittleren Punktweite nicht zu nehmen muß. In diesem Fall hat sich jedoch die Zahl der Interferenzpunkte durch die Verformung vergrößert. Es ist daher empfehlenswert, immer nur eine bestimmte Zahl von Punkten, etwa 30, zu vermessen, und bei dieser Auswahl die Punkte mittlerer Größe zu bevorzugen, wobei zweckmäßig die in unverformtem Zustand gemessenen Punkte durch Beibehaltung der Aufnahmebedingungen auch im verformten Zustand wieder erfaßt werden sollen.

Um die Schwierigkeit der Vermessung dieser geschwärtzten Polygone zu verringern, empfiehlt es sich nach einem Vorschlag von A. Neth, die Aufnahmekamera oder die Probe während der Aufnahme längs des Primärstrahlenbündels etwas zu verschieben und so die Interferenzpunkte zu Bändern ausziehen, deren Breite sich nun relativ leicht vermessen läßt. Nach Einführung dieses Kunstgriffes konnte die Zunahme der peripheren Punktweite nicht nur im Gebiet der plastischen, sondern schon im Gebiet der elastischen Verformung nachgewiesen werden. Dadurch wurde der vom Verfasser schon aus anderen Ursachen angenommene Effekt bewiesen, daß jede Verformung, sei sie elastisch oder plastisch, Gitterverdrehungen hervorruft.

Solche Gitterverdrehungen konnten auch bei Eisenproben im Magnetfeld nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß die periphere Punktweite von Eisenproben mit zunehmender Feldstärke anfangs schwach und dann

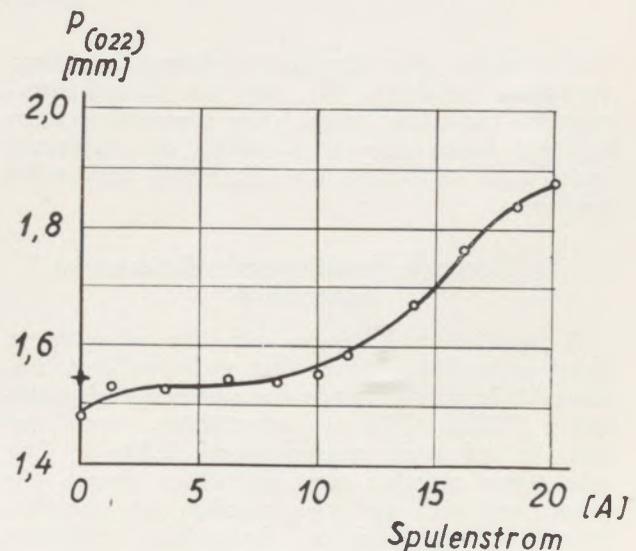


Abb. 21  
Abhängigkeit der peripheren Interferenzpunktweite  $p$  vom Spulenstrom für die (022)-Linie eines weichen Kohlenstoffstahls

stark zunimmt, wie Abbildung 21 zeigt. Nach Ausschalten des Magnetfeldes ist eine gewisse Remanenz der Punktweite zu beobachten. Ob diese Remanenz mit der Zeit vollständig zurückgeht, konnte noch nicht untersucht werden. Es wurde festgestellt, daß

die radiale Breite der Interferenzlinien im Magnetfeld anfangs eine stärkere Zunahme erfährt und mit zunehmender Feldstärke einen Sättigungswert erreicht. Mit Beginn der Sättigung für die radiale Linienbreite steigt der Kurvenverlauf für die periphere Punktweite in Abhängigkeit von der Feldstärke an. Man kann daraus schließen, daß die Linienbreite solange zunimmt, als Wandverschiebungen innerhalb der Weiß'schen Bezirke auftreten, während nachher die Gitterverdrehungen in stärkerem Maße einsetzen. Da die Gitterverdrehungen aber, wenn auch nur für einzelne Körner, schon bei geringen Feldstärken zu beobachten sind, so werden die einzelnen Körner je nach ihrem Behinderungsgrad durch die Verdrehung

von 0—100° C untersucht. Die gleiche Untersuchungsreihe wurde an einem ungetemperten und an einem getemperten Nickelplättchen sowie an getempertem Nickelpulver durchgeführt.

Zur Erreichung und Konstanthaltung der benötigten Temperaturen diente eine kleine Vorrichtung, die in Verbindung mit der fokussierenden Kegelrückstrahlkamera in Abb. 22 dargestellt ist. Die Vorrichtung wurde an einen Höppler-Ultrathermostaten angeschlossen und die Wärmeabführung von der Probenoberfläche durch Konvektion durch eine Zellophanfolie möglichst verhindert. Die Wärmeabstrahlung wurde bei den untersuchten niederen Temperaturen unberücksichtigt gelassen. Das Ergebnis der Unter-

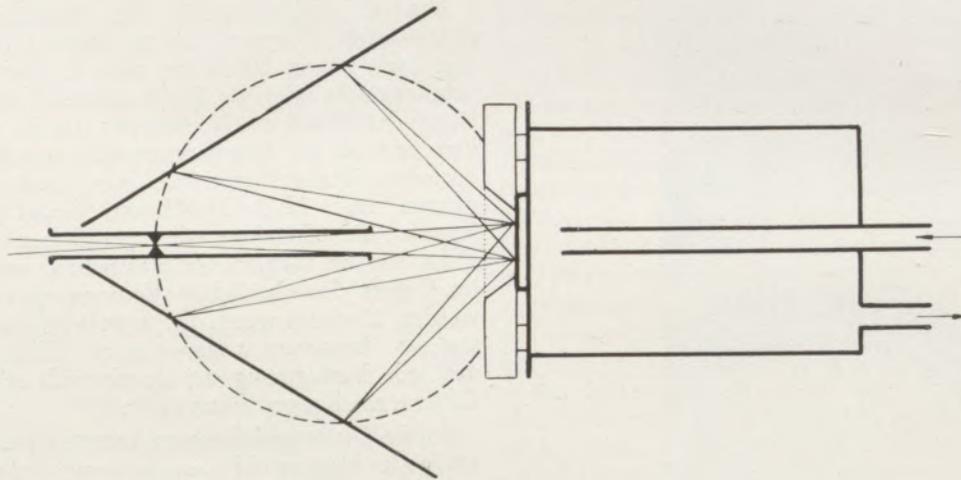


Abb. 22  
Anordnung für Kegelrückstrahlungen von temperierten Proben

eine stärkere oder schwächere inhomogene Gitterverzerrung erfahren, die sich als Linienbreitenzunahme bemerkbar macht. Die angestellten Überlegungen lassen also die Zunahme der Halbwertsbreite auch im homogenen Magnetfeld verständlich erscheinen.

#### F) Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Röntgenbild

Bekanntlich unterscheidet sich die röntgenographisch gefundene Dichte einer vielkristallinen Substanz häufig ein wenig von der makroskopisch gefundenen Dichte. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß in die makroskopische Dichte die Zwischenräume zwischen den Kristalliten ebenso eingehen, wie auch die etwa zwischen den einzelnen Kristalliten vorhandenen kolloidalen Schichten, während röntgenographisch nur die durch das Kristallgitter bedingten Dichtewerte Berücksichtigung finden. Die Frage war daher naheliegend, ob auch zwischen den thermischen Makroausdehnungskoeffizienten und den röntgenographisch gefundenen Ausdehnungskoeffizienten ein Unterschied besteht. Die thermischen röntgenographischen Ausdehnungskoeffizienten wurden aus Präzisionsrückstrahlungen sowohl von einem ungetemperten Silberplättchen als auch von einem getemperten Pulver des gleichen Plättchens im Bereich

suchungen ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die entsprechenden Makroausdehnungskoeffizienten wurden, da es sich um chemisch reine Metalle handelte, aus Landolt-Börnstein entnommen. Die in den Tabellen zusammengestellten Werte ergeben die in Abb. 23 und 24 dargestellten Kurven-

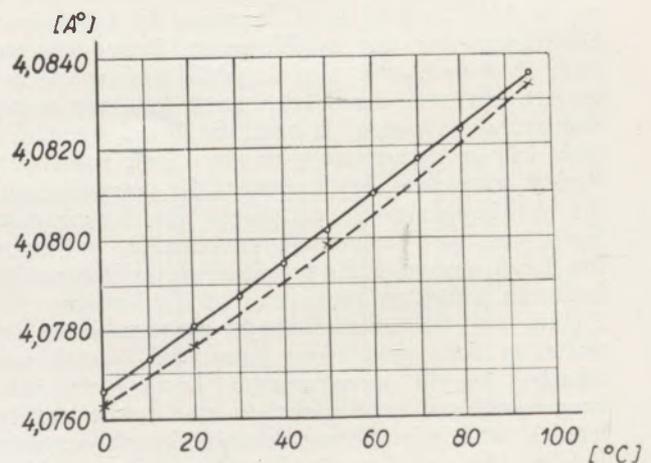


Abb. 23  
Abhängigkeit der Gitterkonstante des Silbers von der Temperatur  
— ungetempertes Plättchen  
- - - - - getempertes Pulver.

TAFEL 1



Abb. 10

Migmatit aus derselben Zone wie Abb. 14. Auflösung der parallel zu den alpidisch geprägten s-Flächen orientierten zentralen Schieferlagen im Ichor-Bad. Wastelkar. Photo: Friedrich



Abb. 11

Drehung und Verfrachten einzelner Schieferschollen im zunehmend mobilen Ichor. Das ursprüngliche flächige Parallelgefüge der zentralen Schieferserie beginnt, sich aufzulockern. Übergang zu Schollenmigmatit. Die s-Flächen in den Schieferschollen sind nun teilweise gegeneinander verdreht. Wastelkar. Photo: Friedrich



Abb. 12

Aplitische Linsen und sprossende Feldspatäugen in ichoretisch durchtränkten Schieferschollen. Aus Schollenmigmatit der zentralen Schieferhülle des Hochalm-Ankogel-Massivs. Wastelkar. Photo: Friedrich



Abb. 13

Basischer Gang (Floirit) im Zentralgneis. Umgebung der Kürsinger Hütte. Venediger-Massiv. Photo: Friedrich



Abb. 14

Faltenmigmatit mit Faltenachse, welche parallel zu den alpidisch geprägten Faltenachsen der peripheren Schieferhülle orientiert ist. Aus zentraler Schieferhülle des Hochalm-Ankogel-Massivs. Wastelkar. Photo: Friedrich

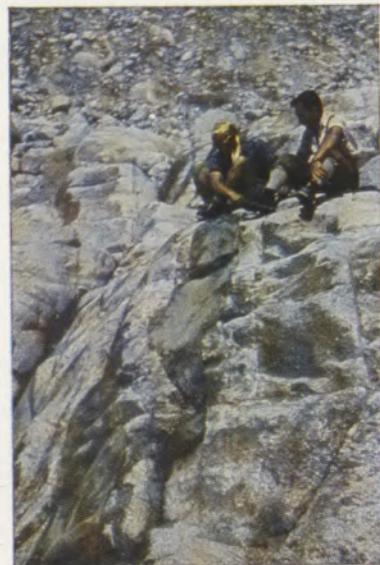


Abb. 15

Basischer Gang (Floirit) im Zentralgneis. Umgebung der Kürsinger Hütte. Venediger-Massiv. Photo: Friedrich

verläufe. Aus den Me $\beta$ ergebnissen ist zu ersehen, da $\beta$  die r $\ddot{o}$ ntgenographischen Ausdehnungskoeffizienten beider Elemente zwischen Null und 100 $^{\circ}$  C

unterhalb des makroskopischen Wertes f $\ddot{u}$ r die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten liegen. W $\ddot{a}$ hrend aber die Abweichungen der Gitterausdehnungskoeffizienten der ungetemperten Pl $\ddot{a}$ tchen von den jeweiligen makroskopischen Werten beim Silber ungef $\ddot{a}$ hr 8 %, beim Nickel etwa 10 % betragen, liegen diese Werte bei den getemperten Pulvern sowie bei dem getemperten Nickelblech niedriger. Sie betragen beim Silber rund 4 % und beim Nickel rund 5 %. Man erkennt also, da $\beta$  der thermische Gitterausdehnungskoeffizient von der Vorbehandlung der Probe abh $\ddot{a}$ ngig ist. Der Grund f $\ddot{u}$ r die gr $\ddot{o}$ ßere Abweichung bei den ungetemperten Pl $\ddot{a}$ tchen d $\ddot{u}$ rft in Eigenspannungen der Probe zu suchen sein, die den thermischen Ausdehnungskr $\ddot{a}$ ften entgegen wirken. Es w $\ddot{a}$ re nat $\ddot{u}$ rlich auch denkbar, da $\beta$  Eigenspannungen mit diesen Kr $\ddot{a}$ ften wirken und dann h $\ddot{o}$ here Werte f $\ddot{u}$ r den Gitterausdehnungskoeffizienten resultieren. Jedenfalls ist schon jetzt erkennbar, da $\beta$  die r $\ddot{o}$ ntgenographisch gefundenen Ausdehnungskoeffizienten von der Vorbehandlung der Probe abh $\ddot{a}$ ngig sind und nicht ohne weiteres mit den makroskopischen Werten  $\ddot{u}$ bereinstimmen.

(Fortsetzung im n $\ddot{a}$ chsten Heft.)

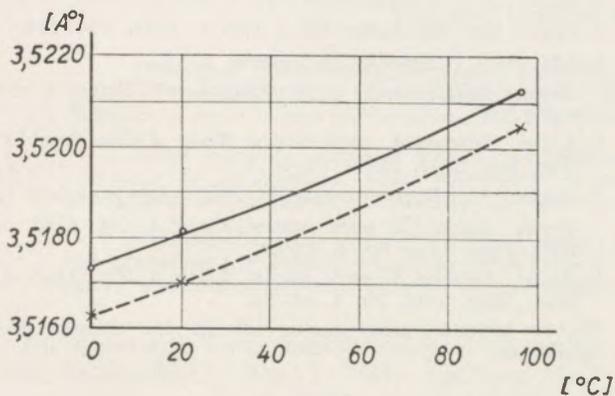


Abb. 24  
Wie Abb. 23, jedoch von Nickel  
— ungetempertes Pl $\ddot{a}$ tchen  
- - - getempertes Pl $\ddot{a}$ tchen  
... getempertes Pulver

Tabelle 1

Lineare Abmessung a der Elementarzelle von Silber bei Temperaturen zwischen 0 und 100 $^{\circ}$  C; linearer Ausdehnungskoeffizient  $\beta_{0}^{95}$

a) ungetempertes Pl $\ddot{a}$ tchen:  
 $\beta_{0}^{95} = 0,0000178 \pm 5 \cdot 10^{-7}$

| Temp. $^{\circ}$ C | 0 $^{\circ}$ | 10 $^{\circ}$ | 20 $^{\circ}$ | 30 $^{\circ}$ | 40 $^{\circ}$ | 50 $^{\circ}$ | 60 $^{\circ}$ | 70 $^{\circ}$ | 80 $^{\circ}$ | 95 $^{\circ}$ |
|--------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| a $\text{\AA}$     | 4,0767       | 4,0774        | 4,0781        | 4,0788        | 4,0795        | 4,0802        | 4,0810        | 4,0817        | 4,0824        | 4,0836        |

b) getempertes Pulver:  
 $\beta_{0}^{95} = 0,0000184 \pm 5 \cdot 10^{-7}$

| Temp. $^{\circ}$ C | 0 $^{\circ}$ | 20 $^{\circ}$ | 50 $^{\circ}$ | 95 $^{\circ}$ |
|--------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| a $\text{\AA}$     | 4,0764       | 4,0778        | 4,0801        | 4,0835        |

Landolt-B $\ddot{o}$ rnstein: makroskopischer Ausdehnungskoeffizient; (Autor: Ebert)  $\beta_{0}^{100} = 0,0000193$ .

Tabelle 2

Lineare Abmessung a der Elementarzelle von Nickel bei Temperaturen zwischen 0 und 100 $^{\circ}$  C; linearer Ausdehnungskoeffizient  $\beta_{0}^{95}$

a) ungetempertes Pl $\ddot{a}$ tchen:  
 $\beta_{0}^{95} = 0,0000117 \pm 6 \cdot 10^{-7}$

| Temp. $^{\circ}$ C | 0 $^{\circ}$ | 20 $^{\circ}$ | 95 $^{\circ}$ |
|--------------------|--------------|---------------|---------------|
| a $\text{\AA}$     | 3,5174       | 3,5181        | 3,5213        |

b) getempertes Pl $\ddot{a}$ tchen und getempertes Pulver:  
 $\beta_{0}^{95} = 0,0000124 \pm 4 \cdot 10^{-7}$

| Temp. $^{\circ}$ C | 0 $^{\circ}$ | 20 $^{\circ}$ | 95 $^{\circ}$ |
|--------------------|--------------|---------------|---------------|
| a $\text{\AA}$     | 3,5163       | 3,5171        | 3,5205        |

Landolt-B $\ddot{o}$ rnstein: makroskopischer Ausdehnungskoeffizient; (Autor: Disch)  $\beta_{0}^{100} = 0,0000130$ .

## Literaturverzeichnis

- F. Regler: Grundzüge der Röntgenphysik; Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien (1937).
- R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen; J. Springer, Berlin, 3. Auflage (1949).
- F. Regler: Verformung und Ermüdung metallischer Werkstoffe im Röntgenbild; C. Hanser, München (1939).
- F. Regler: Die Abnahme (1938) 73—77, (1939) 5—9.
- F. Regler: Metallwirtschaft 17—18 (1942), 249—255.
- F. Regler: Metallwirtschaft 19/20 (1942), 273—279.
- A. Kochendörfer: Z. f. Krist. 105 (1943), 10—22.
- F. Lihl: Metallwirtschaft 23 (1944), 300—301.
- F. Lihl: Acta Phys. Austriaca III (1949), 156—182.
- F. Regler: Strahlentherapie 73 (1943), 202—205.
- F. Regler: Z. f. Metallkunde 35 (1943), 202—205.
- F. Regler: Die Abnahme 7 (1944), 5—8.
- F. Regler: Metallwirtschaft 31/34 (1944), 284—286.
- F. Regler: Z. f. Techn. Phys. XXIV (1943), 291—296.
- F. Regler: Metallwirtschaft 31/34 (1944), 281—284.
- F. Regler mit M. v. Schwarz und F. Lihl: Metallwirtschaft 31/34 (1944), 281—284.
- F. Regler: Arch. f. Metallkunde Jhrg. I, Heft 1 (1946), 11—14.
- F. Regler: Öst. Ing.-Archiv, Bd. 2, Heft 3 (1948), 229—244.
- F. Lihl: Arch. f. Metallkunde 1 (1946), 25—31.
- F. Regler: Elektrotechnik u. Maschinenbau 65, Heft 7/8 und 9/10 (1948).
- F. Regler: Anzeiger d. math. naturw. Klasse d. Öst. Akad. d. Wiss. Jhrg. 1950, Nr. 4, 59—62.
- F. Regler: Acta Phys. Austriaca V, Heft 1 (1951), 80—88.
- F. Regler: Anzeiger d. math. naturw. Klasse d. Öst. Akad. d. Wiss., Jhrg. 1950, Nr. 4, 62—67.
- F. Regler: Anzeiger d. math. naturw. Klasse d. Öst. Akad. d. Wiss., Jhrg. 1950, Nr. 4, 68—76.
- Weitere Literaturangaben finden sich in den zitierten Abhandlungen.

## Die Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten

Von H. Flaschka\* und F. Huditz\*\*

*(Bisherige zeitraubende Methoden; Alkalinaphthalhydroxamat als Fällungsmittel für Calcium; Arbeitsvorschrift bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Magnesium; Titration des gefällten und verglühten Ca mit Complexon gegen Murexid; Bereitung der Maßlösungen und Reagentien.)*

*(Slow methods employed up to now, alkanaphthalhydroxamate as precipitating agent for Calcium; procedure to be employed when magnesium is present simultaneously in large quantities; titration of the precipitated and annealed Calcium by complexon with murexide as indicator.)*

*(Méthode d'analyse retardante effectuée jusqu'à présent; calcium précipité par alkanaphthalhydroxamat; procédé d'analyse à la présence simultanée d'un excès de magnésium; titrage du Ca précipité et recuit avec complexon contre murexid en utilisant murexid comme indicateur; préparation de la solution nécessaire et des réactifs.)*

Die qualitative Zusammensetzung eines Magnesits,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  entspricht der, wie sie in zahlreichen natürlichen und künstlichen Produkten gegeben ist. Eine quantitative Analyse läßt sich auch hier nach den bewährten Regeln der klassischen Silikatanalyse unschwer durchführen. So wie es aber darauf ankommt, die Bestimmung in möglichst kurzer Zeit zu erledigen, bereitet das Überwiegen des  $\text{MgO}$  Schwierigkeiten, da außer der Kieselsäurebestimmung die Trennung  $\text{Ca-Mg}$  nach der Oxalatmethode beträchtliche Zeit erfordert.

Muß schon zur vollständigen Abscheidung des Calciumoxalats aus reinen Calciumlösungen die Probe mehrere Stunden stehen gelassen werden, so noch mehr bei Anwesenheit von viel Magnesium. Während dieser Zeit fällt immer auch etwas Magnesiumoxalat mit aus, was zu einem Umfällen des unreinen Calciumoxalatniederschlags zwingt.

Die Zahl der Veröffentlichungen, die eine Abkürzung der Calciumbestimmung zum Gegenstand haben, ist sehr groß. Sämtliche Versuche, durch Variation der Fällungsbedingungen (Temperatur, Verdünnung, Gehalt an Ammonsalzen, pH-Wert, Fällungsgeschwindigkeit, Rühren usw.) zum Ziele zu gelangen, haben kaum wesentliche Fortschritte erbracht. Es wurde auch versucht, über Kompensationsmethoden brauchbare Resultate zu erzielen. Durch genaues Einhalten von Fällungsbedingungen und Stehzeit sollte der Fehlbetrag an noch nicht ausgefallenem Calciumoxalat durch bereits ausgefallenes Magnesiumoxalat gedeckt werden. Mit all diesen Problemen hat sich Holtz (1) in einer jüngst erschienenen Arbeit kritisch auseinandergesetzt und an Hand von Literaturstellen und umfangreichen eigenen Versuchen die mehr oder weniger große Unzulänglichkeit all dieser Bestrebungen aufgezeigt.

Nachdem eigene Versuche mit „asymptotischer Neutralisation“ nach der Harnstoffmethode von Willard und Chan (2), die Ingols und Murray (3) bei Wasseranalysen vorteilhaft verwendeten, fehlgeschlugen, schien nur mehr die Abkehr von der Oxalatmethode eine Hoffnung auf Zeitgewinn offen zu lassen.

G. Beck (4) hat in der Naphthalhydroxamsäure eine Reagens gefunden, das Calcium rasch, quantitativ und in leicht filtrierbarer Form fällt. Versuche an reinen Calciumlösungen ergaben in Übereinstimmung mit den Belegen von Beck überaus günstige Ergebnisse. Magnesium in geringer Menge bleibt in heißer, ammoniakalischer Lösung ungefällt. Erst nach dem Abkühlen bildet sich bei großem Reagensüberschuß eine gelbe Trübung von Magnesiumnaphthalhydroxamat, die mit der ziegelroten Calciumverbindung aber nicht zu verwechseln ist. Der Calciumniederschlag läßt sich sehr leicht waschen und trocknen; er besitzt einen Gehalt von 8,6 % Calcium, was als Umrechnungsfaktor für gravimetrische Zwecke überaus günstig ist.

Ließ sich Calcium aus reinen Calciumlösungen mit der theoretischen Menge an Alkalinaphthalhydroxamat fällen, so benahm sich in Anwesenheit von viel Magnesium das System sofort böseartig! Mit steigenden Mengen an Magnesium war ein steigender Überschuß von Naphthalhydroxamsäure nötig, um das Calcium quantitativ zu fällen. Wurde der Überschuß an Alkalinaphthalhydroxamat zu groß, ergab die Auswaage des nun nicht mehr ziegelroten, sondern mehr lehmfarbenen Niederschlages Überwerte für das Calcium. Wurde weniger Fällungsmittel genommen, dann waren Minuswerte beim Calcium die Folge, obwohl das Filtrat durch überschüssiges (berechnet auf das gegebene Calcium) Alkalinaphthalhydroxamat gelb gefärbt war. Brauchbare Resultate ließen sich nur dann gewinnen, wenn der Überschuß an Alkalinaphthalhydroxamat bei konstantem Magnesiumwert nach der Calciummenge bemessen wurde. Versuche, das Calcium mit einem großen Überschuß niederzuschlagen und dann mittels Umfällung gute Ergebnisse zu erlangen, blieben erfolglos. Die Naphthalhydroxamsäure ist in Säure nahezu unlöslich. Sie fällt beim Versuch, den Niederschlag in Säure zu lösen, sofort aus, schließt die Partikel von Calciumnaphthalhydroxamat ein und macht derart das Lösen unmöglich.

Es wurde nun versucht, der Lösung des Problems auf rein maßanalytischem Wege näher zu kommen. Die Titration des Calciums mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Murexid, wie sie von Schwarzenbach und Mitarbeitern (5, 6) ausgearbeitet worden war, gestattete erstmals eine einfache direkte maßanalytische Bestimmung von Calcium, auch neben Magne-

\*) dzt. A. Zankl & Söhne, Farbenfabrik, Graz-Gösting.

\*\*) dzt. Institut f. anorg. u. analyt. Chemie, Univ. Graz.

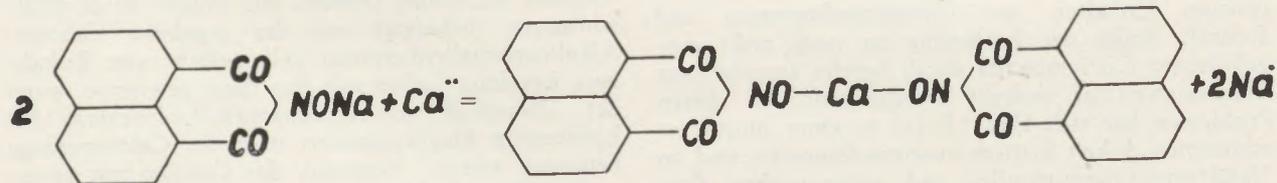
sium. Bei der Bestimmung der Calciumhärte in Wässern wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Allein bei der versuchten Anwendung auf die Magnesitanalyse traten sofort wieder Schwierigkeiten auf, die das Verfahren unmöglich machten. Überschüssiges Magnesium erhöht die Calciumwerte bei Calcium-Magnesium-Lösungen, ohne daß das extreme Verhältnis  $\text{CaO} : \text{MgO}$  des Magnesits erreicht wird. Das, obwohl Magnesium allein mit Murexid keine Farb-reaktion gibt und das Calcium mit Sicherheit vor dem Magnesium komplex gebunden wird. Wenn diese Störung auch nicht einträte, wäre eine weitere Tatsache hemmend gewesen. Die Titration soll nach Zugabe von Natronlauge bei einem pH von mindestens 12 durchgeführt werden. Diesen aber in dem ammonsalzhaltigen Filtrat nach der Abscheidung der Sesquioxide zu erreichen, ist schwer und überdies würde dann bereits Magnesiumhydroxyd ausfallen, was zu einer Trübung führt, die für die Titration keineswegs eine ideale Bedingung ist.

Wohl aber gelang es, durch Kombination dieser beiden neuen Verfahren, das Problem auf nachstehende Art zu meistern und gute Calciumwerte in sehr kurzer Zeit zu gewinnen.

Calcium wird mit großem Überschuß an Naphthalhydroxamsäure — ohne auf mitfallendes Magnesiumnaphthalhydroxamat zu achten — gefällt, der Niederschlag abfiltriert, kurz gewaschen und im Platintiegel naß verascht. Der Glührückstand, bestehend aus einem Gemisch von Calciumoxyd und Calciumkarbonat, das nur durch wenig Magnesiumoxyd verunreinigt ist, wird in Säure gelöst und mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Murexid titriert. Die nunmehr vorhandenen Magnesiummengen sind so gering, daß sie die Titration nicht beeinflussen. An sich wäre ein solches Vorgehen auch mit Oxalat möglich. Allein hier ist zur quantitativen Fällung des Calciums eine Stehzeit von mindestens 4—6 Stunden nötig, während so das Calcium in 30 Minuten gefällt ist.

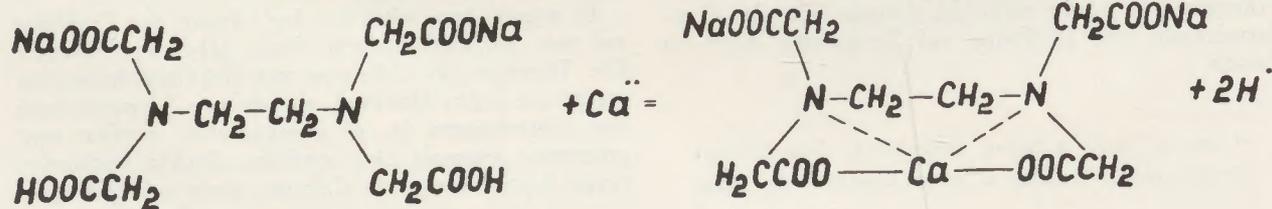
Über den Mechanismus von Fällung und Titration sei nachstehend kurz berichtet.

Die Calciumfällung verläuft nach folgendem Schema:



Der reine Calciumniederschlag entsteht über eine gelbe Trübung, die in der Siedehitze zusammenballt und als ziegelrotes, grobes Pulver rasch absitzt.

Die Titration verläuft nach den Untersuchungen von Schwarzenbach und Mitarbeitern (5, 6, 7) auf folgende Art:



Das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) bildet mit zahlreichen mehrwertigen Kationen Komplexe von besonders hoher Stärke. So auch mit Calcium und Magnesium, die aus den Komplexen durch z. B. Hydroxyl-, Oxalat-, Karbonat-, Sulfat- und Phosphation nicht mehr fällbar sind. Auf dieser Eigenschaft beruht die Wirkung der Äthylendiamintetraessigsäure als Wasserenthärter, zu welchem Zweck ihr Dinatriumsalz von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter der Bezeichnung Trilon B großtechnisch hergestellt wird.

Mit Murexid (Ammoniumsalz der Purpursäure) bildet Calcium bei hohen pH-Werten eine lachsfarbene lösliche Verbindung, während das freie Alkalipurpureat leuchtend violett ist. Versetzt man nun die Probe mit Indikator und anschließend nach und nach mit Komplexon, so wird erst das freie Calcium in den Komplex übergeführt. Ist dieses verbraucht, erfolgt der Angriff auf das an das Murexid gebundene. Ist auch dieses restlos in den farblosen Äthylendiamintetraessigsäurekomplex übergeführt, zeigt das Erscheinen der reinen Murexidfarbe den Endpunkt der Titration an.

Die Vorteile der Komplexontitration sind überaus groß. Die Maßlösung kann durch direkte Einwaage hergestellt werden und ist bei geeigneter Aufbewahrung über Monate hinaus titerkonstant (8). Man muß nur dafür Sorge tragen, daß die Vorratsflasche keine Calcium- und Magnesiumionen aus der Wand in die Lösung abgibt. Gefäße aus Jenaerglas, mehrmals ausgedämpft oder lange im Gebrauch, erfüllen diese Bedingung.

Das Murexid ist in Lösung nicht gut haltbar. Man verwendet es daher zweckmäßig in fester Verdünnung mit Natriumchlorid.

#### Lösungen und Reagentien

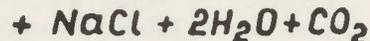
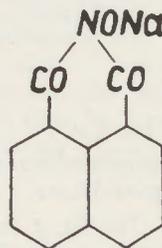
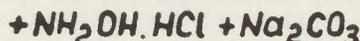
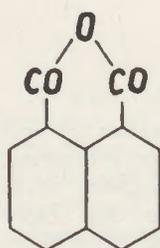
1. Maßlösung: m/10 Komplexon III. 37,210 g  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden mit Wasser zu einem Liter gelöst. (Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.)
2. Fällungsmittel: 0,2 m Natriumnaphthalhydro-

xamatlösung. 42,6 g Naphthalhydroxamsäure werden mit 8 g Natriumhydroxyd (100%) zu einem Liter gelöst. Es empfiehlt sich, zuerst nur in 50—100 ml zu lösen und bei Auftreten einer allfälligen Trübung nach Kochen zu filtrieren ( $\text{A}_2$ -Tiegel) und dann aufzufüllen.

3. Ammoniumacetatlösung 1 m. 77,1 g Ammonacetat p. a. werden in Wasser zu einem Liter gelöst.
4. Indikator: 1 g Murexid wird mit 100 g Natriumchlorid p. a. in einer Achatschale zu einem staubfeinen Pulver innigster Mischung verrieben. Je Titration verwendet man auf 100 ml Titrationsflüssigkeit 400 mg des Indikatorpulvers, das man am besten mittels eines einmal ausprobierten Meßlöffelchens unmittelbar (!) vor der Titration zugibt.
5. Öllauge: Gleiche Gewichtsteile Ätznatron und Wasser werden gemischt. Man läßt zum Absitzen des abgeschiedenen Natriumkarbonates einige Tage stehen oder saugt über einen A<sub>2</sub>-Tiegel ab. Die Lösung ist in einer Jenaerflasche (Gummi-stopfen) gut verschlossen aufzubewahren.
6. Waschflüssigkeit: 1 % Ammonnitratlösung. 10 g Ammonnitrat p. a. mit Wasser zu einem Liter gelöst.
7. Verdünnte Salzsäure etwa 2n p. a.
8. Ammoniak konz. p. a. (d = 0,91).

#### Darstellung der Naphthalhydroxamsäure (9)

40 g technisches Naphthalsäureanhydrid werden mit 20 g Natriumkarbonat und 18 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1000 ml Wasser gelöst und zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht.



Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch mit viel Soda versetzt und filtriert. Im klaren Filtrat fällt man die Naphthalhydroxamsäure durch langsames Zutropfen (gut rühren!) von konzentrierter Salzsäure in Form leicht gelbstichiger Flocken. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet (Schmelzpunkt der analysenreichen Substanz: 284° C). Eine weitere Reinigung ist für obige Zwecke unnötig, da Verunreinigungen organischer

Art die Fällung nicht stören und später alles verascht wird.

Aus den gesammelten Filtraten nach den Calciumbestimmungen läßt sich die überschüssige Naphthalhydroxamsäure durch Ansäuern mit Salzsäure nahezu quantitativ wiedergewinnen. Man sammelt hierzu die Filtrate in einem großen Gefäß, säuert an, bis die Lösung farblos ist und läßt einige Tage stehen. Die Säure schießt in Form feiner Kristallnadeln an, die leicht absitzen. Man dekantiert laufend und gibt neuerlich Filtrate und Salzsäure dazu, was so lange wiederholt wird, bis es lohnt, die Kristalle abzusaugen. Die so rückgewonnene Naphthalhydroxamsäure ist nach Waschen und Trocknen sofort wieder zu verwenden.

Die im Nachstehenden gegebene Arbeitsvorschrift gilt sowohl für reine Calcium-Magnesiumlösungen, als auch für die Calciumbestimmung in Roh- oder Sintermagnesiten. Für letztere beiden werden wie üblich 1 g aufgeschlossen, SiO<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden und im Filtrat, wie unten angegeben, weiterverfahren.

#### Arbeitsvorschrift

Die zu analysierende Lösung bzw. das Filtrat nach R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auf 800 ml verdünnt, mit 20 ml 1 m Ammonacetatlösung versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht (etwa 1—2 ml konz. Ammoniak) und

zum Sieden erhitzt. Nun wird das Calcium durch tropfenweise Zugabe von 20 ml 0,2 m Natriumnaphthalhydroxamatlösung unter Rühren gefällt und über kleiner Flamme erhitzt, bis der Niederschlag grob sandig absitzt, was 20—30 Minuten in Anspruch nimmt. Der Niederschlag wird heiß auf ein 9 cm aschfreies Weißbandfilter filtriert. Gewaschen wird nur kurz mit ammonitrathaltigem Wasser und dann das Filter samt Niederschlag im Platintiegel naß

| Mg in mg | Ca in mg |      |       | Verbr. m/10 Komplexonmaßlösung in ml |      |       |
|----------|----------|------|-------|--------------------------------------|------|-------|
|          | geg.     | gef. | Δ mg  | ber.                                 | gef. | Δ ml  |
| 70       | 6,63     | 6,59 | -0,04 | 1,65                                 | 1,64 | -0,01 |
| 187      | 4,70     | 4,77 | +0,07 | 1,17                                 | 1,19 | +0,02 |
| 155      | 4,42     | 4,38 | -0,04 | 1,10                                 | 1,09 | -0,01 |
| 77       | 3,85     | 3,81 | -0,04 | 0,96                                 | 0,95 | -0,01 |
| 150      | 3,33     | 3,33 | ±0,00 | 0,83                                 | 0,83 | ±0,00 |
| 83       | 2,49     | 2,49 | ±0,00 | 0,62                                 | 0,62 | ±0,00 |
| 102      | 1,97     | 2,05 | +0,08 | 0,49                                 | 0,51 | +0,02 |
| 187      | 1,36     | 1,44 | +0,08 | 0,34                                 | 0,36 | +0,02 |

Tabelle 1  
Bestimmung des Calciums aus magnesiumhaltiger Lösung

verascht. Ein im Filtrat beim Abkühlen eventuell ausfallender gelber Niederschlag von Magnesium- und Ammoniumnaphthalhydroxamat bleibt unberücksichtigt. Der Veraschungsrückstand wird mit der eben zum Lösen nötigen Menge an verdünnter Salzsäure versetzt (Uhrglas, spritzt!), die Lösung quantitativ mit wenig Wasser in einen Titrierkolben gespült und zur Vertreibung der Kohlensäure zwei Minuten gekocht. Anschließend bringt man durch Zugabe von Wasser das Volumen auf etwa 100 ml und gibt 1 ml Öllauge sowie 300—500 mg Indikatorpulver zu. Hierauf titriert man mit  $n/10$  Maßlösung, am besten aus einer 10 ml Halbmikrobürette, bis zum Umschlag von lachsfarben nach leuchtend blauviolett.

mungen nach der neuen und der Oxalatmethode durchgeführt.

Auch an Sintermagnesiten wurden Calciumbestimmungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 3 enthalten sind. Hierbei wurde gemäß Radex-Rundschau (10) aufgeschlossen und das Filtrat von  $R_2O_3$  nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift behandelt.

Die Übereinstimmung von Doppelbestimmungen nach der neuen Methode sowohl untereinander, als auch dieser Werte mit den Ergebnissen nach der doppelten Oxalatfällung ist gut. Der Zeitgewinn ist überaus groß, denn ohne besondere Übung erhält

| Werksanalyse<br>Radenthein | % CaO             |                          | Verbrauch in ml             |                                       |  |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|
|                            | Oxalatdoppelfllg. | neue Methode<br>a      b | $n/10$<br>KMnO <sub>4</sub> | $m/10$ Komplexonmaßlösung<br>a      b |  |
| 1,15                       | 1,29              | 1,25    1,29             | 4,60                        | 2,23    2,30                          |  |
| 2,56                       | 2,48              | 2,50    2,47             | 8,84                        | 4,45    4,40                          |  |
| 1,83                       | 1,76              | 1,81    1,81             | 6,27                        | 3,22    3,22                          |  |
| 3,03                       | 3,09              | 3,03    3,05             | 11,02                       | 5,40    5,44                          |  |
| 6,59                       | 6,40              | 6,36    6,41             | 22,82                       | 11,32    11,42                        |  |
| 0,95                       | 0,93              | 0,90    0,92             | 3,32                        | 1,60    1,64                          |  |

Tabelle 2  
Bestimmung von Calciumoxyd in Rohmagnesiten nach der neuen Methode im Vergleich zu den Werten, die nach doppelter Oxalatfällung erhalten wurden

1 ml  $m/10$  Maßlösung = 5,608 mg CaO.

Analysen an reinen Calcium-Magnesiumlösungen ergaben die in Tabelle 1 niedergelegten Werte.

Rohmagnesite wurden für die in Tabelle 2 festgehaltenen Versuche zur Durchführung von Vergleichsanalysen wie folgt vorbehandelt. Die Einwaage (etwa 5 g) wurde mit Salzsäure erhitzt, bis nahezu keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken war. Dann wurde filtriert und der Rückstand gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Rückstand samt Filter wurden im Platintiegel verascht und mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, ohne jedoch zur Trockne zu dampfen. Nach dem Abkühlen wurde in wenig Salzsäure aufgenommen und mit dem Filtrat vereinigt. Nun fällte man  $R_2O_3$  mit Ammoniak und filtrierte in einen 250 ml Meßkolben. Von dieser Lösung wurden in aliquoten Teilen Mehrfachbestim-

man den Calciumwert in etwa drei Stunden. Es soll nur betont werden, daß auf die richtige Erkennung des Endpunktes bei der Titration geachtet wird. Zweckmäßig wird man zur Einarbeitung den Farbvergleich zwischen einer untitrierten und einer über-titrierten Lösung heranziehen, oder aber sich die Endfarbe durch Arbeiten an Lösungen bekannten Calciumgehalts einprägen.

Durch Anwendung dieser neuen Calciumbestimmung lohnt es auch, die Zeit für eine Gesamtanalyse auf andere Art weiter abzukürzen. Man kann wie folgt verfahren.

1 g Einwaage wird mit Salzsäure nur grob gelöst, der noch reichliche Rückstand abfiltriert und mit heißem Wasser gut gewaschen. Filter und Rückstand werden im Platintiegel verascht und die Kieselsäure mit Flußsäure—Schwefelsäure vertrieben, ohne je-

| Oxalatdoppelfllg.<br>% CaO | neue Methode<br>% CaO |      | Verbrauch in ml             |                                |      |
|----------------------------|-----------------------|------|-----------------------------|--------------------------------|------|
|                            | a                     | b    | $n/10$<br>KMnO <sub>4</sub> | $m/10$ Komplexonmaßlösung<br>a | b    |
| 3,54                       | 3,53                  | 3,47 | 12,62                       | 6,29                           | 6,19 |
| 1,61                       | 1,55                  | 1,58 | 5,74                        | 2,76                           | 2,82 |

Tabelle 3  
Bestimmung von Calciumoxyd in Sintermagnesiten nach der neuen Methode im Vergleich zu den Werten, die nach doppelter Oxalatfällung erhalten wurden

doch völlig abzdampfen. Nach Abkühlen wird mit heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen und zum ersten Filtrat zugegeben. Hierin fällt man Eisen, Aluminium, sowie die in Lösung gegangenen geringen Kieselsäuremengen mit Ammoniak, filtriert und bestimmt im Filtrat das Calcium wie angegeben. Im aufgelösten Niederschlag der Ammoniakfüllung kann das Eisen titriert werden. Die Calciumbestimmung läßt sich unschwer ohne Minderung der Genauigkeit mit einer Einwaage von 0,5 g durchführen. In einer zweiten Einwaage läuft zeitlich parallel zur ersten die Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  auf üblichem Wege. Im Filtrat nach der Kieselsäureabtrennung ermittelt man die Summe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eine dritte Einwaage ergibt den Glühverlust. Das Gesamtergebnis wird dergestalt ( $\text{MgO}$  als Differenz) nach 4—5 Stunden erhalten, wobei am meisten Zeit das Calzinieren und Fluorieren der Kieselsäure beansprucht.

Die Firma Besworth Chem. Corp., Framingham, Mass., USA, stellte uns eine größere Probemenge Versenic acid (Äthylendiamintetraessigsäure) zur Verfügung. Naphthalsäure techn. verschiedener Provenienz verdanken wir den Herrn Dr. E. Abrahamczik und Dr. B. Wurzschnitt, Ludwigshafen, sowie Dr. v. Bidder, Firma Sandoz, Basel. Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit-AG, Radenthein unterstützte uns durch Überlassung von Magnesitproben. Allen Genannten sei für die Förderung der Arbeit auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

#### Zusammenfassung

Es wird über eine neue, schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von Calcium in Magnesiten berichtet. Im Filtrat nach den Sesquioxiden wird Calcium mit Alkalinaphthalhydroxamat in der Siedehitze abgeschieden. Die Fällung ist rasch, quantitativ und ergibt einen Niederschlag, der leicht zu filtrieren ist und nur wenig mitgerissenes Magnesium enthält. Der Niederschlag wird naß verascht, der Glührückstand in Säure gelöst und nach Alkalischemachen das Calcium mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Murexid titriert. Dauer der Calciumbestimmung etwa drei Stunden, von der Einwaage an gerechnet. Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit Werten, die nach doppelter Oxalatfällung erhalten wurden.

#### Summary

A new rapid and accurate method for the determination of calcium in magnesite is described. In the filtrate from which the sesquioxides have been eliminated, calcium is segregated by alkanaphthalhydroxamate at boiling temperature. The precipitation is rapid, quantitative and yields a precipitate that filters easily, only little magnesium being coprecipitated.

The precipitate is annealed wet and the residue so obtained dissolved in acid and is after alkalinising titrated by ethylen-diamin-tetraacetic-acid with murexide as indicator. The determination of the calcium takes about three hours reckoned from the time of the weighing in. The results of control analyses conform closely to the values, obtained with the precipitation by double oxalate.

#### Résumé

Une nouvelle méthode rapide et exacte pour déterminer la teneur en calcium dans les magnésites est décrite. Dans le filtrat des sesquioxides le calcium est précipité en ébullition à l'aide d'alkalinaphthalhydroxamat. La précipitation est vite et quantitative et il en résulte un sédiment facile à filtrer et contenant seulement peu de magnésium enlevé. Le sédiment est incinéré humidement, le résidu recuit dissout par acide et après avoir fait alcalisé il est titré à l'aide d'acide ethylendiaminitetra acétique avec murexide comme indicateur. La durée de l'analyse de calcium, calculé à partir de la pesée, est de 3 heures. Les analyses de contrôle s'accordent très bien avec les valeurs reçues après une double précipitation d'oxalat.

#### Literaturverzeichnis

- (1) T. Holth, Anal. Chem. 21 (1949) 1221.
- (2) H. H. Willard und F. L. Chan, Diss., Univ. Michigan 1932.
- (3) R. S. Ingols und P. E. Murray, Anal. Chem. 21 (1949) 525.
- (4) G. Beck, Mikrochem. 36/37 (1951) 245.
- (5) G. Schwarzenbach, W. Biedermann und F. Bangerter, Helv. chim. acta 29 (1946) 811.
- (6) Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
- (7) W. Biedermann und G. Schwarzenbach, Chemia 2 (1948) 56.
- (8) C. A. Goetz, T. C. Loomis und H. Diehl, Anal. Chem. 22 (1950) 798.
- (9) G. F. Jaubert, Ber. 28 (1895) 362.
- (10) Radex-Rundschau 1949 238.

# Stellungnahme zur Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten

Von N. Skalla, Radenthein

*Die Methode zur schnellen Bestimmung von CaO nach H. Flaschka und F. Huditz wurde im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit Aktiengesellschaft Radenthein nachgearbeitet und es konnte festgestellt werden, daß sie als Betriebsmethode geeignet ist.*

*The method of the rapid determination of CaO developed by H. Flaschka and F. Huditz has been tried out in the laboratories of the Austro-American Magnesite Company Radenthein and found suitable for application in operations on an industrial scale.*

*La méthode de l'analyse rapide du CaO d'après H. Flaschka et F. Huditz avait été essayée et effectuée au laboratoire de la compagnie austro-américaine de Magnésie à Radenthein, et l'on constatait que cette méthode est appropriée et peut être recommandée aux laboratoires.*

Nach einiger Übung ist bei der Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Murexid der Umschlagpunkt gut erkennbar, obwohl die Farbänderung von lachsfarben in blauviolett in Gegenwart von geringen Mengen von Magnesiumsalzen nicht schlagartig erfolgt. Es hängt ferner vom Auge

des Analytikers ab, ob der Umschlagpunkt leichter in hell oder dunkel gefärbten Lösungen erkannt wird. Diese Mängel lassen sich aber durch Dosierung der Murexidzugabe und durch Übung beheben.

In nachfolgender Tabelle sind einige Ergebnisse der Nachbearbeitung niedergelegt:

## I. Reine Kalziumlösungen

| Menge | Verbrauch<br>cm <sup>3</sup> | Faktor | = mg CaO | Sollwert mg<br>(Oxalatmethode) |
|-------|------------------------------|--------|----------|--------------------------------|
| 50 ml | 8.82                         | 5.608  | 49.46    | 49.52                          |
| 50 ml | 8.90                         | 5.608  | 49.91    | 49.52                          |
| 50 ml | 9.04                         | 5.502  | 49.74    | 49.52                          |

## II. Magnesite

| Einwaage | Verbrauch<br>cm <sup>3</sup> | Faktor | Prozente | Prozente<br>(Oxalatmethode) |
|----------|------------------------------|--------|----------|-----------------------------|
| 1 g      | 3.21                         | 5.608  | 1.80     | 1.73                        |
| 1 g      | 4.27                         | 5.502  | 2.35     | 2.53                        |
| 1 g      | 2.85                         | 5.608  | 1.60     | 1.80                        |
| 1 g      | 6.25                         | 5.502  | 3.44     | 3.52                        |

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Das Verhalten feuerfester Baustoffe bei gemischten Zustellungen

Die stark wachsende Beanspruchung, denen Industrieöfen unterliegen, haben sowohl von seiten der Steinverbraucher als auch der Steinerzeuger dazu geführt, die Qualitäten der feuerfesten Baustoffe ihren Beanspruchungen anzupassen. Da ferner festgestellt werden konnte, daß einzelne Ofenteile spezifischen Beanspruchungen unterliegen und die Abstimmung der Haltbarkeiten einzelner Ofenteile aufeinander im Interesse einer möglichst hohen Gesamthaltbarkeit immer mehr in den Vordergrund tritt, gibt es wohl kaum einen Industrieofen, der nur mit einer einzigen Steinqualität zugestellt ist. Dazu kommt noch, daß feuerfeste Steine, die höchsten Anforderungen genügen, nicht billig sind, und der Steinverbraucher daher mit Recht bestrebt ist, minderbeanspruchte Stellen mit billigeren Baustoffen zuzustellen. Abgesehen davon, daß es nicht leicht ist, solche Stellen geringerer Beanspruchung exakt festzulegen, tritt als erschwerendes Moment die Tatsache hinzu, daß an den Kontaktstellen zweier verschiedener feuerfester Mineralien oft ein überraschend hoher Verschleiß auftritt, welcher der Gesamthaltbarkeit naturgemäß in hohem Maße abträglich ist. Der Grund hierzu ist meist in einer, bei den vorliegenden Betriebstemperaturen beginnenden chemischen Reaktion zu suchen, welche sowohl durch Auftreten von mehr oder minder dünnflüssigen eutektischen Schmelzen, als auch durch Reaktion in festem Zustande zu einer Vielzahl von niedrig schmelzenden Verbindungen führt.

Obwohl über die Vorteile der ganzbasischen Zustellung von Industrieöfen bezüglich Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit eine Fülle positiver Erfahrungen vorliegen, gibt es immer wieder Steinverbraucher, die es vorziehen, schrittweise basische Zustellungen in ihren Öfen zu erproben. Es kommt auch hier zu gemischten Zustellungen, deren Erfolg aber durch Reak-

tion der verwendeten Baustoffe miteinander in Frage gestellt werden kann.

Mit nachfolgender Tabelle wird dem Praktiker ein Hilfsmittel in die Hand gegeben, das ihm leicht ermöglicht, bei gemischten Zustellungen unter Berücksichtigung der vorherrschenden Betriebstemperaturen, das Verhalten feuerfester Baustoffe gegeneinander festzustellen. Diese Tabelle wurde an Hand der Ergebnisse einer Arbeit von L. A. Mc. Gill und I. Spotts McDowell (1) in Radenthein zusammengestellt, nachdem einzelne Ergebnisse noch im hiesigen Laboratorium überprüft und ergänzt worden waren.

In Ergänzung der umseitigen Tabelle soll ferner der räumlichen Stellung an der Einbaustelle der verschiedenen Steinsorten zueinander Augenmerk geschenkt werden.

Dem Praktiker dürfte bekannt sein, daß der Angriff auf basische Steine größer ist, wenn die weniger feuerfesten, sauren oder halbsauren Steine sich über den basischen Steinen befinden. Nach den Arbeiten von McGill und McDowell, und insbesondere nach Untersuchungen im Radentheiner Laboratorium wird dieser Punkt jedoch erst dann aktuell, wenn eine „zerstörende Reaktion“ einzusetzen beginnt. In solchen Fällen soll jedoch auf eine benachbarte Verwendung der betreffenden Steinqualitäten im Mauerwerk überhaupt verzichtet werden, wobei der Ausweg entweder durch Wahl eines anderen feuerfesten Baustoffes oder durch Dazwischenlegen von neutralen Steinen gefunden werden kann.

(1) Reaction temperatures between refractories, L. A. McGill and I. Spotts McDowell. Harbison-Walker Refractories Co., San Francisco, Calif., and Pittsburgh, Pa.

Reaktionen zwischen verschiedenartigen feuerfesten Baustoffen bei 1500, 1600, 1650 und 1710°C in oxydierender Atmosphäre

| Feuerfeste Baustoffe                            | Magnesitstein (gebrannt) |         |         |         | Magnesit-Chromstein (chem. gebunden) |         |         |         | Chrommagnesitstein (chem. gebunden) |         |         |         | Chrommagnesitstein (gebrannt) |         |         |         | Chromitstein |         |         |         | Forsteritstein |         |         |         | Tonerdestein 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |         |         | Tonerdestein 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |         |         | Schamottestein 1. Qualität |         |         |         | Silikastein |   |   |   |
|---|--------------------------|---------|---------|---------|--------------------------------------|---------|---------|---------|-------------------------------------|---------|---------|---------|-------------------------------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|----------------|---------|---------|---------|---|---------|---------|---------|---|---------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|---------|-------------|---|---|---|
|   | 1500 °C                  | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C                              | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C                             | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C                       | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C      | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C        | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C   | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C   | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C | 1500 °C                    | 1600 °C | 1650 °C | 1710 °C |             |   |   |   |
| Magnesitstein (gebrannt)                        |                          |         |         |         | □                                    | □       | □       |         | □                                   | □       | □       |         | □                             | □       | □       | □       | □            | □       | □       | □       | □              | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Magnesit-Chromstein (chem. gebunden)            | □                        | □       | □       |         |                                      |         |         |         | □                                   | □       | □       |         | □                             | □       | □       |         | □            | □       | □       |         | □              | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Chrommagnesitstein (chem. gebunden)             | □                        | □       | □       |         | □                                    | □       | □       |         |                                     |         |         |         | □                             | □       | □       |         | □            | □       | □       |         | □              | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Chrommagnesitstein (gebrannt)                   | □                        | □       | □       | □       | □                                    | □       | □       |         | □                                   | □       | □       |         |                               |         |         |         | □            | □       | □       |         | □              | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Chromitstein                                    | □                        | □       | □       | □       | □                                    | □       | □       |         | □                                   | □       | □       |         | □                             | □       | □       |         |              |         |         |         | □              | □       | □       |         | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Forsteritstein                                  | □                        | □       | □       | □       | □                                    | □       | □       | □       | □                                   | □       | □       | □       | □                             | □       | □       | □       | □            | □       | □       | □       |                |         |         |         | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Tonerdestein 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | □                        | □       | □       | □       | □                                    | □       | □       | □       | □                                   | □       | □       | □       | □                             | □       | □       | □       | □            | □       | □       | □       | □              | □       | □       | □       |   |         |         |         | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Tonerdestein 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | □                        | □       | □       | □       | □                                    | □       | □       | □       | □                                   | □       | □       | □       | □                             | □       | □       | □       | □            | □       | □       | □       | □              | □       | □       | □       |   |         |         |         | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Schamottestein 1. Qualität                      | □                        | □       | □       |         | □                                    | □       | □       | □       | □                                   | □       | □       |         | □                             | □       | □       |         | □            | □       | □       |         | □              | □       | □       |         | □   | □       | □       |         |   |         |         |         | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |
| Silikastein                                     | □                        | □       | □       |         | □                                    | □       | □       |         | □                                   | □       | □       |         | □                             | □       | □       |         | □            | □       | □       |         | □              | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □   | □       | □       | □       | □                          | □       | □       | □       | □           | □ | □ | □ |

□ keine Reaktion

□ ganz geringe Reaktion

□ mäßige Reaktion

□ zerstörende Reaktion

□ total zerstörende Reaktion

164

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1952

### INHALT



|  | Seite |
|--|-------|
| Ein Induktionsrührer für Lichtbogenöfen<br><i>Von L. Dreyfus</i> . . . . .   | 191   |
| Neue Ergebnisse mit Röntgenrückstrahlverfahren (II)<br><i>Von F. Regler, Institut für Experimentalphysik der<br/>Technischen Hochschule Wien</i> . . . . . | 200   |
| Ein neues Auflicht-Phasenmikroskop<br><i>Von F. Gabler (Aus dem Entwicklungslaboratorium der<br/>Optischen Werke C. Reichert A. G., Wien)</i> . . . . .    | 210   |
| Die Anwendung der Phasenkontrastmikroskopie im<br>Berg- und Hüttenwesen<br><i>Von R. Mitsche, Leoben</i> . . . . .   | 216   |
| Für den Praktiker: Über die Musternahme von Ferrolegierungen   | 222   |
| Aus der Literatur: Über eine rasche Gesamtanalyse von<br>Eisenhüttenschlacken  | 224   |
| Über den Angriff von Chlor auf Mn-Silikate   | 224   |
| Über die Verflüchtigung von $MnCl_2$ im<br>Chlorstrom  | 224   |

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochter-Gesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street,  
Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of  
General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient  
exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Ein Induktionsrührer für Lichtbogenöfen\*

Von L. Dreyfus

(Notwendigkeit einer selbsttätigen Rührbewegung im Lichtbogenofen; Kraftwirkungen, hervorgerufen durch das elektromagnetische Feld zwischen den Elektroden; Verstärkung dieses Kraftfeldes durch eine Bodenspule und Skizzierung der daraus resultierenden Badbewegung; Durchmischung des Bades durch eine nach dem Prinzip des Induktionsmotors arbeitende Rührvorrichtung und die dabei erzielte Rührwirkung; die Ausführungsarten eines solchen Induktionsrührers und Beispiele seiner betrieblichen Anwendung.)

(Necessity of an automatic stirring motion in the arc furnace; effect of force caused by the electro-magnetic field between the electrodes; strengthening of this field by a bottom coil, and sketching of the melt's motion resulting thereof; the assistance of the slagging operation by means of a stirring device that operates according to the principles of an induction motor, and the stirring effect obtained herewith; different constructions of such an induction stirrer and examples of its practical application.)

(Nécessité d'un brassage automatique au four à arc électrique; effets de forces provoqués par le champ électro-magnétique entre les électrodes; amplification de ce champ par une bobine de sol et le schéma du brassage du bain qui en résulte; meilleur mélange du bain par un dispositif de brassage suivant le principe du moteur à induction et les effets de brassage; les diverses constructions d'un tel dispositif à induction; exemples de l'application industrielle.)

Es ist heute allgemein bekannt, daß elektrische Energie und elektrodynamische Kräfte an Stelle fast aller anderen Formen und Quellen der Energie eingesetzt werden können. Nichtsdestoweniger scheint es, als ob die Stahlindustrie bis jetzt zögerte, eine so teure Energiequelle für die untergeordnete Aufgabe der Rührbewegung im Bad großer Stahlföfen zu verwenden, trotz der Tatsache, daß zwei der wichtigsten Öfen, der Siemens-Martin-Ofen und der Lichtbogenofen, keinerlei natürliche Rührbewegung besitzen, abgesehen von der, die durch die Entwicklung von Gas zufolge heftiger chemischer Reaktionen hervorgerufen wird. So wurde kürzlich zum erstenmal in der Geschichte der Stahlerzeugung ein Lichtbogenofen mit einer außerhalb der Wanne angebrachten Vorrichtung für eine ununterbrochene Rührbewegung der Schmelze versehen\*\*). Zwei solcher Ausrüstungen wurden in Betrieb genommen, eine an einem 15-t-Ofen in Hagfors und die andere an einem 10- bis 12-t-Ofen in Surahammar. In beiden Fällen erwies es sich, daß die Rührvorrichtung die vom Erzeuger erhofften Erwartungen erfüllte.

Es gibt verschiedene Methoden der Verwendung elektrodynamischer Kräfte zum Zwecke der Hervorbringung einer Rührbewegung in der Schmelze und es ist daher nicht unbegründet anzunehmen, daß das

erste Modell eines elektrischen Rührwerks in absehbarer Zeit durch fortgeschrittenere und billigere Konstruktionen überholt wird. Immerhin steht es außer Zweifel, daß der gegenwärtige Entwurf nicht einen im anfänglichen Stadium der Entwicklung stehenden Versuch, sondern vielmehr eine auf höchster ökonomischer Grundlage aufgebaute Konstruktion darstellt; es ist unwahrscheinlich, daß irgendwelche bedeutende Änderungen an dem grundlegenden Entwurf notwendig werden, vorausgesetzt, daß die Metallurgen die Rührbewegung nicht zu schwach oder zu heftig finden. Wir wollen nun die Realität dieser Behauptung durch eine Analyse der Rührkräfte und der verschiedenen Typen der Rührbewegung, die durch die Verwendung verschiedener Prinzipien erhalten werden kann, erläutern.

Die Tatsache, daß die Rührbewegung in einem Lichtbogenofen von zu vernachlässigender Größe ist, mag selbst viele Elektroingenieure überraschen. Der Lichtbogenofenbetrieb erfordert sehr hohe Stromstärken von einigen zehntausend Ampere, die von den Elektroden durch das Bad strömen und es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Wechselstrom nicht durch die Schmelze geleitet werden kann, ohne ein entsprechendes Feld elektromagnetischer Kräfte zu erzeugen.

\*) Bewilligte Übersetzung aus ASEA-Journal vol. 23 (1950) 46.

ALLMÄNNA SVENSKA  
ELEKTRISKA AB  
Västerås — Sweden.

ASEA ELECTRIC Ltd.  
Fulbourne-Road, Walthamstow  
London E 17

\*\*\*) Der in „Stahl und Eisen“, 1941, Seite 11, erwähnte Versuchsofen mit elektrischer Rührbewegung ist kein Lichtbogenofen, bei dem auch das Rührwerk außerhalb des Ofenmantels angebracht ist, sondern ein typischer Induktionsofen, System „Rohn“, und besitzt daher eine kräftige Rührbewegung von sich selbst aus. Die 1200 KVA-Rührwindung ist zwischen der Ofenausfütterung und den Mantel eingebettet. Die durch diese Spule erzeugte Hitze, vermehrt durch die Strahlung der drei Graphitelektroden, verbraucht etwa 750 KW und dient zur Überhitzung der Schlacke, um so die Schlackenreaktion zu erleichtern. Es ist vorwegzunehmen, daß diese Art der Konstruktion für Lichtbogenöfen niemals ernstlich in Betracht kommen wird.

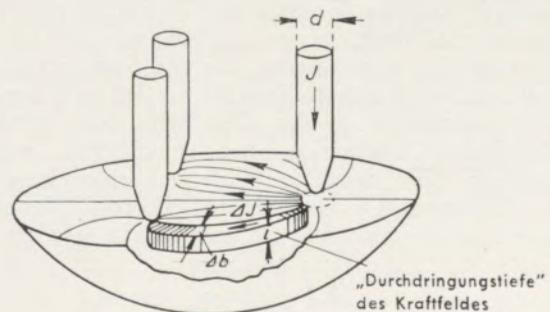


Abb. 1

Darstellung der linearen Stromdichte  $A_s = \frac{\Delta I}{\Delta b}$

Die Größe dieser Kraft für eine Volumseinheit ist proportional dem Produkt aus der Stromstärke  $s$  und der Amplitude der Feldstärke  $B$ , entsprechend der Formel:

$$\frac{dP}{dV} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 9,81} \cdot s B \cos \varphi(s, B) \quad [1]$$

vorausgesetzt, daß  $B$  gegen  $s$  um den Winkel  $\varphi$  zurückbleibt.

Zufolge dieses Gesetzes sind alle anderen Typen von Wechselstrom-Schmelzöfen in der Lage, eine genügende Rührbewegung zu erzeugen. Dies ist der Fall bei den Kjellin, Ajax-Wyatt, Rohn-Öfen und Hochfrequenzöfen usw. Daß die Lichtbogenöfen allein eine Ausnahme von dieser Regel sein sollten, bedarf einiger Erklärung.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, eine genaue Vorstellung von der Verteilung des Wechselstromes in der Schmelze zu besitzen. Strom und Feld sind auf eine Schicht unterhalb der Oberfläche beschränkt, in welcher sich ihre Amplitude mit der Distanz  $y$  von der Oberfläche vermindert, ungefähr der Funktion

$$e^{-\frac{y}{i}} \text{ entsprechend.} \quad [2]$$

Die Werte von

|               |   |     |   |     |   |     |   |
|---------------|---|-----|---|-----|---|-----|---|
| $\frac{y}{i}$ | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 |
|---------------|---|-----|---|-----|---|-----|---|

ergeben

$$e^{-\frac{y}{i}} = 1.000 \quad 0.606 \quad 0.368 \quad 0.223 \quad 0.135 \quad 0.082 \quad 0.050$$

Im Falle eines Wechselstromes von 50 p/s und geschmolzenem Stahl, der einen spezifischen Widerstand  $\varphi = 1,36 \text{ ohm mm}^2/\text{m}$  besitzt, ergibt sich der Wert für

$$i \text{ [cm]} = \frac{100}{2\pi} \sqrt{\frac{10\varphi}{\nu}} = 8,3 \quad [3]$$

$i$  wird gewöhnlich als „Durchdringungstiefe“ des Wechselstromes und des magnetischen Feldes bezeichnet.

Das Strömungsschema ist zyklischen Veränderungen unterworfen. In einem gewissen Momente stimmt es mit dem in Abb. 1 gezeigten für die Oberflächenschicht überein. Unter der Annahme, daß sich dieses besondere Schema in allen zur Oberfläche parallelen Ebenen wiederholt, ist es möglich, aus Abb. 1 ein Diagramm zu konstruieren, das die Stromverteilung in den ebenen Schichten darstellt, so daß zwei benachbarte Stromlinien in der Oberfläche eine vertikale Fließschicht bestimmen und einschließen, welche innerhalb einer variablen Weite  $\Delta b$  einen konstanten Teilstrom  $\Delta I$  einschließen. Dieses Differential kann mathematisch folgend ausgedrückt werden:

$$A_s \left[ \frac{\text{A}}{\text{cm}} \right] = \frac{\Delta I}{\Delta b} \quad [4]$$

und bedeutet die „lineare Stromdichte“. Diese Größe bestimmt in erster Linie die elektrodynamischen Feldkräfte.

Da die Feldstärke  $B$  und die Stromdichte  $s$  sich im Verhältnis  $e^{-\frac{y}{i}}$  vermindern, vermindert sich die Kraft pro Volumseinheit  $\frac{dP}{dV}$  entsprechend der Gleichung [1] im Verhältnis  $e^{-\frac{2y}{i}}$ , d.h. zweimal so schnell.

Die entsprechende Durchdringungstiefe wird daher  $\frac{i}{2} = 4,15 \text{ cm}$  sein, wobei die Kraft von außerhalb wirkt, senkrecht zu der Oberfläche der Schmelze. Die Kräfte wirken sich daher über eine seichte Oberflächenschicht so aus, daß die Verteilung im Innern derselben gegen die Gesamtsumme der Kräfte an Bedeutung zurücktritt. Für jeden  $\text{cm}^2$  der Oberfläche beträgt diese Summe

$$P \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{2\pi}{9,81} \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 = 0,64 \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 \quad [5]$$

Was die Rührbewegung betrifft, wird das Resultat sehr ähnlich dem sein, das durch einen hydrostatischen Druck von gleicher Größe und Verteilung, aufgebracht auf die Oberfläche der Schmelze, hervorgerufen wird.

Der Druck, der durch den Stromfluß in einem Lichtbogenofen hervorgerufen wird, ist sehr klein. Wenn wir einen 25-t-Ofen betrachten, in dem  $I = 20.000 \text{ A}$  von einer Graphitelektrode mit 40 cm Durchmesser ausströmen, dann haben wir in einer Distanz  $\frac{d}{2}$  von der Mittellinie der Elektrode

$$A_s = \frac{I}{d\pi} = \frac{20.000}{40\pi} = 160 \text{ A/cm}$$

das einen spezifischen Druck hervorruft

$$P = 0,64 \cdot 1,6^2 = 1,64 \text{ g/cm}^2$$

Die Stromdichte und der Druck vermindern sich mit der zunehmenden Entfernung von der Elektrode. Verglichen mit den im Induktionsofen herrschenden Bedingungen ist dieser Druck außerordentlich klein. In einem Hochfrequenzofen kann die lineare Stromdichte 5mal und der elektromagnetische Druck 25mal so groß sein. Dies wird zum Teil erklärt durch die Tatsache, daß in allen Induktionsöfen die gesamte Wärme dadurch erzeugt wird, daß der Strom durch die Schmelze fließt, während im Lichtbogenofen der größte Teil der Hitze vom Lichtbogen abgestrahlt wird.

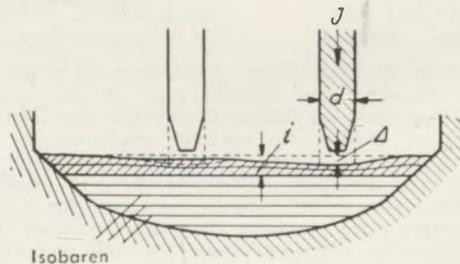


Abb. 2  
Verteilung des hydrostatischen Druckes im Bad

Dies klärt jedoch noch nicht vollständig die Verhältnisse. Abgesehen von der Tatsache, daß der elektromagnetische Druck zu klein ist, wird er auch an der falschen Stelle ausgeübt. Der unmittelbare Effekt des Druckes  $p$  ist eine leichte Depression der Oberfläche

$$\Delta [\text{cm}] = \frac{p}{\gamma} \quad [6]$$

wobei  $\gamma = 6,9 \text{ g/cm}^3$  das spezifische Gewicht der Schmelze bedeutet. Die größte Depression liegt unter den Elektroden und im betrachteten Falle beträgt die Einbuchtung längs eines Kreises von gleichem Durchmesser wie die Elektrode

$$\Delta = \frac{1,64}{6,9} = 0,24 \text{ cm}$$

verglichen mit der ebenen Oberfläche der Schmelze. In derselben Weise wird die ganze Oberfläche von den elektromagnetischen Kräften verformt mit dem Ergebnis, das durch Auftragen der hydrostatischen Druckverteilung in der Schmelze am besten dargestellt werden kann, wie in Abb. 2 gezeigt wird. Es zeigt sich dann, daß unterhalb der obenerwähnten Oberflächenschicht die Schmelze sich im vollständigen Gleichgewicht befindet, und sich alle Punkte in der gleichen horizontalen Ebene befinden, da sie dem gleichen hydrostatischen Druck ausgesetzt sind. Der elektromagnetische Druck wurde ausgeglichen durch die Depression der Oberfläche, und Druckunterschiede finden sich nur innerhalb der seichten Oberflächenschicht, der größte entsprechend einem Niveauunterschied von 0,24 cm. Dies mag nicht ganz ohne einen gewissen Rührbewegungseffekt sein und erwartungsgemäß ein träges Fließen von der Peripherie einwärts gegen die Elektroden hervorrufen, aber da diese Bewegung von einem gestörten Gleichgewicht lediglich in der Oberflächenschicht herrührt, wird sie kaum in eine beträchtliche Tiefe der Schmelze eindringen.

Daraus können wir schließen, daß wenig gewonnen werden kann, wenn man auf die Schmelzenoberfläche abstoßende Kräfte wirken läßt. Wenn vertikale Kräfte nutzbringend angewendet werden sollen, so müssen sie von der Bodenschicht der Schmelze ausgehen und der Schwerkraft entgegengesetzt wirken. Solche Kräfte werden absichtlich oder zufällig in einem Ofen hervorgerufen, der mit einer Bodenelektrode versehen ist und es ist wichtig, daß man den fundamentalen Unterschied zwischen diesem Falle und dem vorhergehend betrachteten kennt.

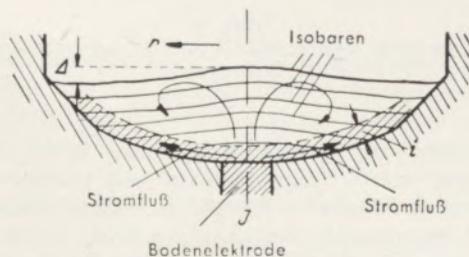


Abb. 3  
Druckverteilung im Falle einer Bodenelektrode

Der Strom von oder zur Bodenelektrode ist natürlich nicht imstande, die Schmelze zu durchdringen, sondern ist auf eine begrenzte Durchdringungstiefe  $i$  beschränkt und muß dem längeren Weg entlang des Ofenbodens zur Peripherie der Badoberfläche (s. Abb. 3) folgen, von wo er dann seinen Weg zur Lichtbogenzone findet. In dieser Art wird ein elektrodynamisches Kräftefeld in der Bodenschicht gebildet, das als Resultierende einen aufwärts gerichteten Druck  $p$  besitzt, welcher die Schmelze in der Hauptsache um die Bodenelektrode herum etwas anhebt, wo aus offensichtlichen Gründen die lineare Stromdichte  $A$ , am größten ist. Obgleich die bewirkte Ausbuchtung des Bades nach oben ( $\Delta$ ) von ungefähr der gleichen Größenordnung ist wie die vorher gerechnete Depression entlang der Punkte, an denen der Lichtbogen in die Schmelze eintritt, erscheint doch der Effekt unzweifelhaft viel größer. Die Ursache hierfür wird klar, wenn wir die elektrodynamischen Kräfte, die an der Badoberfläche wirksam sind, vernachlässigen und statt dessen die hydrostatische Druckverteilung auftragen, so, als ob sie ausschließlich durch das Kraftfeld um die Bodenschicht herum hervorgerufen würden, wie dies in Abb. 3 geschehen ist. Hier sind die Isobaren dargestellt als gekrümmte Schichten gleichen Abstands, die die gleiche Form wie die Oberflächenschicht besitzen; entsprechend einem radialen (horizontalen)

Druckabfall  $\frac{p}{r}$  in jeder Schicht des Bades. Dies

bewirkt eine Rührbewegung in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, die sich dem ganzen Bade mitteilt und, obgleich das auf diese Weise eingeleitete Fließen sehr langsam ist, doch in einer allmählichen Durchmischung des gesamten Bades resultiert. Die Rührkraft wird weiters durch die Hitze unterstützt, die um die Bodenelektrode herum entwickelt wird.

Die Untersuchung der Verhältnisse hat soweit gezeigt, daß die in der Bodenschicht des Bades aktiven Oberflächenströme ein probates Mittel für die Rührbewegung des Bades ergeben und daß Bodenelektroden ein richtungweisender Schritt vorwärts sind, jedoch größerer linearer Stromdichten  $A$ , bedürfen als die, welche normalerweise in diesem Fall erhalten werden. Eine Lösung würde es daher bedeuten, wenn Ströme von genügender Stärke in der Bodenschicht unter Anwendung eines primären Wechselstromkreises durch Induktion erzeugt werden, der wie bei Induktionsöfen ohne Schmelzkanal das Bad als sekundären Kreis benützt. Verschiedene Vorschläge sind nach diesen Richtlinien gemacht und Patente erteilt worden, und wenn sich auch derartige Entwürfe soweit in strikter Übereinstimmung mit allen theoretischen Erfordernissen hätten ausführen lassen, wären sie doch weitaus teurer gekommen als die Rührvorrichtung, die gegenwärtig bei den Hagfors- und Surahammar-Öfen im Gebrauch steht. Es besteht doch kein Zweifel, daß diese Vorschläge ebenfalls im Laufe einer Entwicklungsperiode hätten wirksam gestaltet werden können. Sie müssen daher auch als eine Stufe in die Entwicklung eingeschlossen werden, die nun in den Rührbewegungseinrichtungen, wie sie in Hagfors und Surahammar installiert wurden, ihren Abschluß gefunden hat.

Die Type der Rührbewegung, wie sie im Bade durch eine zirkulare Bodenspule erzeugt wird, ist diagrammatisch in Abb. 4 gezeigt. Um den Effekt zu berechnen, nehmen wir an, daß die Spule in der Bodenschicht einen spezifischen Strom von maximal  $A_s = 300 \text{ A per cm}$  des Durchmessers der Strom-

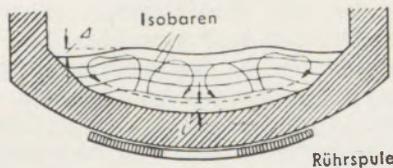


Abb. 4

Druckverteilung und Rührbewegung bei runder Einphasen-Spule

zone induziert, d. i. ungefähr die zweifache Stromdichte, wie sie für freie Elektroden und eine Bodenelektrode angenommen wird. Oberhalb des Spulenmittelpunktes wird die Schmelze dann mit einem Druck gleich:

$$p = 0,64 \cdot 3^2 = 5,76 \text{ g/cm}^2$$

gehoben, der eine Druckhöhe

$$\Delta = \frac{p}{\gamma} = 0,84$$

verursacht.

Das Fließen der Schmelze begegnet jedoch vielen Widerständen, besonders bei der Annäherung an die Peripherie, an der die Bewegung der Schmelze verzögert wird, weshalb die Geschwindigkeit des Rückfließens zur Beschleunigungszone oberhalb der Spule zwangsläufig sehr gering wird. Ebenso wenig kann eine Beschleunigung durch die Tiefe des Bades ohne Verluste bewerkstelligt werden. In Ermangelung von exakteren Informationen kann man annehmen, daß die Hälfte des elektromagnetischen Druckes,  $\frac{p}{2}$  und die Hälfte der theoretischen Stauhöhe,  $\frac{\Delta}{2}$ , für die Beschleunigung der Schmelze von 0 bis zur Maximalgeschwindigkeit  $v$  an der Oberfläche verfügbar ist. Die Größe von  $v$  wird dann sein

$$v = \sqrt{981 \Delta} = 29 \text{ cm/sec.} \quad [7]$$

eine keinesfalls zu vernachlässigende Geschwindigkeit.

Soweit sei lediglich das angewandte Prinzip angedeutet, denn für die praktische Anwendung sind noch beträchtlich mehr detaillierte Betrachtungen notwendig. Es scheint, daß keinerlei Versuche unternommen worden sind, um diese vielversprechende und häufig diskutierte Idee in die Praxis umzusetzen, auf jeden Fall aber ist die Gelegenheit, dies zu tun, jetzt vorbei.

Es kann als Tatsache nachgewiesen werden, daß es möglich ist, mit derselben linearen Stromdichte eine bedeutend kräftigere Rührbewegung zu erreichen durch Verwendung eines grundsätzlich verschiedenen Prinzips elektromagnetischen Druck hervorzurufen, das darüber hinaus auch eine günstigere Richtung des Rührflusses ergibt.

Die bisher beschriebene Rührbewegung beruht auf dem Prinzip der Abstoßung und diese Abstoßungskräfte sind unveränderlich in einer Richtung normal zur Oberfläche des Bades wirksam, im besten Falle normal zur Bodenoberfläche. Die Schmelze ist daher gezwungen, der beschleunigenden Kraft entlang eines Weges zu folgen, der nicht größer als die Badtiefe sein kann, wonach der Fluß sich wenden und einem Rücklaufweg folgen muß, der mehrmals länger ist und dem jeder beschleunigende elektromagnetische Druck fehlt. Im Gegenteil ist während dieses Rückflusses die Schmelze einer beträchtlichen Verzögerung unterworfen. Die niedrige Badtiefe gibt Anlaß zu turbulenter Strömung, die weiterhin die hydromechanische Wirksamkeit verringert. Vom hydromechanischen Standpunkt aus erscheint die ganze Methode der Rührbewegung eher unwirksam und für diesen Zweck ungeeignet.

Im Gegensatz zum Rückflußprinzip haben wir nun das Prinzip des Induktionsmotors zur Anwendung gebracht, der mit tangential beschleunigenden Kräften längs der Bodenschicht arbeitet. Die Richtung dieser tangentialen Kräfte kann beliebig gewählt werden, aber es muß immer das Bestreben bleiben, diese Kräfte in der Schmelze mit konstanter Stärke längs des größtmöglichen Weges wirken zu lassen, worauf die Schmelze zum Ausgangspunkt mit den weitestmöglichen Wirbeln, welche die größtmöglichen Oberflächen einschließen, zurückkehren soll. Die Schmelze darf nicht einfach um die Ofenachse rotieren, da diese Art von laminarer Strömung kein radiales oder vertikales Mischen der verschiedenen Schichten einleiten kann. Dies läßt nur eine Ausführungsmöglichkeit zu, nämlich die tangentialen Kräfte in einer solchen Richtung anzuwenden, daß die Schmelze gezwungen ist, diametral über den Ofenboden von

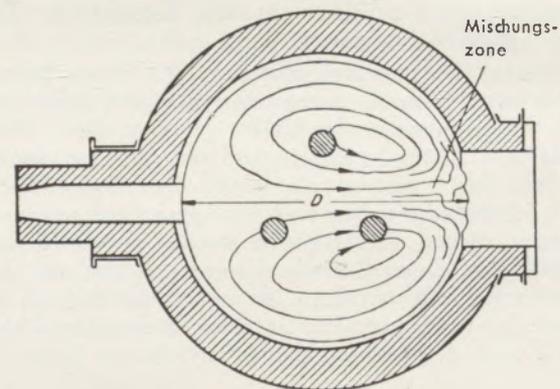


Abb. 5

Badbewegung entlang des Ofenbodens bei mehrphasiger Bodenspule

der einen zur gegenüberliegenden Seite sich zu bewegen, von welchen Punkten sie, getragen durch ihre eigene kinetische Energie, in weiten Halbkreisen zum Ausgangspunkt zurückkehren muß. Die Schmelze wird dann die erste Runde längs des Durchmessers  $D$  unter Beschleunigung durchlaufen, während sie die zweite Runde, dargestellt durch den halbkreisförmigen

gen Weg, unter Verzögerung zurücklegt. Das erwünschte Mischen der Schmelze findet am Ende der Runde statt, wenn die Schmelze an den geneigten Seiten der Ofenausfütterung aufläuft. Diese Methode des Fließens durch Anwendung beschleunigender Kräfte längs des Ofenbodens, wie in Abb. 5 gezeigt, ist ASEA's Lösung des Rührproblems.

Es trifft sich, daß diese hydrodynamische folgerichtige Lösung auch durch die elektromagnetischen Gesetze begünstigt wird. Gerade so, wie das Drehmoment in einem Induktionsmotor durch eine multipolare Stator-Wicklung hervorgerufen wird, die ein Drehfeld hervorruft, das mit etwas höherer Geschwindigkeit als der Rotor umläuft, so können die Tangentialkräfte, die auf die Bodenschicht der Schmelze einwirken, sich durch ein bipolares Feld ergeben, das ununterbrochen entlang des Ofenbodens mit einer Geschwindigkeit von mehreren m/sec umläuft, und die Schmelze in diametraler Richtung durchquert. Die Polteilung  $\tau$  ist dann ungefähr gleich dem halben Durchmesser  $\frac{D}{2}$ , weil eine Breite von  $\frac{D}{4}$  für den magnetischen Gürtel genügt. Die Durchdringungstiefe des Feldes und des Rührstromes soll genügend groß gemacht werden, um sich mit der Distanz  $y$  vom Ofenboden nur in etwas größerem Maße zu verringern als die Exponentialfunktion

$$e^{-\frac{\pi}{\tau} y} \approx e^{-\frac{2\pi}{D} y} \quad [8]$$

und da die Fließgeschwindigkeit sich mit der Distanz  $y$  höchstens im gleichen Grade vermindert, wird die Eindringungstiefe der Rührbewegung nicht weniger als

$$\frac{\tau}{\pi} \approx \frac{D}{6} \quad [9]$$

betragen. In der Praxis ergibt sich, daß das magnetische Feld die Lichtbogen erreicht, was durch ihre rotierende Bewegung bestätigt wird.

Die Tangentialkraft der Volumseinheit berechnet sich am Ofenboden ( $y=0$ ) nach

$$\frac{dP}{dV} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = 0,9 \frac{4\pi}{9,81} \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 \frac{\pi}{\tau} \approx \frac{7,2}{D} \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 \quad [10]$$

Wenn es möglich ist, diese Kraft in der Symmetrieebene der Rührvorrichtung entlang des gesamten Ofendurchmessers zu erzeugen, so wird eine Druckhöhe resultieren, die sich aus

$$p \left[ \frac{g}{cm^2} \right] = 0,9 \frac{8\pi^2}{9,81} \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 = 7,2 \left( \frac{A_s}{100} \right)^2 \quad [11]$$

ergibt.

Es muß bemerkt werden, daß diese elfmal so groß ist als jene, die mit gleicher linearer Stromdichte bei Verwendung des Rückflußprinzipes erhalten wird, und daß dieser Druck, der im wesentlichen horizontal auftritt, keine Gegenwirkung durch die Schwerkraft erfahren kann. In der Annahme, daß nur die Hälfte dieses Druckes ( $\frac{p}{2}$ ) für die Beschleunigung der Schmelze längs des Ofenbodens verfügbar ist und die Anfangsgeschwindigkeit der Schmelze vernach-

lässigt wird, würde eine lineare Stromdichte von  $A_s = 300$  A/cm die Schmelze auf eine Geschwindigkeit von

$$v = \sqrt{981 \frac{p}{\gamma}} = 32 \left( \frac{A_s}{100} \right) = 96 \text{ cm/sec.} \quad [12]$$

beschleunigen. Es wird zugegeben, daß diese Zahl nur annähernd ist, aber sie ist nichtsdestoweniger dreieinhalbmal so groß als jene, die durch die Rückstoßmethode unter vergleichbaren Bedingungen erreicht werden kann.

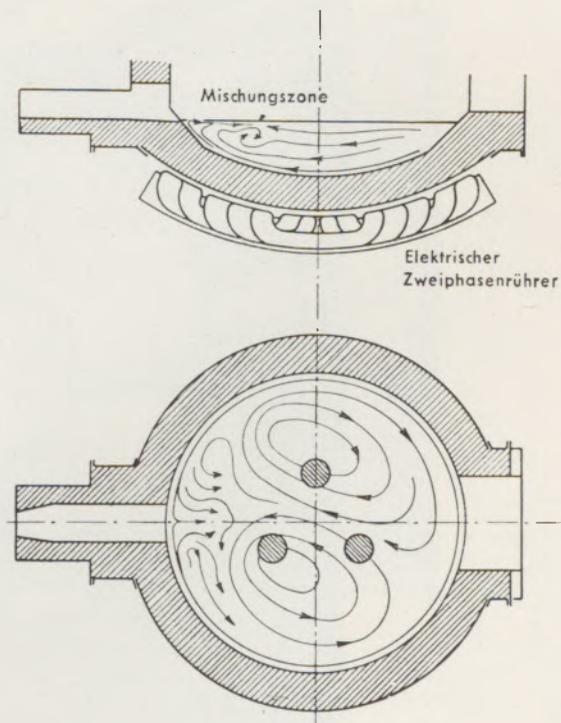


Abb. 6  
Strömung im Bad während des Abschlackens

Die Rührerausführungen wurden bisher direkt am Ofengefäß angebracht und es war deshalb notwendig, die Richtung des Rührstromes im Vorhinein zu bestimmen, den umzukehren natürlich möglich ist, selbst während der Ofen in Betrieb ist. In den beiden bestehenden Öfen hat es sich als äußerst vorteilhaft erwiesen, zum Zwecke der Schlackenentfernung den Rührstrom auf diese Weise umzupolen, d. h. die Strömung entlang des Bodens, von der Chargieröffnung gegen die Ausgußschnauze wirken zu lassen, was eine entgegengesetzte Rührbewegung zu der in Abb. 5 angedeuteten darstellt. Es ergibt sich ein Fließen längs der Oberfläche, wie in Abb. 6 gezeigt, und damit gewisse Vorteile: Der Beschleunigungsweg endet an der Schnauze, wo die Bodenströmung genügend kräftig ist, um von sich selbst zur Oberfläche aufzusteigen. Die Strömung wird dann an der Oberfläche umgekehrt, wobei die Aufwärtsströmung die Schlackenschicht, wenn sie genügend dünn geworden ist, wegwäscht und auf diese Weise die Badoberfläche in der Umgebung der Schnauze freilegt, von welchem Punkt es unter gewöhnlichen Umständen bekanntlich sehr

schwer ist, die Schlacke zu entfernen. Sobald sich der Rest der Schlackenschicht von den Ofenwänden gelöst hat, wird er durch die beiden Wirbel fortgetragen und ständig gegen das „Rückwasser“ in die Umgebung der Chargiertüre gedrängt und gelangt somit leicht in die Reichweite der Krücke des Ofenmannes. Die Rührbewegung erleichtert so die Entfernung der Schlacke, ein Umstand, der von der Ofenmannschaft hoch geschätzt wird.

gründliche Durchrühren der Schmelze eliminiert alle Temperaturunterschiede im Bad und macht es homogen, und sollte es sich erweisen, daß es auch eine Beschleunigung der Schlackenreaktionen herbeiführt, so mag es möglich sein, mit der gleichen Schlackelage ein Bad von größerer Tiefe zu raffinieren. Mit anderen Worten, es kann zu einer vergrößerten Chargierkapazität des Ofens führen, ohne Vergrößerung des Ofendurchmessers.

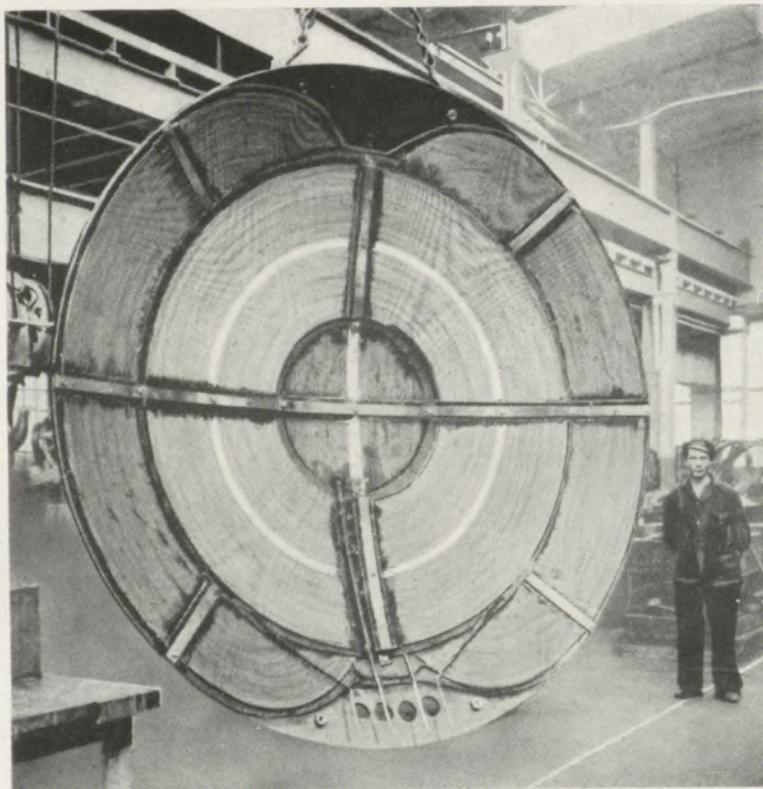


Abb. 7  
Rührspule für einen 15-t-DEMAG-Ofen (erstes Modell)

Durch gelegentliche Umkehrung der Rührbewegung während des Refinationsprozesses wird die „Mischzone“ von der Schnauze zur Türe und wieder zurück verlegt, wodurch ein durchgehendes Mischen der Schmelze erleichtert wird und auch eine Beschleunigung der Schlackenreaktionen erreicht werden kann. Wenn es ökonomisch gerechtfertigt erscheint, so kann der Prozeß auch dadurch intensiviert werden, daß man eine drehbare Rührspule vorsieht. In Ausarbeitung stehende Ofenentwürfe gestatten eine Drehung um 30 Grad nach jeder Richtung und wenn die Rührspule an der Wiege anstatt am Ofenmantel befestigt wird, kann die Mischzone im gleichen Winkel entlang des Randes der Schlackelage wandern und diese von den Wänden des Schmelzgefäßes lösen. Ein anderer Alternativentwurf ist so eingerichtet, daß die Rührvorrichtung an Stelle der Schmelzwanne gedreht wird.

Die Rührspule hat noch andere Vorteile in Aussicht, die bisher noch nicht benützt wurden. Das

Diese Übersicht zielt dahin, die Überlegenheit des motorischen Prinzipes über das Rücklaufprinzip zu beweisen, sowohl durch Nennung von Zahlen als auch durch deren Vergleich, um zu demonstrieren, daß alle Methoden erprobt wurden, und daß die vorliegende Lösung die wirksamste ist, sowohl aus technischen wie auch ökonomischen Überlegungen heraus. Genau so wie der Kurzschlußmotor die einfachste Form eines Elektromotors darstellt, so ist der Induktionsrührer die einfachste und wirksamste Einrichtung seiner Art.

Die gegenwärtige Entwicklung hat zu zwei Alternativentwürfen geführt, der eine für kleine Öfen, die nur mäßige Rührkräfte erfordern, während der andere allgemein anwendbar ist bis zu den größten Öfen und in der Lage ist, Rührkräfte zu erzeugen, deren Größe nur durch ökonomische Überlegungen begrenzt ist. Das induktionsmotorische Prinzip wurde zum erstenmal im Jahr 1939 an einem 15-t-DEMAG-Ofen in Surahammar erprobt. Die bei dieser

Gelegenheit verwendete Rührkonstruktion ist aus Abb. 7 ersichtlich und umfaßt einen „falschen“ Boden aus einer 1" magnetischen Platte mit der gleichen Krümmung wie das Schmelzgefäß. An dieser Platte wurden dann zwei Phasenwindungen angebracht. Die zwei unteren Windungen mit teilweise sichtbaren geraden Zuführungen und halbkreisförmigen Windungsenden in der Mitte sind die eine Phase, während die oberen kreisförmigen Windungen die andere Phase darstellen. Die komplett fertiggestellte

darf und daher außerhalb des Bodens angebracht werden müsse. Theoretische Untersuchungen ergaben die überraschende Tatsache, daß es unter gewissen Bedingungen für ein magnetisches Wechselfeld möglich ist, eine 1" starke austenitische Bodenplatte zu durchdringen und die Schmelze in einem Abstand von 70 cm mit genügender Kraft zu erreichen und die Rührbewegung ohne besondere Verluste zu bewirken. Dadurch ergab sich deutlich, daß der elektrische Rührer tatsächlich in der Lage ist, seinen

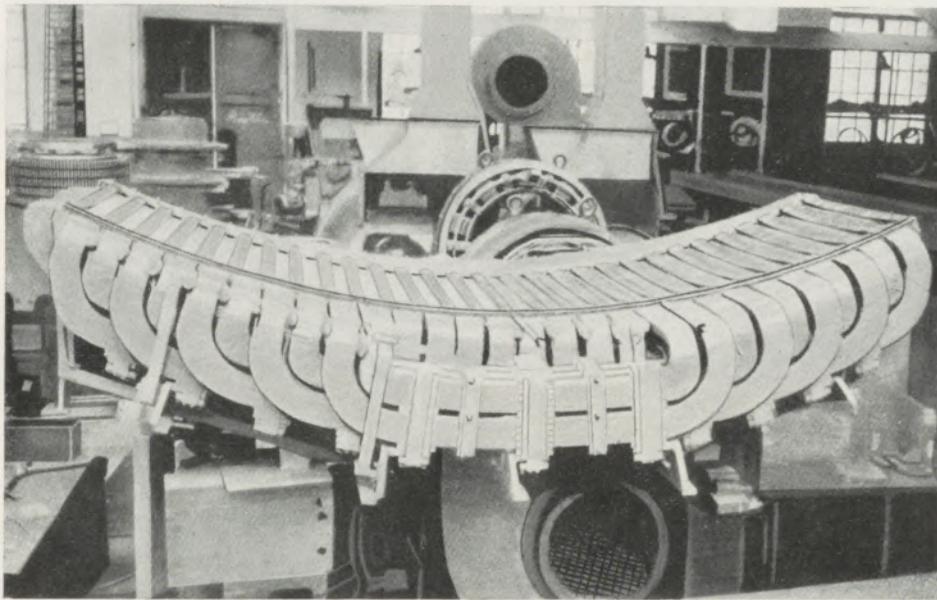


Abb. 8  
Rührspule für einen 10–12 t-ASEA-Ofen; eingebaut  
in Surahammar

Röhreinrichtung wurde dann in das Ofengehäuse eingelassen, der falsche Boden wurde an dem Ofenboden festgemacht und die Windungen wurden mit starken Asbestplatten bedeckt. Darauf folgte die normale Ausmauerung, worauf der Ofen betriebsfertig war. Der Versuchsbetrieb dieses Rührers führte zu sehr wertvollen Schlüssen. Er verblieb genügend lange in Betrieb, um seinen praktischen Wert klar zu demonstrieren. Die Fließbewegung war klar zu ersehen und entsprach der in Abb. 5 dargestellten. Die Fließgeschwindigkeit konnte nur an der Oberfläche beobachtet werden, wo sie geringer ist als tiefer unten im Bad. Die Metallurgen hätten eine etwas höhere Fließgeschwindigkeit vorgezogen, jedoch wurden keinerlei Klagen laut bezüglich der Mischgeschwindigkeit und der effektiven Ausschaltung aller Temperaturdifferenzen im Bad. In dieser Hinsicht erfüllte der Rührer alle Erwartungen in zufriedenstellendster Weise. Die Tatsache, daß seine Lebensdauer wegen der exponierten Lage nur eine kurze war, erwies sich insofern als eine lehrreiche Erkenntnis, als sie zweifellos bewies, daß ein elektrischer Rührer nicht allen auftretenden Beanspruchungen innerhalb des Ofengefäßes exponiert werden

Zweck unter den widrigen Betriebsbedingungen, die in den Stahlwerken vorherrschen, zu erfüllen. Der entwickelte Entwurf ist nicht unvereinbar mit der Konstruktion eines Rührers, der außerhalb gelegen, aber direkt an dem Ofenboden befestigt ist. Nichtsdestoweniger wurde diese Methode nicht wiederholt. Sie wird jedoch in Erinnerung behalten, als im Prinzip für kleine Öfen durchaus brauchbar.

Eine andere Konstruktionstyp wurde bereits fertiggestellt für den Gebrauch an größeren Öfen, die stärkere Rührkräfte erfordern; dieser Entwurf, in Abb. 8 dargestellt, erinnert in seinem Aussehen stark an ein Statorsegment von einem gigantischen Wechselstrommotor. Das magnetische Joch, das auch wassergekühlt werden kann, ist aus Stahllamellen aufgebaut, z. B. 1" stark, aber in gleicher Weise wie bei einem Induktionsmotor lamelliert. Weite, tiefe Schlitze nehmen die schweren Leiter auf, aus denen die Windungen bestehen. Die Kühlung wird durch künstlichen Luftzug besorgt, der ein Filter passiert, um Staub und Sandpartikel zu entfernen. Dieser Rührer ist direkt an dem Ofengehäuse aufgehängt und folgt so den Bewegungen des Ofens.

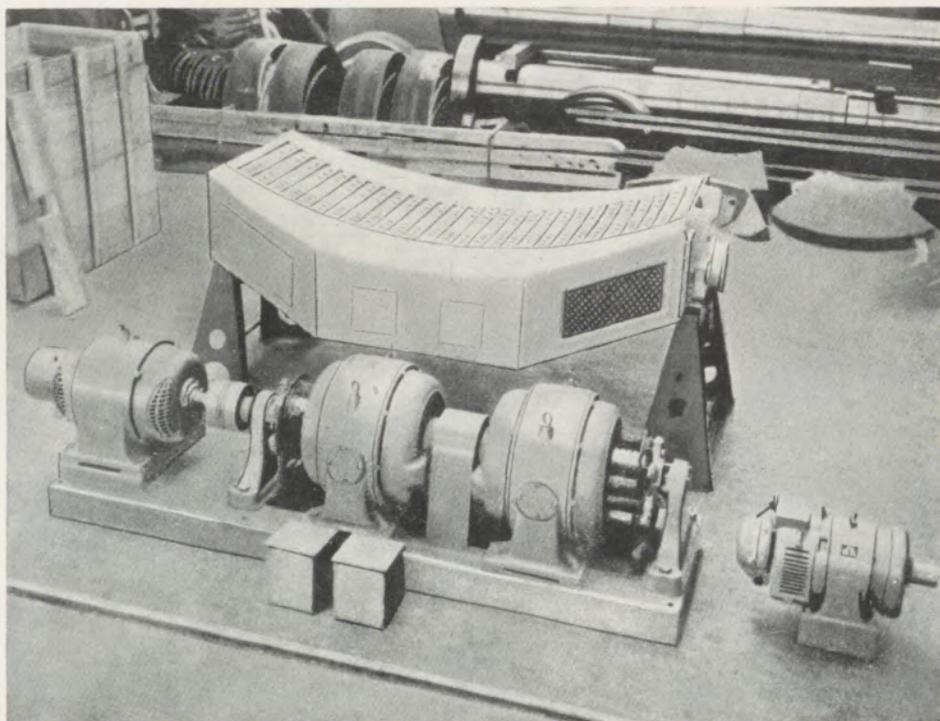


Abb. 9  
Komplette Rührspule geschlossener Bauart mit Umformersatz  
für 10–12 t-ASEA-Ofen; eingebaut in Surahammar

Abb. 9 zeigt den verkleideten Rührer vollständig mit seinem Motor-Generatorsatz. Der gezeigte Satz war ursprünglich benützt worden, um den ersten Rührer, der an dem 15-t-Ofen in Surahammar angebracht war, mit Energie zu versehen. Gegenwärtig

ist er in Gebrauch für die Rührereinrichtung zum 10- bis 12-t-Ofen in Surahammar und wird nicht als zu kräftig für diesen Zweck angesehen. Der Motor entnimmt 63 KW von der Zuleitung und treibt zwei Kommutator-Generatoren mit einer Aggregats-

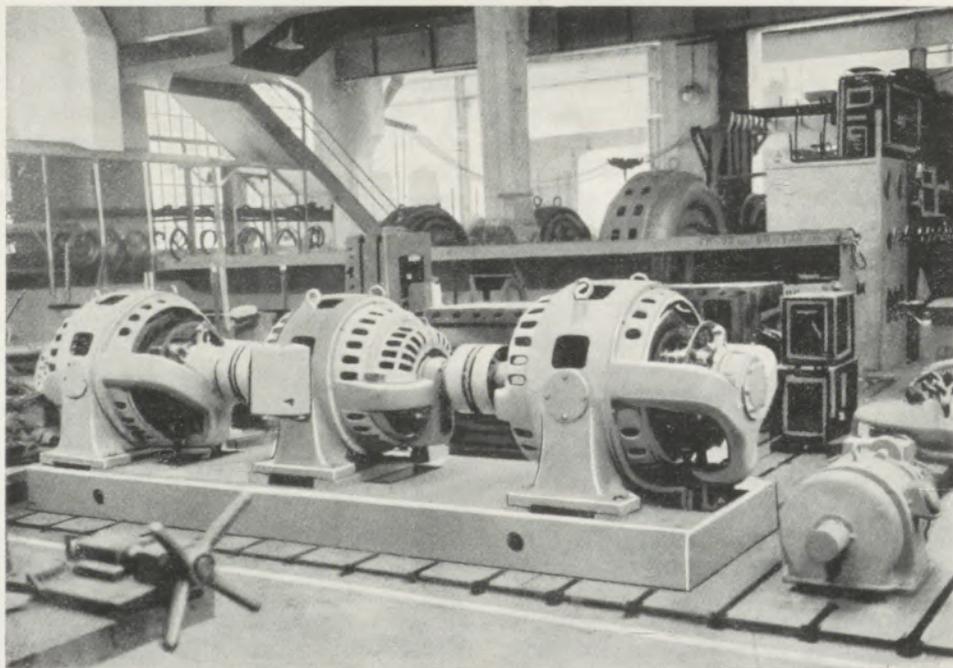


Abb. 10  
Umformersatz für einen 15 t-DEMAG-Ofen in Hagfors

leistung von 105 KVA, die den beiden Phasen des Rührers zugeleitet werden. Der größte Teil davon ist wirksame Kraft, da die tatsächlichen Verluste im Joch und in den Windungen des Rührers nur 40 KW betragen. Eine zusätzliche Erhitzung des Bades durch das magnetische Feld ist nicht festzustellen. Ein entsprechender Satz, entworfen für den Hagfors 15-t-Ofen, ist beträchtlich größer, wie aus Abb. 10 zu ersehen ist. Der Kraftverbrauch ist hier 109 KW und die dem Rührer zugeführte Aggregatsleistung ist 212 KVA. In diesem Falle ist die Rührkraft per Volumseinheit um 30 % größer als in der Surahammar-Anlage. Ob in Zukunft der Kraftbedarf erhöht oder erniedrigt werden wird, ist noch nicht bekannt, denn es liegt an dem Metallurgen, zu bestimmen, wieviel Rührwirkung benötigt wird. Für eine Erhöhung der Leistung ist aber genügend Spielraum vorhanden.

### Zusammenfassung

Elektrodynamische Kräfte sind ein Phänomen, das allen elektrischen Öfen, in welchen der Strom durch die Schmelze geleitet wird, gemeinsam ist. Diese Kräfte sind jedoch im Falle der Lichtbogenöfen sehr gering. Obgleich die Bedingungen in Öfen, die mit einer Bodenelektrode versehen sind, günstiger liegen, zeigen theoretische Überlegungen, daß eine angemessen kräftige Rührbewegung nur durch äußere Windungen induziert werden kann. Die Diskussion der eine Rührbewegung erzeugenden Prinzipien ergibt, daß die befriedigendste Lösung dieses Problems durch die Verwendung von mehrphasigen, übergreifenden Windungen erreicht wird, die unterhalb der Bodenplatte des Ofens aus nichtmagnetischem Material angebracht werden.

Die Frequenz soll niedrig gewählt werden, um übermäßige Wirbelstromverluste in der Bodenplatte zu vermeiden, jedoch genügend hoch, um sicherzustellen, daß die bewegenden Kräfte, die in der Bodenlage der Schmelze erregt werden, die Schmelze in einer kurzen Zeitspanne kräftig durchzurühren imstande sind. Diese Rührbewegung unterstützt auch kräftig die Schlackenreaktion.

Die bisher in zwei mit Rührwindungen ausgerüsteten Öfen erzielten Resultate haben alle Erwartungen voll erfüllt.

### Summary

Electrodynamic forces are a phenomenon common to all electric furnaces in which the current is conducted through the melt, but in case of the arc furnace these forces are very slight. Although conditions are more favourable in furnaces provided with a bottom electrode, theoretical considerations indicate that an adequately powerful stirring motion can only be induced by means of external stirring coils. The discussion about the principles, effecting a stirring motion results, that the most satisfactory solution of the stirring problem is afforded by the use of multi-phase, overlapping coils, mounted beneath a furnace bottom plate of non-magnetic material.

The frequency should be chosen sufficiently low to avoid excessive eddy current losses in the furnace plate, but at the same time high enough to ensure that the motive forces generated in the bottom layer of the melt shall be able to stir the melt thoroughly in a short period. This stirring motion also materially assists the slagging operation.

Results obtained with the two furnaces which have so far been equipped with stirring coils have fully realized all expectations.

### Résumé

Les forces électrodynamiques présentent un phénomène commun à tous les fours électriques dans lesquels un courant est conduit à travers la fonte, ces forces cependant, en ce qui concerne les fours à arc sont très faibles. Quoique les conditions de marche dans des fours munis d'une électrode à sole soient plus avantageuses, les réflexions théoriques montrent qu'un brassage énergique et convenable n'est peut être induit que par des bobines extérieures. Discutant les principes provoquant un brassage, il en résulte que la solution plus satisfaisante de ce problème est obtenue par l'emploi des bobines à plusieurs phases superposées.

Afin d'éviter des pertes de courant il faut employer une fréquence basse, cependant assez haute pour pouvoir causer un brassage énergique de la fonte. Ce brassage favorise aussi la réaction de la scorie.

Les résultats obtenus jusqu'à présent avec deux fours équipés de cette façon ont été absolument satisfaisants.

## Neue Ergebnisse mit Röntgenrückstrahlverfahren

Von F. Regler, Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien

### Teil II

#### G) Untersuchungen über Korn- und Kristallgrößen

In Abb. 25 ist links oben das Lichtbild eines Zugstabes zu sehen. Der Zugstab wurde aus Aluminium-99-Blech von einem Millimeter Dicke nach zwei-prozentigem Vorrecken und zehnstündigem Tempern bei  $600^{\circ}\text{C}$  rekristallisiert. Hierauf wurden von den verschiedenen Stellen des Zugstabes Kegelrückstrahl-aufnahmen mit der Strahlung einer legierten Anode aus 50% Eisen und 50% Kobalt aufgenommen. Der Vorteil der legierten Anoden für die vorliegen-

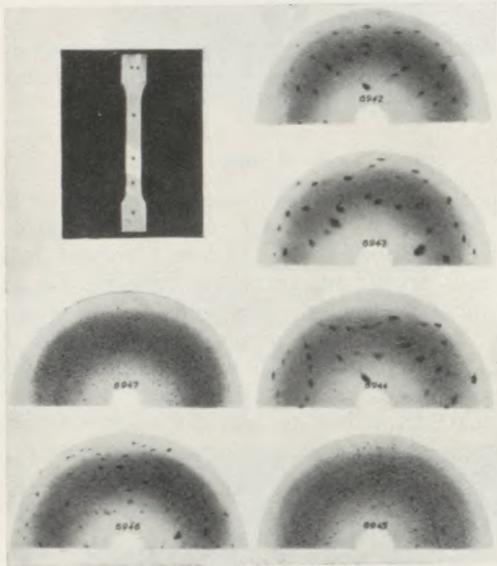


Abb. 25  
Kegelrückstrahl-aufnahmen eines rekristallisierten Zugstabes aus Aluminium mit der Strahlung einer legierten Anode aus 50% Fe + 50% Co

den Untersuchungen liegt darin, daß sie nicht nur linienreichere Aufnahmen liefern, sondern daß gleichzeitig im Verhältnis zur Intensität der charakteristischen Strahlung die Bremsstrahlung intensiver ist als bei Anoden aus nur einem Element, weshalb sich legierte Anoden auch gut zur Durchführung von Laueuntersuchungen und daher zur röntgenographischen Korngrößenbestimmung eignen. Sämtliche in diesem Abschnitt besprochenen Untersuchungen sind daher mit der Strahlung einer legierten Anode aufgenommen.

Die Zuordnung der Röntgenaufnahmen zu den untersuchten Stellen des Zugstabes, die im Bild desselben angekreuzt sind, kann durch die auf den Röntgenaufnahmen angegebenen Zahlen leicht erfolgen. So stammen die Aufnahmen 6946 und 6947 von den

beiden Punkten am oberen Ende des Zugstabes. Nach hinunter folgen nun die Aufnahmen 6942, 6943, 6944, 6945. Die Röntgenaufnahme 6947 vom linken oberen Teil der Einspannstelle zeigt zahlreiche, regellos angeordnete, kleine Lauepunkte, während die Aufnahme 6946 von der knapp danebenliegenden, grobkörnigeren Stelle auch Lauepunkte erkennen läßt, die jedoch größer und in geringerer Zahl vorhanden sind. Das Auftreten dieser Lauepunkte ist ein Beweis dafür, daß die im optischen Bild sichtbaren Körner als Kristalle anzusehen sind, die fast keine Verwerfung gegeneinander besitzen. Die Aufnahme 6942 ist eine typische Rückstrahl-aufnahme eines Einkristalls und läßt seine Symmetrieeigenschaften gut erkennen. Sie stammt von dem oberen langen Kristall aus dem Zugteil des Stabes und beweist, daß dieser Kristall ein Einkristall ist und eine ausgezeichnete kristallographische Achse senkrecht zur Oberfläche des Stabes besitzt. Die beiden Aufnahmen 6943 und 6944 von den zwei weiter unten liegenden Körnern des Zugstabes zeigen Lauepunkte, bei denen aber die Symmetrieeigenschaften weniger deutlich zu erkennen sind als bei der Aufnahme 6942. Die Aufnahme 6945 stammt wieder von der feinkörnigeren Einspannstelle des Stabes und ist der Aufnahme 6947 ähnlich. In 6945 lassen sich allerdings schon intensive Punkte zu Debye-Scherrerlinien verbinden, woraus zu erkennen ist, daß schon eine größere Zahl von Kristallen an der Beugung der monochromatischen Strahlung beteiligt ist. Da diese Interferenzen bei der Aufnahme 6947 fehlen, muß die untere Einspannstelle feinkörniger sein als die obere, ein Befund, der sich auch mit dem Makrobild des Stabes deckt. Im vorliegenden Fall konnte also durch die Röntgenuntersuchung nur eine Bestätigung der schon optisch an der geätzten Oberfläche der Probe erkennbaren Eigenschaften gewonnen werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Untersuchung von fünf kürzere Zeit rekristallisierten Aluminiumproben verschiedener Korngröße. In Abb. 26 sind die Proben und die ihnen entsprechenden Kegelrückstrahl-aufnahmen wiedergegeben. Die oberste Probe zeigt optisch ein sehr grobkörniges Gefüge. Die ihr entsprechende Kegelrückstrahl-aufnahme weicht jedoch von den in der vorigen Abbildung gezeigten Aufnahmen eines Grobkornes grundsätzlich ab. Das Diagramm 6909 zeigt nämlich nur sichel-förmig aussehende Teile von Debye-Scherrerkreisen, die durchwegs von der charakteristischen Strahlung herrühren. Die von der Bremsstrahlung zu erwartenden Lauepunkte fehlen vollständig, dafür sind Asterismen zu erkennen. In diesem Falle stellt also die Röntgenuntersuchung eine wesentliche Erweiterung der auf optischem Wege gewonnenen Ergebnisse dar. Man erkennt nämlich aus der Röntgenuntersuchung,

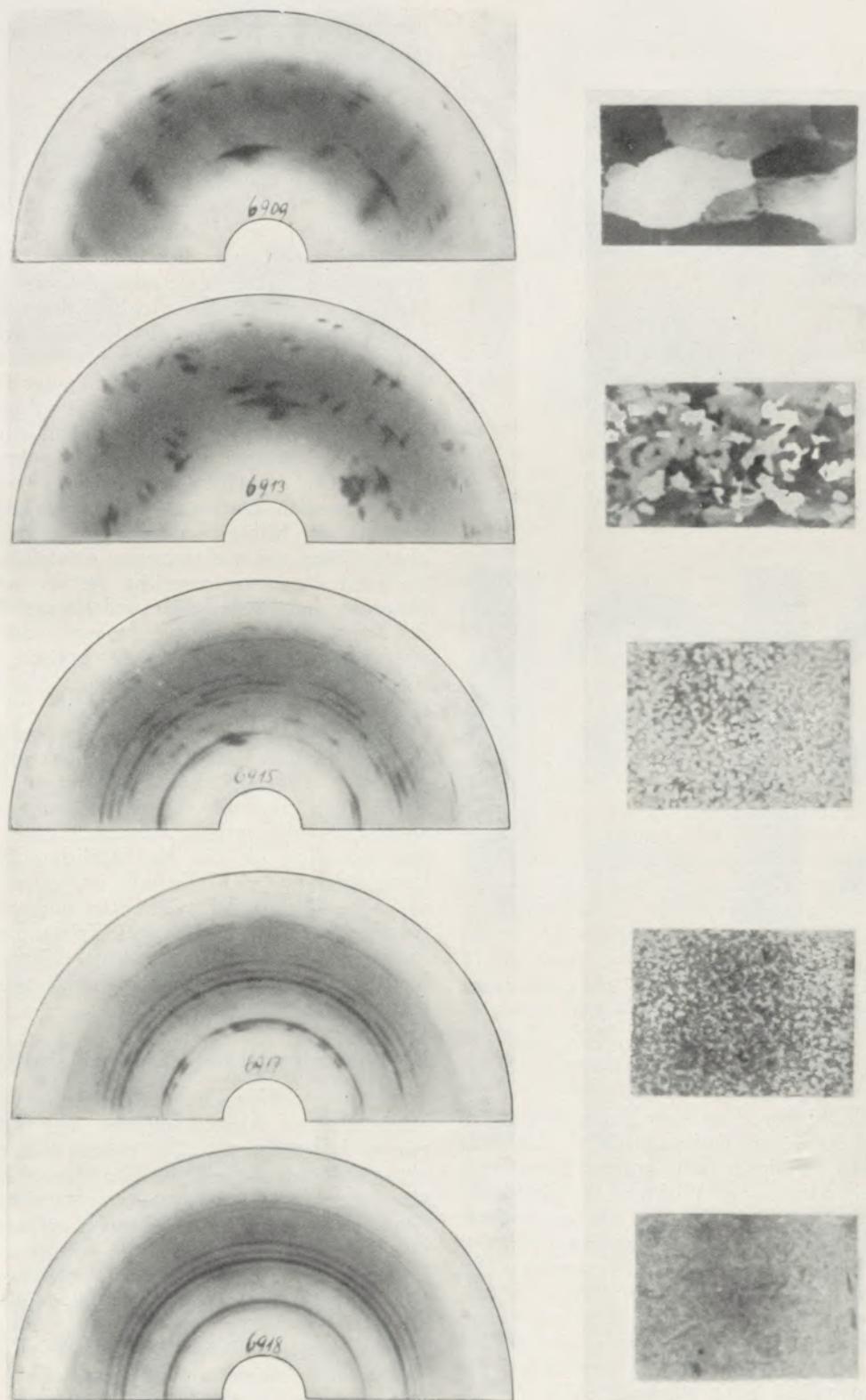


Abb. 26  
Kegelrückstrahlaufnahmen von fünf rekristallisierten  
Aluminiumproben verschiedener Korngröße  
(Strahlung wie in Abb. 25)

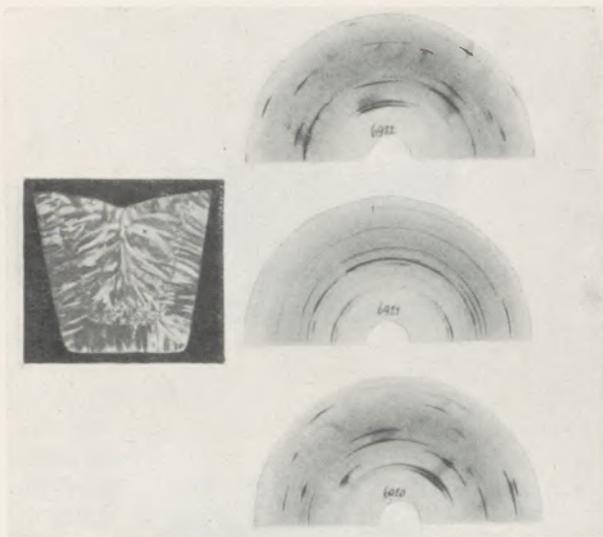


Abb. 27  
Kegerrückstrahl- und Röntgenaufnahmen von drei Stellen des Querschnitts eines Aluminiumgießblocks (Strahlung wie in Abb. 25)

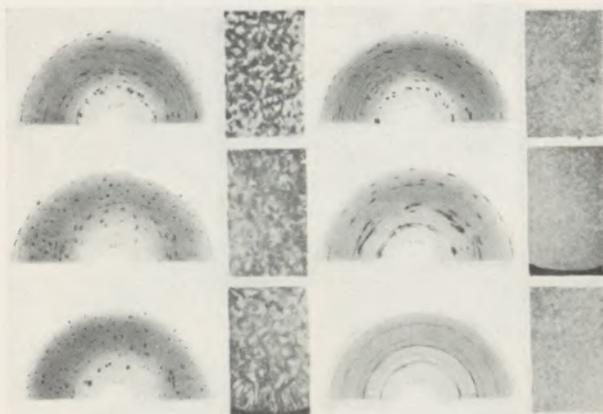


Abb. 28  
Gegenüberstellung von Schlichtbildern und Röntgenaufnahmen sechs verschiedener Aluminiumproben (Strahlung wie in Abb. 25)  
Die Nummern der Aufnahmen sind:  
linke Reihe von oben nach unten: 6807, 6814, 6809;  
rechte Reihe von oben nach unten: 6811, 6808, 6812.

daß das optisch sichtbare Korn aus kleinsten Kriställchen besteht, die einen Richtungseffekt, also eine Textur besitzen, wodurch ein grobes Korn vorgetauscht wird, während in Wirklichkeit feinkristallines Gefüge vorliegt. Dasselbe gilt, sinngemäß übertragen, auch für die etwas feinkörnigere zweite Probe, von der die Röntgenaufnahme 6913 stammt. Die Aufnahme 6915 der noch feinkörnigeren dritten Probe weist auch noch Anzeichen einer gerichteten Kristallanordnung auf, während eine solche in den zwei letzten, feinkörnigen Proben, von denen die Aufnahmen 6917 und 6918 stammen, fehlt.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem in Abb. 27 gezeigten Querschnitt durch einen Aluminium-Gußblock vor, der an den drei mit Kreuzen bezeichneten Stellen untersucht wurde. Die Aufnahme 6922 stammt von dem großen angezeichneten Korn und zeigt, daß dieses optische Korn aus zahlreichen kleinen, gerichtet

angeordneten Kriställchen besteht. Dasselbe gilt für das im Diagramm 6920 untersuchte Korn der unteren Randzone, das einen etwas geringeren Ordnungseffekt als das obere Korn besitzt. Die Übergangszone zwischen dem Korn und den Randkristallkörnern, von der die Röntgenaufnahme 6921 stammt, ist sowohl optisch als auch im Röntgenbild feinkristalliner.

In Abb. 28 sind sechs Aluminiumproben zu sehen, von denen je drei optisch annähernd gleiche Korngröße besitzen, wobei die rechts dargestellte Gruppe feinkörniger ist als die links abgebildete Reihe. Trotz des ungefähr gleichen Aussehens je dreier Makroätzungen, die auf gleiche Korngröße schließen lassen, sind die entsprechenden Röntgenaufnahmen untereinander grundverschieden. Während nämlich die Aufnahme 6807 in Punkte aufgelöste Debye-Scherrerlinien erkennen läßt, fehlen solche Linien bei der Aufnahme 6809 vollständig und sind bei letzterer nur regellos angeordnete Lauepunkte vorhanden. Die Aufnahme 6814 liegt ungefähr in der Mitte zwischen den beiden besprochenen Fällen. Wie man aus der Röntgenuntersuchung erkennt, ist die obere Probe aus viel feineren Kristallen aufgebaut, als ihrem Aussehen entspricht. Bei der unteren Probe hingegen sind Kristallgröße und Korngröße identisch. Bei den drei feinkörnigeren Proben (rechts) entspricht wieder die Aufnahme 6811 der optisch erkennbaren Korngröße, während aus Aufnahme 6812 zu schließen ist, daß die optisch sichtbaren Körner aus zahlreichen kleinen Kristallen bestehen. In der Aufnahme 6808 von der mittleren feinkörnigen Probe ist wieder die gerichtete Anordnung der die Körner aufbauenden Kriställchen erkennbar. Die Röntgenuntersuchung erweitert also die optische Untersuchung in der Weise, daß sie zeigt, ob das oberflächlich sichtbare Korn tatsächlich nur ein Kristall ist, oder ob es aus vielen, gegeneinander verdrehten und verschobenen, jedoch nahezu gleichgerichteten Kriställchen (Mosaik-kristallen) besteht. Das makroskopisch erkennbare Korn ist also nicht ohne weiteres einem Kristall gleichzusetzen.

#### H) Rückstrahl- und Röntgenaufnahmen von grobkristallinen Proben

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde eine rekristallisierte Aluminiumprobe mit 99,4 % Aluminium herangezogen. Die geätzte Oberfläche zeigt ein grobkörniges Gefüge. Von dieser Probe wurde eine Kegerrückstrahl- und Röntgenaufnahme mit der Strahlung einer Kupferanode bei ruhender Kamera aufgenommen und dieses Diagramm in der Abb. 29 mit a bezeichnet. Es läßt neben den intensiven Interferenzen des K $\alpha$  Dubletts der Kupferstrahlung auch deutlich die von der Bremsstrahlung herrührenden Lauepunkte erkennen. Unter Beibehaltung der Stelle, von der die Aufnahme a stammt, wurde nun die Aufnahme b mit um den Zentralstrahl rotierender Kegerrückstrahl- und Röntgenkamera aufgenommen. Untersucht man der Reihe nach verschiedene Stellen derselben Probe unter gleichen Aufnahmebedingungen mit rotierender Kegerrückstrahl- und Röntgenkamera, so erhält man Aufnahmen, die sich in ihrem Aussehen derart unterscheiden, daß man ohne Kenntnis der Aufnahmebedingungen den

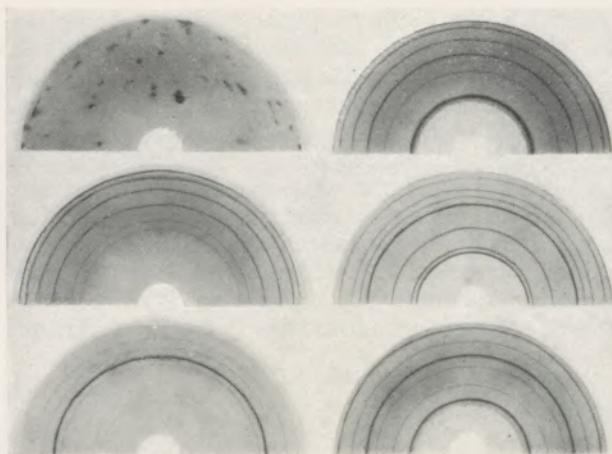


Abb. 29

Kegelm $\ddot{u}$ ckstrahl $\ddot{u}$ rf $\ddot{a}$ hmen von verschiedenen Stellen einer grobk $\ddot{o}$ rnigen Aluminiumprobe, aufgenommen mit Kupfer-K-Strahlung

linke Reihe von oben nach unten: a, b, c,  
rechte Reihe von oben nach unten: d, e, f.

- a) ruhende Kegelkamera,  
b)–e) rotierende Kamera, jedoch verschiedene Stellen der Probe,  
f) rotierende Kamera bei gleichzeitigem Abpinseln der Probe.

Schluß ziehen m $\ddot{u}$ ßte, sie stammten von verschiedenen Objekten oder w $\ddot{a}$ ren mit verschiedenen Strahlungen aufgenommen worden. Solche Aufnahmen von derselben Aluminiumprobe sind in den Bildern c–e wiedergegeben. Wie man aus einem Vergleich dieser Aufnahmen sehen kann, ist sowohl die Linienanordnung, als auch besonders das Intensit $\ddot{a}$ tsverh $\ddot{a}$ ltnis zwischen den einzelnen Interferenzlinien bei jeder Aufnahme verschieden. W $\ddot{a}$ hrend z. B. bei Bild c das Dublett der letzten Linie so schwach vorhanden ist, da $\beta$  man es nur mehr mit M $\ddot{u}$ he erkennen kann, tritt dasselbe Dublett in Bild e, insbesondere aber in Bild d mit besonderer Intensit $\ddot{a}$ t auf.  $\ddot{A}$ hnliche Unterschiede zeigen die einzelnen Aufnahmen auch bez $\ddot{u}$ glich der anderen Interferenzen. Da bei einzelnen Aufnahmen Interferenzlinien fehlen, bei anderen hingegen wieder sonst schwache Linien intensiv hervortreten, verlieren die Aufnahmen jede  $\ddot{A}$ hnlichkeit untereinander.

Die unrichtige Wiedergabe des Intensit $\ddot{a}$ tsverh $\ddot{a}$ ltnisses zwischen den einzelnen Linien erkennt man am besten aus Bild e, in dem die  $K\alpha_2$ -Linie des letzten Dubletts viel intensiver erscheint als die  $K\alpha_1$ -Linie, obwohl diese theoretisch doppelt so intensiv sein m $\ddot{u}$ ßte. Bemerkenswert an Bild d ist die verh $\ddot{a}$ ltnism $\ddot{a}$ ßig starke Verbreiterung der  $\left(\begin{smallmatrix} 333 \\ 115 \end{smallmatrix}\right)$ - $K\alpha_1$ -Linie. Auf Grund dieser Verbreiterung w $\ddot{a}$ re zu schließen, da $\beta$  die Probe Gitterst $\ddot{o}$ rungen besitzt, wenn nicht die  $K\alpha_2$ -Linie scharf w $\ddot{a}$ re. Es wurden auch im Laufe der Untersuchungen hier nicht wiedergegebene R $\ddot{o}$ ntgenaufnahmen erhalten, bei denen z. B. das  $K\alpha$ -Dublett der letzten Linien zu einem einzigen breiten Band vereinigt war. Au $\ddot{e}$ rdem wurden Interferenzlinien gr $\ddot{o}$ ßerer Breite, aber geringerer Intensit $\ddot{a}$ t auch an solchen Stellen gefunden, an

denen nach der Gitterstruktur  $\ddot{u}$ berhaupt keine Linien zu erwarten w $\ddot{a}$ ren.

Die Erkl $\ddot{a}$ rung f $\ddot{u}$ r diese Erscheinung ist folgende: Bei der Beugung monochromatischer R $\ddot{o}$ ntgenstrahlung an vielkristallinen Proben ist es  $\ddot{a}$ u $\ddot{b}$ erst unwahrscheinlich, da $\beta$  ein einzelner Kristall an der Bildung zweier Interferenzpunkte auf der gleichen Aufnahme beteiligt ist. Dies deshalb, da schwerlich zwei verschiedene Netzebenen ein und desselben Kristalls mit dem Prim $\ddot{a}$ rstrahlb $\ddot{u}$ ndel die Bragg'sche Gleichung erf $\ddot{u}$ llen werden. Bei einem sehr feink $\ddot{o}$ rnigen Pr $\ddot{a}$ parat mit v $\ddot{o}$ llig regellos angeordneten Kristallen ist aber die Zahl der vom Prim $\ddot{a}$ rstrahlb $\ddot{u}$ ndel getroffenen Krist $\ddot{a}$ llchen derart gro $\ddot{b}$ , da $\beta$  f $\ddot{u}$ r jede Netzebenen-schar die zur Beugung herangezogene Zahl der Kristalle den entsprechenden Fl $\ddot{a}$ chenh $\ddot{a}$ ufigkeitsfaktoren proportional ist. Wird bei Vergr $\ddot{o}$ berung der Kristalle die Zahl der an der Beugung beteiligten Individuen kleiner, so ist es g $\ddot{a}$ nzlich vom Zufall abh $\ddot{a}$ ngig, ob sich mehr oder weniger Netzebenen einer bestimmten Indizierung in beugungsf $\ddot{a}$ higer Lage befinden. Dadurch k $\ddot{o}$ nnen an sich intensive Linien auf dem Diagramm  $\ddot{u}$ berhaupt fehlen, w $\ddot{a}$ hrend theoretisch schwache Linien im Verh $\ddot{a}$ ltnis zu den erstgenannten Linien stark registriert werden. Ein  $\ddot{a}$ hnlicher Effekt kann auch bei feinkristallinen Substanzen mit Verformungs- bzw. Wachstumstexturen auftreten.

Das Intensit $\ddot{a}$ tsverh $\ddot{a}$ ltnis der Interferenzlinien von grobkristallinen Proben ist auch bei gedrehter Aufnahmekamera nicht mehr allein von den bekannten Faktoren, wie Struktur-, Lorentz-, Polarisations-, Fl $\ddot{a}$ chenh $\ddot{a}$ ufigkeitsfaktor und den geometrischen Abbildungsfaktoren abh $\ddot{a}$ ngig, sondern es ist auch durch die zuf $\ddot{a}$ llige Lage der Kristalle bedingt. Dadurch ist mit dem Verfahren der gedrehten Kamera eine Strukturbestimmung unm $\ddot{o}$ glich. Vermehrt man jedoch die Zahl der beugenden Kristalle, so mu $\ddot{b}$  sich das Intensit $\ddot{a}$ tsverh $\ddot{a}$ ltnis der Linien immer mehr dem theoretisch erwarteten n $\ddot{a}$ hern. Dabei wird auch die Verbreiterung einzelner Interferenzlinien, soweit diese nicht auf Gitterst $\ddot{o}$ rungen beruht, sondern durch Brechung bzw. Totalreflexion der R $\ddot{o}$ ntgenstrahlen zu erkl $\ddot{a}$ ren ist, zum Verschwinden gebracht. Ebenso werden die schwachen, unerlaubten Linien, die von auseinandergezogenen Lauepunkten stammen, wegfallen. Die Vergr $\ddot{o}$ berung der Zahl der zur Verf $\ddot{u}$ gung stehenden Kristalle kann aber nach Angabe des Verfassers durch das Abpinselverfahren erreicht werden. Bei diesem Verfahren wird einerseits die Kamera um den Prim $\ddot{a}$ rstrahl als Achse gedreht, andererseits wird die Probe w $\ddot{a}$ hrend der Belichtung parallel zu sich selbst, also senkrecht zum Prim $\ddot{a}$ rstrahlb $\ddot{u}$ ndel unter Beibehaltung eines konstanten Abstandes verschoben. Durch dieses Abpinseln wird die Zahl der beugenden Kristalle derart erh $\ddot{o}$ ht, da $\beta$  alle bisher beschriebenen Abnormit $\ddot{a}$ ten wegfallen und das Diagramm f erhalten wird, das sowohl in bezug auf Anordnung und Intensit $\ddot{a}$ tsverteilung der Linien sowie auch der Sch $\ddot{a}$ rfe derselben vollkommen dem Diagramm eines feink $\ddot{o}$ rnigen Aluminiumpulvers entspricht.

Das Verfahren eignet sich besonders zu Untersuchungen von Proben bei hohen Temperaturen.

Gerade in diesem Fall leidet ja das klassische Debye-Scherrer-Verfahren an der geringen Kristallzahl der kleinen, untersuchten Proben. Beim Abpinseln sind der Größe der untersuchten Fläche keine Grenzen gezogen und daher können auch Proben, die durch den Glühvorgang sehr grobkristallin geworden sind, noch untersucht werden. Dabei hat das Kegelrückstrahlverfahren gegenüber dem Debye-Scherrer-Verfahren den großen Vorteil, daß sich der Film außerhalb des Vakuum-Glühofens befindet und ein Filmwechsel ohne Erkalten der Probe sowie ohne Lufteinlaß in den Ofen vorgenommen werden kann.

verbunden von Korn zu Korn sowohl in bezug auf die Größe als auch auf die Richtung wechselnde Spannungen entstehen. Da nun die einzelnen Kristallite verschiedenen Spannungszuständen unterliegen, erfahren sie auch verschiedene elastische Verformungen, so daß die Netzebenen gleicher Indizierung in der untersuchten Probe schwankende Werte besitzen. Die Schwankungen der Netzebenenabstände haben natürlich auch Schwankungen des Sinus des Glanzwinkels zur Folge, die sich im Winkel um so mehr auswirken, je mehr sich dieser dem Wert von  $90^\circ$  nähert. Man nennt diese von Kristall zu Kristall

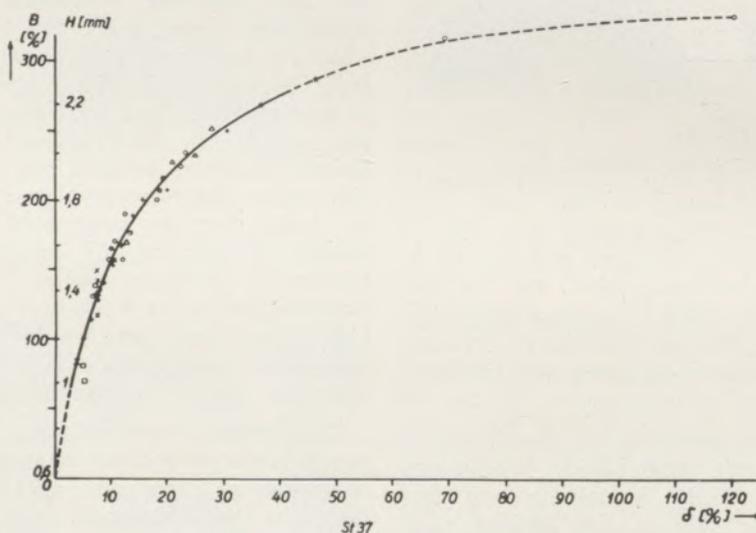


Abb. 30

Relative Halbwertsbreitenzunahme in Prozent der (013) Co-K $\alpha$ -Linie in Abhängigkeit von der örtlichen Dehnung für Zugproben aus St. 37

### I) Untersuchungen an verformten Proben

Schon seit langem werden Rückstrahlverfahren dazu verwendet, um den Grad der Gitterstörungen der untersuchten Proben zu bestimmen. Bekanntlich äußern sich Gitterstörungen im Röntgenbild in einer Zunahme der radialen Breite der letzten Linien, während die Linien mit kleinem Glanzwinkel relativ scharf registriert werden. Auf Grund dieser Festlegung ist es sofort möglich, Proben mit gestörten Gittern von solchen Proben zu unterscheiden, bei denen die Kantenlänge der Kristallite nur ein geringes Vielfaches der Abmessung einer Elementarzelle beträgt. Röntgenaufnahmen von solchen Proben mit submikroskopisch kleiner Teilchengröße müssen wegen der geringen Zahl der Beugungszentren unscharfe Interferenzlinien aufweisen, wobei diese Unschärfe auch bei kleinen Glanzwinkeln auftritt. Von dieser „Teilchengrößenverbreiterung“ sind die hier zur Besprechung gelangenden „Verzerrungsverbreiterungen“ der letzten Interferenzlinien wohl zu unterscheiden, die auf Gitterstörungen zurückzuführen sind. Solche Gitterverzerrungen oder Gitterstörungen kommen unter anderem auch durch plastische Verformungen zustande. Hierbei treten Gleitungen, Verbiegungen und Zerkleinerungen der einzelnen Kristallite auf, wodurch eine Verzerrung des Kraftfeldes und damit

verschieden großen Spannungszustände „Spannungen II. Art“. Sie sind röntgenographisch von den bei plastischer Verformung auch immer auftretenden „Spannungen III. Art“ nicht zu unterscheiden. Unter den „Spannungen III. Art“ versteht man rasch veränderliche Schwankungen der Atomabstände in submikroskopisch kleinen Bereichen innerhalb der einzelnen Teilchen, etwa durch Verbiegungen oder durch anders geartete Verformungen derselben.

Zur zahlenmäßigen Erfassung der Gitterstörungen dienen die Halbwertsbreiten, deren Messung schon in Kapitel E gezeigt wurde. Im folgenden soll nun der Zusammenhang zwischen dem Grad der Dehnung und der Zunahme der Halbwertsbreite der (013)-Linie von Eisen, aufgenommen mit Kobalt-Strahlung, dargestellt werden. Zum Zweck der Untersuchung wurde eine Zahl von Zugstäben aus St 37 in der Zerreißmaschine verschieden stark vorgereckt und ein Stab zerrissen. Entlang dieser Stäbe kommen nun verschiedene örtliche Dehnungen vor. Als Abszisse ist

die örtliche Dehnung  $\delta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$  (%) aufgetragen,

wobei  $l$  die Länge eines kleinen Stabteiles nach der Dehnung und  $l_0$  die diesem Teil entsprechende unverformte Länge bedeuten. Als Ordinate ist die Halb-

wertsbreitenzunahme  $\Delta B = \frac{B - B_0}{B_0} \cdot 100 (\%)$   
 aufgetragen, wenn man wieder unter  $B_0$  die Halbwertsbreite der untersuchten Linie der unverformten Probe und unter  $B$  die der verformten Probe versteht. Die Abb. 30 zeigt den funktionellen Zusammenhang zwischen  $\delta$  und  $\Delta B$ . Eine ähnliche Untersuchung wurde für Aluminium durchgeführt. Zur Vermessung

Besonders interessant ist der Verlauf der Kurve in Abb. 32, die ebenfalls von Aluminium, in der gleichen Biegemaschine verformt, stammt. Es zeigt sich, daß die Halbwertsbreite bei zunehmender Verformung plötzlich zurückgeht, um dann wieder anzusteigen. Bei näherer Untersuchung der Verhältnisse konnte festgestellt werden, daß diese Abnahme der Halbwertsbreite mit einer Unterbrechung der

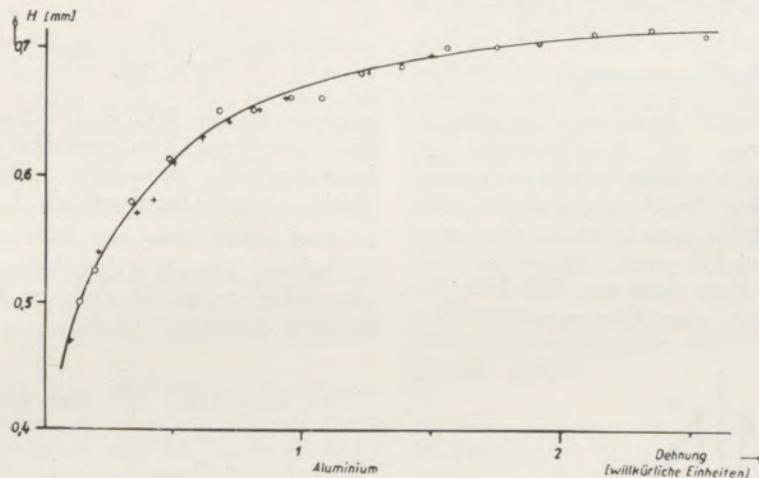


Abb. 31

Halbwertsbreite der  $\left(\begin{smallmatrix} 333 \\ 115 \end{smallmatrix}\right)$  Cu-K  $\alpha$ -Linie in Abhängigkeit von der Durchbiegung für einen Probestab aus Aluminium

gelangte die  $\left(\begin{smallmatrix} 333 \\ 115 \end{smallmatrix}\right)$ -Linie, aufgenommen mit Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung. Die Untersuchung unterschied sich von der oben beschriebenen allerdings dadurch, daß sie an einer Biegeprobe vorgenommen, und daß die Dehnung daher in willkürlichen Einheiten angegeben wurde. Als Ordinate wurde die Halbwertsbreite der letzten Linie aufgetragen. Den entsprechenden Kurvenverlauf zeigt Abb. 31.

Untersuchungen durch mehrere Tage zusammenfällt. Die Unterbrechung war durch die Pfingstfeiertage bedingt und zeigt, daß ein deutlicher Rückgang der Gitterstörungen infolge der Kristallerholung zu beobachten ist. Eine Kristallerholung bei höheren Temperaturen ist bekannt. Bei Aluminium mit seinem relativ niedrigen Schmelzpunkt reicht offenbar schon die Raumtemperatur aus, um im Verlauf von Tagen eine stärkere Kristallerholung hervorzurufen.

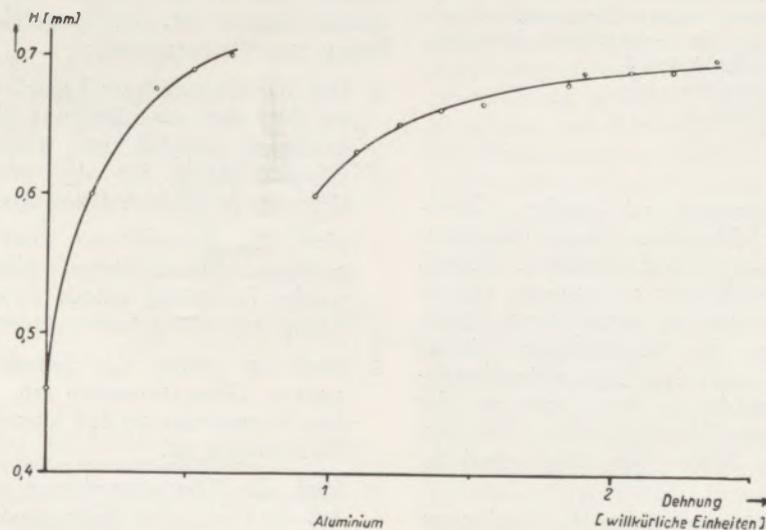


Abb. 32

Wie Abb. 31, jedoch mit einer mehrtägigen Unterbrechung

Man erkennt aus diesen Kurven über den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Grad der Verformung und der Halbwertsbreite von Stahl und Aluminium, daß diese Kurven einem Sättigungswert zustreben und untereinander ähnlich sind. Vor allem ist der Charakter der Kurven identisch mit den sowohl vom Verfasser als auch von F. Lihl schon früher an anderer Stelle veröffentlichten Kurven, die jedoch auf subjektiven Messungen der Linienbreite und nicht auf objektiven Halbwertsbreiten-Bestimmungen beruhen.

### K) Schichtdickenmessung

Das Wesen des vom Verfasser eingeführten Schichtdickenmeßverfahrens ist ohne weiteres aus Abb. 33 ersichtlich. Das Verfahren benützt die Möglichkeit, sowohl mit dem Kegel- als auch mit dem Ringfilmrückstrahlverfahren grundsätzlich alle Interferenzen, deren Glanzwinkel größer als  $45^\circ$  ist, aufzeichnen zu können. Man sieht aus der Abb. 33, daß bei Proben, die mit einer Überzugsschicht ver-

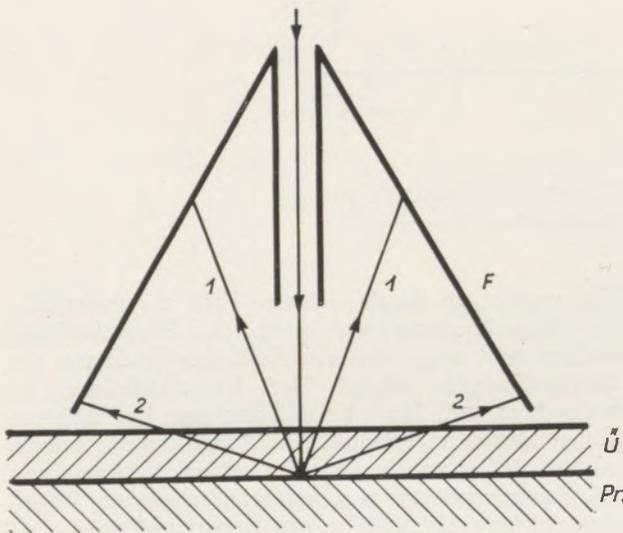


Abb. 33

Wesen der Schichtdickenmessung dünner Überzugstoffe mittels Kegelrückstrahlverfahren aus der verschiedenen Schwächung der Strahlen 1 und 2

F = photographischer Film  
 Ü = Überzugsschicht  
 Pr = Probe

sehen sind, die Interferenzen mit großem Glanzwinkel eine geringere Schichtdicke dieses Überzuges durchstrahlen müssen als die mit kleinerem Winkel, wodurch letztere im Verhältnis zu ersteren stärker geschwächt werden. Ist also das Intensitätsverhältnis zweier Interferenzlinien des Grundkörpers einmal bekannt, und kennt man den Absorptionskoeffizienten der Überzugsschicht, so kann man aus der Abweichung von diesem Verhältnis für denselben Grundkörper auf die Dicke der Überzugsschicht schließen.

Bei praktischer Durchführung dieser Untersuchungen wird man eine um den Primärstrahl als Achse drehbare Kamera verwenden und, falls es sich um eine Kegel-

kamera handelt, die Lochblende möglichst so einstellen, daß die beiden zur Messung verwendeten Interferenzen scharf fokussiert sind. Durch Photometrieren der Interferenzlinien läßt sich das Schwärzungsverhältnis derselben und damit unter Umständen ihr Intensitätsverhältnis ermitteln.

Bezeichnet man die Dicke der Überzugsschicht mit  $D$ , so sind die von den beiden Interferenzstrahlen 1 und 2 durchstrahlten Dicken durch die Beziehung

$$D_1 = \frac{D}{\cos 2 \vartheta_1} \text{ und } D_2 = \frac{D}{\cos 2 \vartheta_2}$$

gegeben, da der Winkel zwischen dem primären und dem gebeugten Röntgenstrahl ( $180 - 2 \vartheta$ ) ist. Betrugen die Intensitäten der beiden gebeugten Strahlen ohne Überzugsschicht  $I_1$  bzw.  $I_2$ , so werden sie nach Aufbringung des Überzugs die Werte  $I_1^+$  bzw.  $I_2^+$  haben. Zwischen den Intensitätswerten mit und ohne Überzugsschicht und der Schichtdicke bestehen folgende Zusammenhänge:

$$I_1^+ = I_1 e^{-\tau D_1} \text{ und } I_2^+ = I_2 e^{-\tau D_2}$$

$$\frac{I_1^+}{I_2^+} = \frac{I_1}{I_2} \cdot e^{\tau(D_2 - D_1)} = \frac{I_1}{I_2} e^{\tau D \frac{\cos 2 \vartheta_1 - \cos 2 \vartheta_2}{\cos 2 \vartheta_1 \cos 2 \vartheta_2}}$$

Da sich die Dicke  $D$  der Überzugsschicht im Exponenten der Formel für das Intensitätsverhältnis befindet, ist letzteres von der Dicke der Überzugsschicht abhängig. Diese Dicke läßt sich explizit wie folgt ausdrücken:

$$D_{(\text{cm})} = \frac{1}{\tau \log e} \cdot \frac{(\log \frac{I_1^+}{I_2^+} - \log \frac{I_1}{I_2}) \cos 2 \vartheta_1 \cos 2 \vartheta_2}{\cos 2 \vartheta_1 - \cos 2 \vartheta_2}$$

$\tau$  bedeutet in dieser Formel den Wert für den totalen Schwächungskoeffizienten der Überzugsschicht, der für die meisten Elemente und Wellenlängen bekannt ist. Die angeführten Überlegungen haben zur Voraussetzung:

1. Daß der Grundkörper kristalline Struktur besitzt, an ihm also eine Beugung der Röntgenstrahlen überhaupt möglich ist, während die Natur der Überzugsschicht für die grundsätzliche Durchführung der Schichtdickenmessung belanglos ist.
2. Muß der Grundkörper zwei Interferenzen mit genügend verschiedenen Glanzwinkeln liefern, welche Forderung jedoch durch Wahl geeigneter Röntgenstrahlung fast stets erfüllbar ist.
3. Muß das Gefüge des Grundkörpers frei von zu starken Gitterstörungen sein, da sonst eine Intensitätsmessung an den letzten Linien kaum mehr durchführbar ist.
4. Muß die Röntgenstrahlung so gewählt werden, daß die Linien der Überzugsschicht mit den beiden betrachteten Linien des Grundkörpers keine Koinzidenzen bilden.

5. Enthält die oben angeführte Formel für die Schichtdicke den wellenlängenabhängigen Faktor  $\tau$ , setzt also voraus, daß nur die verwendete monochromatische Primärstrahlung in die Richtungen 1 und 2 gebeugt wird.

Die Schichtdicke, die bei verschiedenen Überzugstoffen mit diesem Verfahren gemessen werden kann, schwankt zwischen Zehntel- und Tausendstel-Millimetern. Sie ist in erster Linie vom Absorptionsvermögen der Überzugsschicht abhängig, da die Wellenlänge der für Rückstrahlverfahren Verwendung findenden Röntgenstrahlung nur in geringen Grenzen verändert werden kann. Als Beispiel für die Abhängigkeit der zu messenden Schichtdicke von der Zusammensetzung des Überzuges diene, daß für Kupfer-K-Strahlung eine 18mal dickere Aluminiumschicht dieselbe Röntgenstrahlenschwächung hervorruft wie eine Silber-Schicht einfacher Dicke.

Trotz der angeführten Bedenken gegen die Berechnung der Schichtdicke aus dem Intensitätsverhältnis wurde diese versuchsweise an folgendem Beispiel durchgeführt.

Um bei der Überprüfung der oben angeführten Überlegungen möglichst frei von der Fluoreszenzstrahlung des Grundkörpers und der Überzugsschicht zu sein, wurde als Grundkörper Silber, als Überzugsschicht Aluminium gewählt. Wie bereits erwähnt, wird die charakteristische Eigenstrahlung von Aluminium in Luft vollkommen absorbiert, während die verwendete Nickel-K-Strahlung die K-Strahlung von Silber nicht anregt. Außerdem ist der Bereich des (224)-Nickel-K $\alpha$ -Dubletts ( $\vartheta_{\alpha 1} = 83^{\circ} 38'$ ,  $\vartheta_{\alpha 2} = 84^{\circ} 57'$ ) frei von Aluminiuminterferenzen. Die (133) Nickel-K $\alpha$ -Linie von Silber ( $\vartheta_{\alpha 1} = 62^{\circ} 10'$ ,  $\vartheta_{\alpha 2} = 62^{\circ} 25'$ ) ist ebenfalls von der (133)-Nickel-K $\alpha$ -Linie von Aluminium ( $\vartheta_{\alpha 1} = 63^{\circ} 10'$ ,  $\vartheta_{\alpha 2} =$

$63^{\circ} 25'$ ) schon genügend entfernt, um nicht als Linienkoinzidenz störend zu wirken.

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe einer fokussierenden Kegelrückstrahlkamera mit 0,6 mm Lochblendeneinsatz durchgeführt. Als Überzugstoff wurden dünne Aluminiumfolien auf die Silberprobe aufgeklebt. Die Schwärzungsmessung der Linien erfolgte mittels eines Zeiß'schen Spektrallinienphotometers mit subjektiver Ablesung der Ausschläge eines Multiflex-Galvanometers. Photometriert wurde mit einem verhältnismäßig großen Photometerspalt von 1,0 mm. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in untenstehender Tabelle 3 sowohl für eine Silberprobe ohne Aluminiumüberzug, als auch für eine Probe, die mit einer bzw. mit zwei Folien überklebt war, zusammengestellt. Als Wert für den totalen Schwächungskoeffizienten von Aluminium für Nickel-K-Strahlung wurde dem Schrifttum

$$\tau = 161 \text{ cm}^{-1}$$

entnommen und der Schichtdickenbestimmung zugrunde gelegt.

Tabelle 3

| Foliendicke<br>mm | $I_{(224)}$ | $I_{(133)}$ | $\frac{I_{(224)}}{I_{(133)}}$ | D ber.<br>mm |
|-------------------|-------------|-------------|-------------------------------|--------------|
| 0                 | 3,60        | 3,10        | 1,16                          | —            |
| 0,018             | 2,65        | 1,80        | 1,47                          | 0,0197       |
| 0,036             | 2,10        | 1,20        | 1,75                          | 0,0342       |

Die Dickenwerte für die Überzugsschicht sind mittels der oben angegebenen Formeln errechnet und stimmen gut mit den tatsächlichen Dicken der Aluminiumfolien überein.

Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Schichtdickenmessung mittels photometrischer Intensitätsbestimmung ist natürlich, daß sich die Schwärzungen der beiden miteinander zu vergleichenden Interferenzlinien noch im geradlinigen Teil der Gradationskurve der photographischen Schicht für die betreffende Röntgenstrahlung befinden. Hingegen ist das Verfahren, wenn man von der Beeinflussung der Ergebnisse durch die Bremsstrahlung absieht, von Intensitätsschwankungen der primären Röntgenstrahlung unabhängig.

Für praktische Aufgaben der Schichtdickenmessung wird das photographische Verfahren in den meisten Fällen zu zeitraubend sein und wird man sich zweckmäßig der in Abb. 34 schematisch gezeichneten ionometrischen Methode, sei es mit Ionisationskammern, sei es mittels Zählrohrgeräten, bedienen. Arbeitet man mit Ionisationskammern, wird man zweckmäßig die von den beiden zu vergleichenden Interferenzlinien ausgelösten Ionisationsströme gleichzeitig messen, um Fehler, die durch Schwankungen der Primärstrahlintensität entstehen können, auszuschalten. Die Anordnung der Ionisationskammern bzw. Zählrohre bei diesen Messungen geht aus der Abb. 34 hervor.

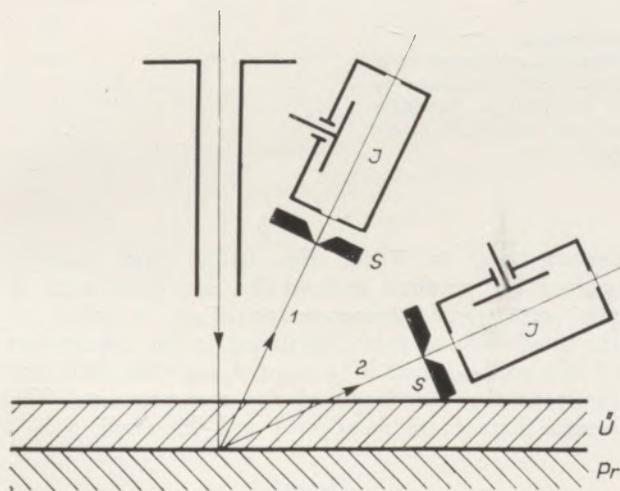
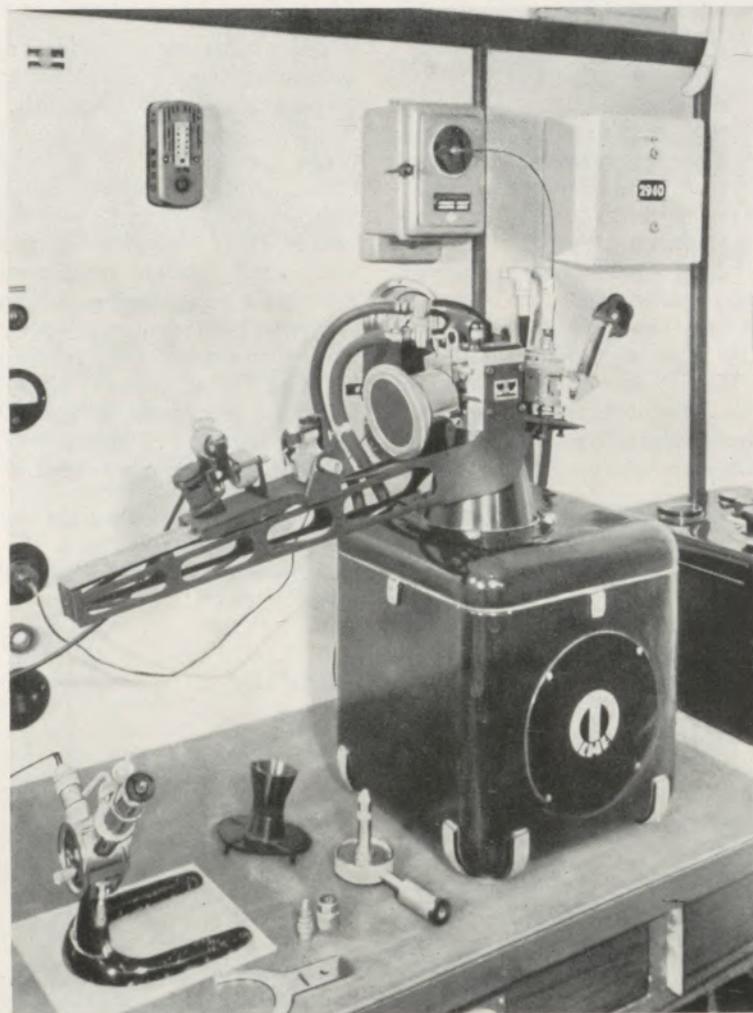


Abb. 34

Schematische Darstellung der Anordnung zur Schichtdickenmessung mittels Ionisationskammern

- 1 und 2 = gebeugte Röntgenstrahlen  
 J = Ionisationskammern  
 Ü = Überzugsschicht  
 Pr = Probe.



Regler-Rückstrahlkamera  
mit dreh- und justierbarem Präparathalter, angebaut an  
C. H. F. Müller-Aggregat im Feinstrukturlaboratorium der  
Österr.-Amerik. Magnesit A. G. Radenthein. Gegenüber  
(rechts) Debye-Scherrer-Kamera, vorn am Tisch diverse  
Justierbehelfe.

### Zusammenfassung

In vorliegender Abhandlung wird gezeigt, wie zahlreich und vielseitig die Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenuntersuchung mittels Rückstrahlverfahren sind und für welche Gebiete das Verfahren vom Verfasser in letzter Zeit mit Erfolg herangezogen wurde. Außerdem wird auf die bei dieser Untersuchungsart auftretenden Fehlermöglichkeiten und Meßgenauigkeitsgrenzen hingewiesen. Die Ursachen dafür werden aufgezeigt und diskutiert.

### Summary

The numerous and varied possibilities of application of the X-ray investigation with the aid of the back reflection method, as well as the fields of

investigation to which the author has recently applied this method successfully, are dealt with in this treatise. Furthermore, attention is called to the possibility of errors occurring in the application of this method, and it is pointed out that there are limits to the exactitude of the measurements. The causes thereof are mentioned and discussed.

### Résumé

L'auteur montre les nombreuses applications de l'examen radiographique par la méthode à „rayons en retour“ ainsi que les domaines où il l'avait employé avec succès.

Il indique également les possibilités d'erreur et les limites de mesure résultant de cette méthode. On en montre et discute les causes.

## Literaturverzeichnis

- F. Regler: Grundzüge der Röntgenphysik, Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien (1937).
- F. Regler: Verformung und Ermüdung metallischer Werkstoffe im Röntgenbild, C. Hanser, München (1939).
- R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, J. Springer, Berlin (1949).
- F. Regler: „Die Abnahme“, Sonderteil d. Anz. f. Maschinenwesen **60** (1938), 73–77, **61** (1939), 5–9, **66** (1944), 5–8.
- F. Regler: Metallwirtschaft **21** (1942), 249–255.
- F. Regler: Metallwirtschaft **21** (1942), 273–279.
- F. Regler: Z. f. Techn. Phys. **24** (1943), 291–296.
- F. Regler: Strahlentherapie **73** (1943), 698–718.
- F. Regler: Z. f. Metallkunde **35** (1943), 202–205.
- A. Kochendörfer: Z. f. Krist. **105** (1943), 10–22.
- F. Regler: Metallwirtschaft **23** (1944), 284–286.
- M. v. Schwarz, F. Regler u. F. Lihl: Metallwirtschaft **23** (1944), 281–284.
- F. Lihl: Metallwirtschaft **23** (1944), 300–301.
- F. Regler: Arch. f. Metallkunde **1** (1946), 11–14.
- F. Lihl: Arch. f. Metallkunde **1** (1946), 25–31.
- F. Regler: Öst. Ing. Archiv **2** (1948), 229–244.
- F. Regler: Elektrotechnik u. Maschinenbau **65** (1948), 109–113 und 148–152.
- F. Regler: Anzeiger d. math. naturw. Klasse d. Öst. Akad. d. Wiss. **87** (1950), 59–62, **87** (1950), 62–67, **87** (1950), 68–76.
- F. Lihl: Acta Phys. Austriaca **3** (1950), 156–183.
- F. Regler: Acta Phys. Austriaca **5** (1951), 80–88.
- Weitere Literaturangaben finden sich in den zitierten Arbeiten.

## Ein neues Auflicht-Phasenmikroskop

Von F. Gabler (Aus dem Entwicklungslaboratorium der Optischen Werke C. Reichert A. G., Wien)

*(Zweck und physikalische Grundlagen des Durchlicht-Phasenkontrastverfahrens; Ausdehnung des Phasenkontrastverfahrens auf die Untersuchung undurchsichtiger mikroskopischer Objekte; Beschreibung eines Auflicht-Phasenmikroskopes.)*

*(Objective and physical bases of the transmitted light phase-contrast method; its application to the microscopic examination of opaque specimens; description of a reflected light phase-contrast microscope.)*

*(Le but et les bases physiques du procédé de phases contraste à lumière transmise; l'application de ce procédé à l'examen microscopique des objets opaques; description d'un microscope à l'aide de lumière réflétiée.)*

Anfangs der dreißiger Jahre gelang dem holländischen Physiker Zernike eine Erfindung, die 1932 in einer Patentschrift als „Einrichtung zur Verdeutlichung optischer Abbildungen“ bezeichnet wurde. Die Methodik, welche dieser Einrichtung zugrunde liegt, wird heute als „Phasenkontrastverfahren“ bezeichnet.

Das Hauptanwendungsgebiet des Phasenkontrastverfahrens liegt derzeit noch in der Mikroskopie durchsichtiger Objekte. Daher sei der Versuch einer Darstellung der physikalischen Grundlagen des Phasenkontrastverfahrens am Beispiel eines solchen Objektes gemacht. Im Anschluß daran soll auf eigene Entwicklungsarbeiten eingegangen werden, welche die Mikroskopie undurchsichtiger Objekte betreffen (1).

In der Durchlicht-Mikroskopie vermag man bekanntlich bei normaler Hellfeldbeleuchtung nur dann Einzelheiten im Objekt zu erkennen, wenn diese das hindurchgehende Licht in unterschiedlicher Weise schwächen; mit anderen Worten: die Einzelheiten müssen unterschiedliche Grautöne aufweisen oder aber unterschiedlich gefärbt sein. Daher kann man die Einzelheiten biologischer Objekte, wie z. B. Zellen mit ihrer Plasmastruktur, den Zellkernen, den Kernkörperchen, den Zellmembranen usw., normalerweise und ohne besondere Hilfsmittel nicht erkennen, weil sie praktisch vollkommen durchsichtig sind und sich nur im Brechungsindex geringfügig voneinander unterscheiden. Dies hat zwar zur Folge, daß die Lichtwellen, welche die optisch verschieden dichten Einzelheiten durchlaufen, in unterschiedlicher Weise verzögert werden; sie haben dann, wie man sagt, gegeneinander gewisse Gangunterschiede.\*) Diese vermag aber weder das Auge, noch die photographische Platte zu erkennen. Erst wenn man selektive Färbemethoden anwendet, und dadurch die betrachteten Einzelheiten verschieden anfärbt, werden sie sichtbar. Dieses Färben, für den Mikroskopiker üblicherweise das Um und Auf seiner Arbeitsmethoden, führt natürlich in dem Augenblick zu Schwierigkeiten, wo lebende Substanz untersucht werden soll. Denn der Färbvorgang schädigt das Leben fast immer, sofern er es nicht überhaupt abtötet.

\* Eine Lichtwelle läuft in einem optischen dichten Medium langsamer als eine Welle, welche ein optisch dünnes Medium durchsetzt und bleibt daher hinter der letzteren um eine gewisse Wegstrecke, eben den Gangunterschied, zurück. Der Gangunterschied wird gewöhnlich in Vielfachen der Wellenlänge des Lichtes gemessen.

Hier greift das Phasenkontrastverfahren ein: Es wandelt, ganz grob gesprochen, die eben erwähnten Gangunterschiede der Lichtwellen in Helligkeitsunterschiede um, wodurch Einzelheiten, die sich nur im Brechungsindex voneinander unterscheiden, heller oder dunkler als ihre Umgebung erscheinen.

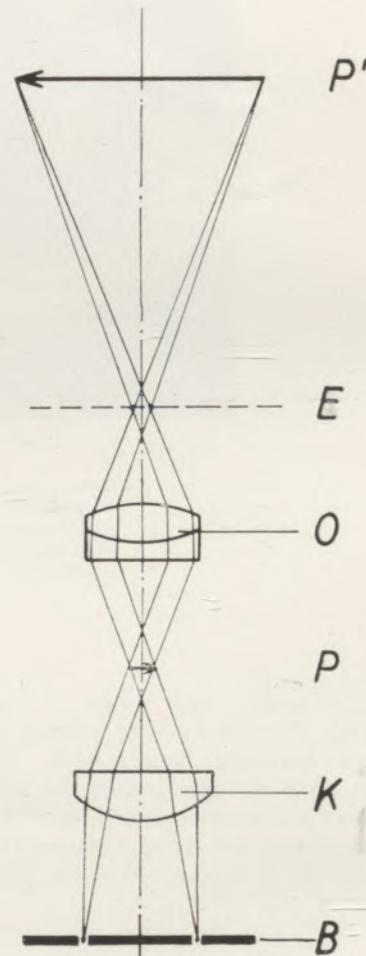


Abb. 1  
Der Strahlengang im Mikroskop

Man wird nun die Frage stellen: Warum heißt die Methode Phasenkontrastverfahren? Das ist folgendermaßen zu verstehen:

Die physikalische Optik kennt neben dem anschaulichen Begriff des Gangunterschiedes den weniger anschaulichen, aber mathematisch verwendbareren Begriff der Phasendifferenz. Beide Begriffe kennzeichnen denselben Tatbestand, nämlich die gegenseitige Lage zweier Lichtwellen, und so könnte man statt „Phasenkontrastverfahren“ auch den allerdings schleppenden Ausdruck „Gangunterschieds-Kontrastverfahren“ benützen. Diese Bezeichnung gäbe die Bestimmung der Methode sehr gut wieder: Gangunterschiede als Helligkeitskontraste sichtbar zu machen.

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden: Wie sieht eine Einrichtung zur Beobachtung nach der Phasenkontrastmethode aus und nach welchen Prinzipien funktioniert sie? (2)

In der Abb. 1 ist der Strahlengang im Mikroskop schematisch dargestellt. K sei das Beleuchtungssystem, der Kondensator; O das Objektiv; P das mikroskopische Präparat. Das Objektiv bildet P in der Bildebene P' vergrößert ab. Dieses vergrößerte Bild kann direkt auf einer photographischen Platte aufgefangen, oder durch ein Okular weiter vergrößert werden. Bei der Phasenkontrasteinrichtung ist außer den genannten Bestandteilen zusätzlich noch eine ringförmige Blendenöffnung B in der Brennfläche des Kondensators vorgesehen. Infolgedessen entsteht durch das optische System, welches aus dem Kondensator und dem Objektiv gebildet wird, in der hinteren Brennfläche E des letzteren ein Bild der ringförmigen Öffnung B. Dieses Bild sieht man, scheinbar hinter dem Objektiv schwebend, wenn man durch den Mikroskoptubus bei herausgezogenem Okular hineinblickt. Solange kein Präparat auf dem Objektisch liegt, ist die Umgebung des hellen ringförmigen Bildchens der Ringöffnung dunkel. So wie aber ein Präparat eingeführt wird, hellt sich dieser dunkle Raum sofort mehr oder weniger auf. Das rührt daher, daß das Objekt infolge seiner engen Struktur einen Teil des Lichtes vom geraden Weg abbeugt. (Das ist eine ganz ähnliche Erscheinung, wie man sie wahrnimmt, wenn man durch feinen, engmaschigen Stoff, z. B. Seide, gegen eine Lichtquelle blickend, nicht nur diese selbst, sondern rund herum noch eine Art Hof sieht.) Der große deutsche Mikroskopiker Abbe hat gezeigt, daß diese Beugungsfigur, die in der hinteren Brennfläche des Objektes entsteht, als Vorstufe des eigentlichen Bildes in P' aufgefaßt werden muß. Alle vom Präparat kommenden Lichtwellen, die in E die Beugungsfigur bilden, laufen nämlich weiter und erzeugen durch sogenannte Interferenz in P' das Bild des Objektes.

Nun kommt der entscheidende Punkt unserer Überlegungen: da Beugungsfigur und Bild einander dergestalt zugeordnet sind, gehört zu jedem Bild eine ganz bestimmte Beugungsfigur und umgekehrt; demnach ist es plausibel, daß man durch willkürliche Veränderung der Beugungsfigur auch das Aussehen des Bildes ändern kann! Dieser Umstand ist selbstverständlich schon längst bekannt und wird in der Dunkelfeldmikroskopie und beim bekannten Schlierenverfahren angewandt.

In besonderer Weise wird aber der Eingriff in die Beugungsfigur beim Phasenkontrastverfahren ausgeführt, wenn man ein durchsichtiges Objekt untersuchen will, dessen Einzelheiten, wie das eingangs schon gesagt wurde, nur Unterschiede im Brechungsindex zeigt: Man erteilt durch einen Kunstgriff (den wir gleich näher erläutern werden) den Lichtwellen, die unabgebeugt die Brennfläche passieren, die also den hellen Ring bilden, gegenüber denjenigen, die abgebeugt werden, die also die Umgebung des Ringes aufhellen, einen gewissen Gangunterschied. Hiedurch läßt sich die Beugungsfigur so verändern, als wäre sie nicht von einem Objekt verursacht, welches bloß Brechungsindexunterschiede zeigt, sondern vielmehr von einem solchen verursacht, welches in der Durchsicht an Stelle der Brechungsindexunterschiede Helligkeitsunterschiede zeigt! Die Folge davon ist, daß auch im Bild Helligkeitskontraste sichtbar werden, so als wären die Unterschiede des Brechungsindex in eine Skala von Grautönen übersetzt.

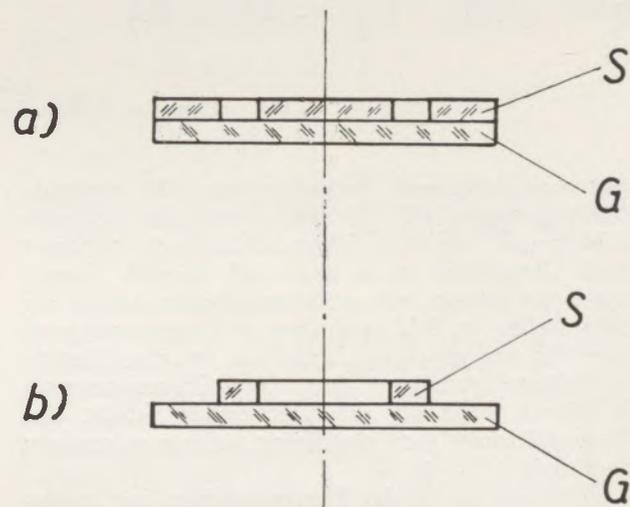


Abb. 2  
Der Aufbau der Phasenplatten

In der Praxis geschieht die erwähnte Erteilung des Gangunterschiedes so, daß man in E eine sogenannte „Phasenplatte“ oder einen „Phasenring“ einführt. Das ist z. B. ein planparalleles Trägerglasplättchen G, welches eine ringförmig ausgesparte, hauchdünne Schicht S eines mehr oder weniger durchsichtigen Stoffes trägt (Bild 2a; die Schicht ist übertrieben dick gezeichnet). Die Dimension der Aussparung ist so, daß sie mit dem in E entstehenden Bild von B genau koinzidiert, d. h. daß nur das unabgebeugte Licht unbeeinflusst, das abgebeugte Licht aber durch den Belag verzögert wird. Um die Koinzidenz zu erreichen, wird die ringförmige Öffnung B unter dem Kondensator justierbar angeordnet. Zur Kontrolle der Justierung führt man an Stelle des Okulars ein kleines Hilfsmikroskop in den Tubus ein. Durch den geschilderten Eingriff in die Beugungsfigur wird erreicht, daß Objektstellen mit höherem Brechungsindex dunkler im Bild erscheinen als Stellen mit geringerem Brechungsindex; in diesem Falle spricht

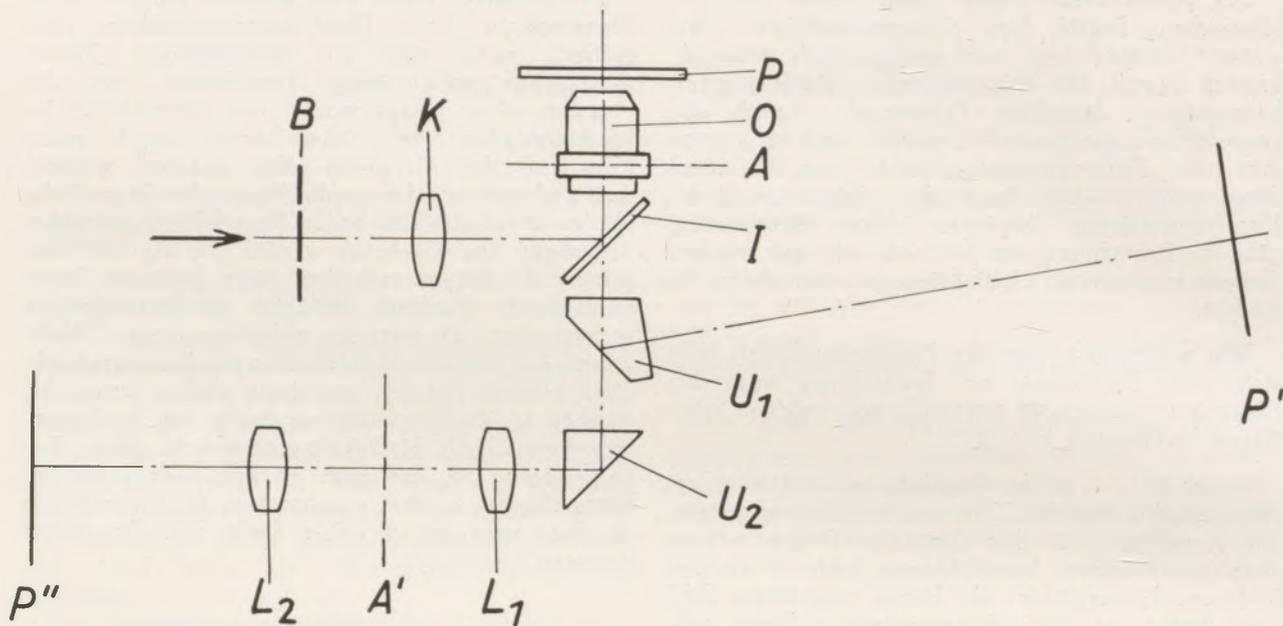


Abb. 3  
Der Aufbau des Auflicht-Phasenmikroskopes (schematisch)

man von positivem Phasenkontrast. Die optimale Wirkung ergibt sich übrigens, wenn das gebeugte Licht gerade um eine Viertelwellenlänge verzögert wird. Umgekehrt ist es aber auch möglich, Einzelheiten im Objekt mit größerem Brechungsindex als helle Stellen im Bild erscheinen zu lassen; man muß dann das unabgebeugte Lichtbündel um eine Viertelwellenlänge verzögern (negativer Phasenkontrast). In diesem Falle ist die verzögernde Schicht des Phasenplättchens nicht ringförmig ausgespart, sondern ringförmig (Bild 2b).

Üblicherweise ist das Phasenplättchen fest in das Objektiv eingebaut, häufig ist die Schicht, welche den Gangunterschied erzeugt, sogar direkt auf der Oberfläche einer der Hinterlinsen aufgebracht. So entstehen neuartige, speziell für das Phasenkontrastverfahren geeignete Objektivtypen, die sogenannten Phasenobjektive. Sie können übrigens ohne nennenswerte Beeinträchtigung ihrer Leistung auch für normale Hellfeldmikroskopie verwendet werden.

Das Schwergewicht der Anwendung des Phasenkontrastverfahrens für die Untersuchung durchsichtiger Objekte liegt bisher zweifellos auf biologischem Gebiet. Allerdings scheinen in den letzten Jahren die industriellen Anwendungsmöglichkeiten der Methode mehr und mehr an Bedeutung zu gewinnen: Die Textilindustrie untersucht natürliche und künstliche Fasern; Brauereien studieren das Verhalten der Hefe; Waschmittelfabriken untersuchen den Waschvorgang usw. usw.

Die Bedürfnisse hochbedeutsamer Zweige der Industrie in aller Welt, nämlich der eisen-, metall- und rohstoffherstellenden und -verarbeitenden Industrie, liegen aber in anderer Richtung; sie erfordern Methoden zur mikroskopischen Untersuchung von undurchsichtigen Objekten.

Es lag deshalb nahe, das Phasenkontrastverfahren, wie es eben geschildert wurde, in die Auflicht-Mikroskopie zu übertragen. Während durchsichtige Präparate durch unterschiedlichen Brechungsindex ihrer Details Gangunterschiede erzeugen, die durch das Phasenkontrastverfahren als Helligkeitsdifferenzen sichtbar gemacht werden, ruft ein undurchsichtiges, im Auflicht betrachtetes Präparat ähnliche Gangunterschiede hervor, jedoch infolge der Niveauunterschiede innerhalb seiner nur makroskopisch ebenen Oberfläche. So zeigen z. B. Metallschliffe auch in ungeätztem Zustand gewisse Unebenheiten, die infolge der unterschiedlichen Härte der Gefügebestandteile beim Schleifen und Polieren entstehen. Diese Unebenheiten sind aber so klein, daß sie bei normalen Beleuchtungsverhältnissen meist nicht in Erscheinung treten. Es ist zu erwarten, daß sie und mit ihnen neue oder nur schwer erkennbare Einzelheiten im Auflicht-Phasenkontrast als Helligkeitsunterschiede sichtbar werden. Allerdings sei bemerkt, daß die Gangunterschiede, welche den Phasenkontrast hervorrufen, nicht allein durch Niveauunterschiede verursacht werden können. Vielleicht spielen hier auch unvermeidliche und unter Umständen charakteristische Oberflächenschichten eine Rolle.

Die in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern versuchte Übertragung der Phasenkontrastmikroskopie (3) auf die Untersuchung undurchsichtiger Objekte bringt indessen erhebliche Schwierigkeiten mit sich. Sie sind rein technischer Natur und es würde zu weit führen, sie hier zu diskutieren. Tatsache ist, daß die Analogie zum Durchlichtverfahren, nämlich die Schaffung von Auflicht-Phasenobjektiven mit eingebauten Phasenringen, kaum zu einem für die Praxis verwertbaren Erfolg führt!

Dies war der Anlaß, um in den Optischen Werken C. Reichert eine neuartige Auflicht-Phasenkontrast-Einrichtung zu entwickeln, die mit einer sogenannten Zwischenabbildung arbeitet. Sie entsteht aus einem Metallmikroskop durch Hinzufügen einiger neuer Elemente, wie es in der Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Das Präparat P empfängt das Licht über das Objektiv O, den Illuminator I und eine Beleuchtungseinrichtung, welche summarisch durch die Linse K gekennzeichnet ist. Die Abbildung von P erfolgt durch das Objektiv O und, solange es sich nur um normale Hell- oder Dunkelfeldbeleuchtung handelt, über das Umlenkprisma  $U_1$  in die Bildebene  $P'$ .

Für die Phasenkontrastbeobachtung wird  $U_1$  ausgerückt, so daß die Abbildung des Objektes über ein zweites Umlenkprisma  $U_2$  und eine Zwischenoptik  $L_1L_2$  nach  $P''$  erfolgt. Die Abbildung der ringförmigen Blendenöffnung B (entsprechend der Blende B in der Durchlichtanordnung der Abb. 1) wird in mehreren zueinander konjugierten Flächen vorgenommen. Das erste Bild wird von der Beleuchtungseinrichtung in der hinteren Brennpflache A des Objektivs entworfen; das zweite entsteht am gleichen Ort, auf dem Weg: Objektiv—Objektoberfläche—Objektiv; das dritte schließlich über einen Teil der Zwischenoptik in  $A'$ . An dieser Stelle wird eine Phasenplatte passender Größe in den Strahlengang eingeführt und hinsichtlich ihrer Justierung, wie beim Durchlichtverfahren beschrieben, mittels eines Hilfsmikroskopes kontrolliert. Eine Phasenplatte für positiven Phasenkontrast ergibt, wie man leicht überlegt, dunkle Details, wenn diese tiefer, und helle Details, wenn diese höher liegen als ihre Umgebung. Bei einer Phasenplatte für negativen Phasenkontrast ist es gerade umgekehrt.

Abb. 4 zeigt die Auflicht-Phasenkontrast-Einrichtung in Verbindung mit einem Reichert'schen

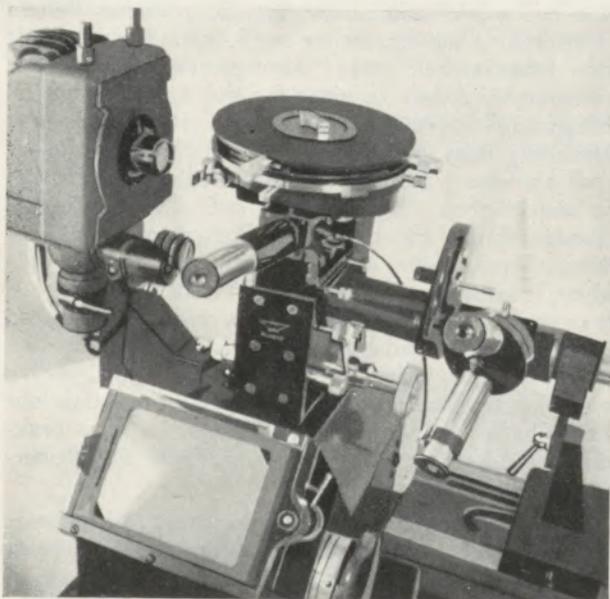


Abb. 4  
Auflicht-Phasenmikroskop (Werkphoto Optische Werke C. Reichert Aktiengesellschaft, Wien)

Universal-Kamera-Mikroskop Me F. An der rechten Seite des Mikroskopkörpers erkennt man den „Phasenansatz“, der von einem auf optischer Bank aufgesetzten Reiter unterstützt wird. Er enthält

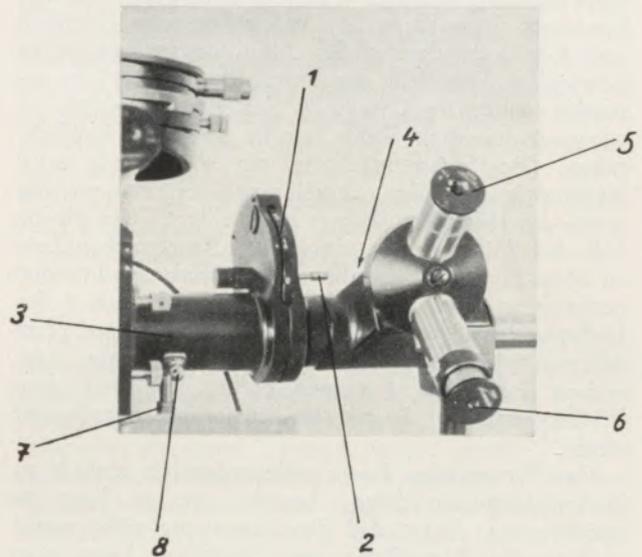


Abb. 5  
Detailansicht des Auflicht-Phasenmikroskopes (Werkphoto Optische Werke C. Reichert Aktiengesellschaft, Wien)

die Zwischenoptik und trägt einen zweiten Beobachtungsstutzen mit einer Wechsellvorrichtung, die einen raschen Übergang von Okular- auf Hilfsmikroskopbeobachtung erlaubt. Links vom Okular ist die als Revolverscheibe ausgebildete Fassung für die Phasenplatten erkennbar. Für die Phasenkontrast-Photographie läßt sich an dem horizontalen Tubus eine Kamera ansetzen. Als Lichtquelle dient bei der in Abb. 4 gezeigten Ausführung eine Quecksilberhöchst-drucklampe, die durch einfache Höhenverstellung rasch gegen eine übliche Niedervoltlampe austauschbar ist. An dem der Lichtquelle gegenüberliegenden Beleuchtungsansatz des Mikroskopes erkennt man einen Schieber, mit dem wahlweise eine ringförmige Blendenöffnung (B in Abb. 3) oder eine Leeröffnung in den Strahlengang eingerückt wird.

Abb. 5 zeigt den Phasenansatz im Detail. 1 ist die Revolverscheibe, die normalerweise zwei Phasenplatten, und zwar eine für positiven und eine für negativen Kontrast, enthält; außerdem ist eine Anzahl von Leeröffnungen vorgesehen, um das nachträgliche Einsetzen weiterer Phasen- oder Absorptionsplatten, sowie irgendwelcher Blenden (z. B. für Dunkelfeld- oder schiefe Beleuchtung) zu ermöglichen, falls dies für Sonderzwecke erwünscht sein sollte. Während die Stellung der ringförmigen Blendenöffnung im Beleuchtungsstrahlengang durch fixe Anschläge gegeben ist, läßt sich die Revolverscheibe samt der jeweils verwendeten Phasenplatte mit Hilfe des Knüppels 2 justieren und so mit dem Bild der Ringöffnung zur Deckung bringen.

Die im Innern des Tubus 3 untergebrachte Zwischenoptik muß, welches Objektiv auch eingeschaltet sei, das Bild der Ringöffnung genau in der Ebene der Phasenplatte entwerfen; sie ist deshalb mit Hilfe des Knopfes 4 in axialer Richtung verschiebbar. Trotz dieser Verschiebung war es durch entsprechende Ausbildung der Zwischenoptik möglich, konstante Tubuslänge des Mikroskopes zu erreichen und jede Veränderung des Abbildungsmaßstabes zu vermeiden. Das Bild des untersuchten Objektes erscheint daher im Okular 5 des Phasenansatzes in genau der gleichen Größe wie im normalen Einblicktubus. Die Scharfeinstellung der Ringblende wird gleichzeitig mit der Zentrierung der Phasenplatte durch das Hilfsmikroskop 6 kontrolliert. Um die im Fuß des Mikroskopes eingebaute Kamera benützen zu können, wenn keine Phasenkontrastbeobachtungen beabsichtigt sind, läßt sich mittels des Hebels 7 das Umlenkprisma, welches den Strahlengang aus dem Mikroskopkörper in den Phasenansatz lenkt, ausrücken. Anschläge 8 sorgen dafür, daß, nach dem Wiedereinrücken die richtige Justierung reproduziert wird.

Das Wesentliche dieser außerordentlich einfach zu bedienenden Einrichtung besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, daß der Phasenring nicht materiell in der Brennfläche des Objektivs liegt; man erzeugt vielmehr ein Zwischenbild dieser Brennfläche und führt dort den Phasenring ein.

Dies bedeutet u. a. folgende Vorteile:

1. Im Gegensatz zur üblichen Durchlicht-Phasenkontrast-Einrichtung werden keine Sonderobjektive benötigt. Die Beobachtung erfolgt vielmehr mit normalen Auflicht- oder Epilum-Objektiven. Eine einzige Phasenplatte reicht für alle gangbaren Objektive aus.
2. Für das praktische Arbeiten ist der bequeme Übergang von Phasenkontrast auf normale Hellfeldbeleuchtung von großer Bedeutung (Vergleichszwecke). Er erfolgt einfach durch Drehen der Revolverscheibe (d. h. Ausrücken der Phasenplatte) und, falls dies notwendig sein sollte, Wegschieben der Ringöffnung aus dem Strahlengang. Im Gegensatz zu Einrichtungen, die mit Phasenobjektiven arbeiten, wo naturgemäß der Phasenring auch nach Wegnehmen der Ringöffnung eingeschaltet bleibt, kann hier die Objektivöffnung völlig freigemacht werden.
3. Die Phasenplatte für positiven Phasenkontrast läßt sich durch einen Handgriff (Weiterdrehen der Revolverscheibe) gegen eine Platte für negativen Phasenkontrast ersetzen. Es wird Sache der Praktiker sein zu entscheiden, in welchen Fällen die eine vor der anderen den Vorzug verdient.
4. Die Einrichtung, welche Auflicht-Phasenkontrast ermöglicht, ist gleichzeitig auch für Phasenkontrastarbeiten im Durchlicht verwendbar, ebenfalls ohne besondere Phasenkontrast-Objektive. Das für diesen Zweck ausgestattete Gerät zeigt die Abb. 6.

Wie schon bemerkt, erscheinen im positiven Phasenkontrast erhabene Stellen, im negativen

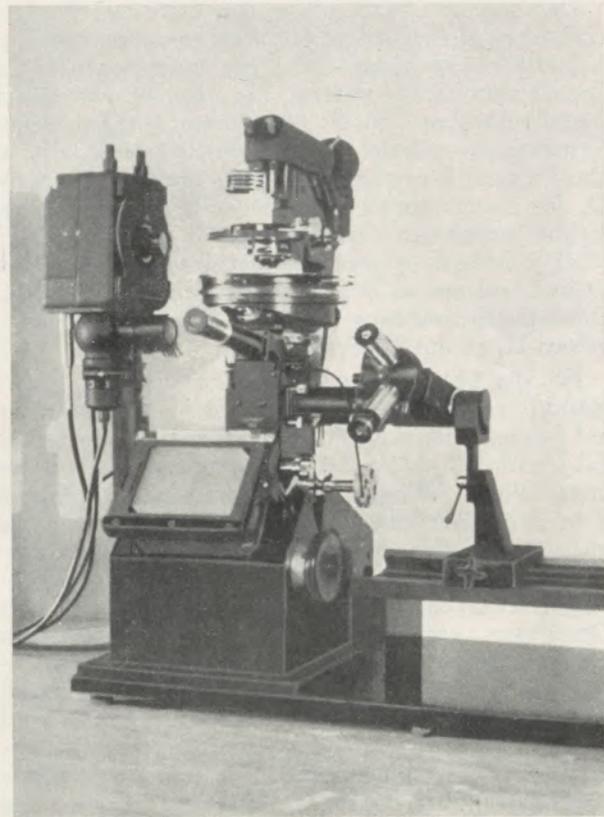


Abb. 6  
Phasenmikroskop für Auf- und Durchlichtbeobachtung  
(Werkphoto Optische Werke C. Reichert Aktienges., Wien)

Phasenkontrast vertiefte Stellen des Objektivreliefs hell. Dies gilt aber nur, solange es sich um sehr flache Reliefs handelt, deren Tiefe nicht mehr als etwa eine halbe Wellenlänge beträgt. Bei tieferen Reliefs kann eine völlige Inversion der Kontraste und damit eine Schwierigkeit der Deutung eintreten. Dieser Umstand führt uns zu einer für die Auflicht-Phasenkontrastmikroskopie wesentlichen Forderung: der Forderung nach gut ebenen Schlifflinien! Diese sind aber noch aus einem zweiten Grund unbedingt notwendig. Es wurde oben schon gezeigt, daß die ringförmige Blendenöffnung genau auf den Phasenring abgebildet werden muß, wobei die Oberfläche des mikroskopischen Präparates abbildender Bestandteil ist, der als eben vorausgesetzt wird. Ist das nicht der Fall, so erscheint das Blendenbild mehr oder weniger verwaschen, diffus oder mehrfach und es gibt, wegen mangelhafter Deckung mit dem Phasenring, auch nur mangelhafte Phasenkontrastwirkung. In der praktischen Mikroskopie ist daher für gute Schlifflinien zu sorgen.

Was die Grenzen der Phasenkontrast-Mikroskopie anlangt, läßt sich leicht überlegen, daß Niveaudifferenzen in der Größenordnung von 10–50 Å (etwa  $1/100\lambda$ ) noch deutlich sichtbare Intensitätsunterschiede liefern, während normale Interferometer-Methoden (die bekannten Tolansky'schen Verfahren ausgenommen) kaum kleinere Werte als 200–300 Å

erkennen lassen (etwa  $1/20\lambda$ .) Das Auflösungsvermögen des Phasenkontrast-Mikroskopes ist allerdings nicht größer als jenes des normalen Mikroskopes: die bessere Erkennbarkeit der Details ist nur auf die Steigerung der Kontraste zurückzuführen.

Auf die Bedeutung des Vergleiches zwischen normaler Auflichtbeleuchtung und Phasenkontrast, sei er positiv oder negativ, wurde bereits hingewiesen. Gerade für die richtige Beurteilung gewisser Einzelheiten und um sich ein möglichst vollständiges Bild der darzustellenden Oberfläche zu machen, ist der Vergleich, zu dem unter Umständen auch noch Dunkelfeldbeleuchtungen heranzuziehen sind, von allergrößter Bedeutung.

Dadurch, daß manche Objekteinheiten im Auflicht-Phasenkontrast ein gänzlich ungewohntes Aussehen zeigen, ist eine gewisse Gewöhnung an die beobachteten Effekte erforderlich, nicht zuletzt, um Fehldeutungen zu vermeiden. Diese Notwendigkeit ist übrigens auch für die Durchlicht-Phasenkontrast-Mikroskopie gegeben. Trotzdem kann kein Zweifel darüber bestehen, daß in Hinkunft das Auflicht-Phasenkontrastverfahren nicht nur in der Metallkunde, sondern auch z. B. in der Petrographie und Erzmikroskopie ein wertvolles Hilfsmittel darstellen wird.

#### Zusammenfassung

Die physikalischen Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten des Zernike'schen Phasenkontrastverfahrens werden in seiner Anwendung auf das Durchlichtmikroskop den Überlegungen von Köhler und Loos folgend erklärt. Sodann wird die Ausdehnung des Phasenkontrastverfahrens auf die mikroskopische Beobachtung undurchsichtiger Objekte besprochen. Diese Auflichtphasenkontrastmikroskopie erlaubt, Gefügebestandteile, Korngrenzen, Einschlüsse, Zwillingsbildungen u. dgl. auch an ungeätzten Schliffproben entweder überhaupt erst nachzuweisen oder doch viel deutlicher zu sehen als mit den üblichen Methoden der Hell- oder Dunkelfeldbeleuchtung. Schließlich wird ein modernes Auflichtphasenmikroskop beschrieben.

#### Summary

The physical bases of the Zernike phase-contrast method and the possibilities of its application to the examination with the transmitted light microscope along the lines of the conceptions of Köhler and Loos are explained. Subsequently the application of the phase-contrast method to the microscopic examination of opaque specimens is discussed. Only the application of the phase-contrast method to examinations with the reflected light microscope made it at all possible to detect also in not etched polished sections structural components, grain boundaries, twin formations etc. or to see them more clearly than with the conventional bright-field and dark-field illuminations. In conclusion a modern microscope with reflected light is described.

#### Résumé

Les bases physiques du procédé Zernik à phases contrastes sont définies et les applications possibles quant à l'examen à l'aide d'un microscope à lumière transmise suivant les conceptions de MM Köhler et Loos sont discutées. L'auteur discute ensuite l'emploi du procédé de phases contrastes appliqué à l'examen microscopique des objets opaques. L'application du procédé à phases contrastes utilisé à l'examen microscopique par lumière réfléchie permet d'identifier et de discerner les sections polies et non attaquées à l'acide des constituants d'une combinaison, les limites d'un grain, des formations jumelles etc. ou de les rendre plus distincts et précis. — On décrit finalement un microscope moderne à lumière transmise et réfléchie.

#### Literaturverzeichnis

- (1) F. Gabler und R. Mitsche, Arch. Eisenh. Wesen 23, 1952; 145.  
F. Gabler, Mikroskopie, 7, 1952; 43.
- (2) F. Zernike, Physica 8, 1942; 686 und 974.  
A. Köhler und W. Loos, Naturwiss. 29, 1941; 49.  
A. H. Bennett, H. Jupnik, H. Osterberg und E. W. Richards, Phase Microscopy, New York 1951.
- (3) J. R. Benford und R. L. Seidenberg, Jl. Opt. Soc. Am. 40, 1950; 314.  
F. W. Cuckow, Jl. Iron and Steel Inst. 1949; 1.  
H. Jupnik, H. Osterberg und G. E. Pride, Jl. Opt. Soc. Am. 38, 1948; 338.  
D. McLean, Metal Treatment 18, 1951; 51.  
E. W. Taylor, Jl. Roy. Micr. Soc. 69, 1949; 49.

# Die Anwendung der Phasenkontrastmikroskopie im Berg- und Hüttenwesen

Von R. Mitsche, Leoben

*(Durch die Weiterentwicklung des von F. Zernike geschaffenen Phasenkontrastverfahrens auf die Mikroskopie im reflektierten Licht und die Schaffung einer einfach zu handhabenden Phasenkontrasteinrichtung ist es jetzt möglich, dieses neue Verfahren laufend neben und in Verbindung mit den bisherigen Auflichtmethoden anzuwenden. Das Phasenkontrastverfahren ergibt in vielen Fällen neue Erkenntnisse und fast immer eine wesentliche Erhöhung der Bildkontraste. Es kann daher in der Forschung und in der laufenden Betriebskontrolle häufig mit Vorteil angewendet werden.)*

*(The Zernike phase-contrast method and its further development leading to its adaption to the microscopy with reflected light, and the development of an easily manipulated attachment makes it now possible to employ this method in combination with the conventional microscopic methods with reflected light. The phase-contrast method is frequently a source of new knowledge, and results mostly in greater contrasts in brightness between the individual particles, even if they are of the same substance. This method can, therefore, be used to good advantage in connection with research work and production control.)*

*(La mise au point du procédé à phases contrastes par M. F. Zernike sur la microscopie à reflexion et le développement d'un dispositif à phases contrastes permettent d'utiliser ce nouveau procédé en même temps et en combinaison avec la méthode à reflexion habituelle. Le nouveau procédé permet souvent d'obtenir de nouvelles connaissances et presque toujours des contrastes élevés. Il peut être utilisé avantageusement aux études et pour le contrôle courant de fabrication.)*

Die erst in den letzten Jahren geschaffene Möglichkeit der Anwendung des Phasenkontrastverfahrens (1) in der Auflicht-Mikroskopie (2), worüber in der vorstehenden Arbeit von F. Gabler (3) berichtet wird, hat im Berg- und Hüttenwesen für dieses Verfahren ein weites Arbeitsgebiet erschlossen.

Mit ganz wenigen Ausnahmen bestehen alle Stoffe, mit denen der Bergmann, Geologe, Mineraloge, Petrograph und ebenso der Hüttenmann, Metallograph, Keramiker usw. zu tun hat, aus Gemengen von Einzelindividuen gleicher oder verschiedener Art. Bei der Herstellung von Anschliffen ergibt sich selbst bei Gemengen von Körnern gleicher Art schon durch den verschiedenen Schleif- und Polierwiderstand in den verschiedenen Kristallrichtungen, der im allgemeinen nie völlig parallel liegenden Körner, ein gewisses Mikrorelief, dessen Bildung auch bei sorgfältigster Schliffherstellung nie ganz vermieden werden kann.

Auch bei der Herstellung von Anschliffen durch Elektropolieren, ein Verfahren, das in der Metallographie immer stärker in Anwendung kommt, wird wegen der verschiedenen Löslichkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen die Bildung eines Mikroreliefs a priori nicht ausschließen können. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Für Heterogenstoffe, die aus Einzelindividuen verschiedener Art aufgebaut sind, gelten diese Überlegungen in verstärktem Maße, so daß das Phasenkontrastverfahren eigentlich für alle Gebiete der Auflicht-Mikroskopie als brauchbares Hilfsmittel anzusehen war.

Als besonders wertvoll erweist sich die Möglichkeit, den nur polierten, aber nicht geätzten Schliff, mit Aussicht auf Erkennen solcher Details untersuchen zu können, die vielleicht schon bei der ersten schwachen Ätzung verloren gehen und dann auch bei wiederholtem Neupolieren und Ätzen nicht mehr sichtbar werden. Ganz allgemein legt das Phasen-

kontrastverfahren mehr Aufmerksamkeit auf die vielfach zu wenig ausgenützte Untersuchung des nur polierten und nicht geätzten Schliffes.

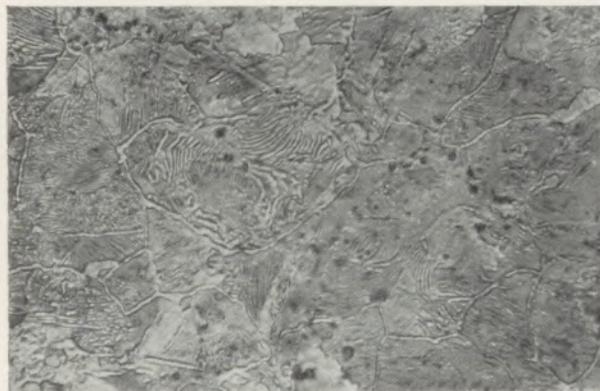


Abb. 1



Abb. 2

Nachdem die apparative Ausgestaltung des modernen Phasenkontrast-Mikroskopes für Auflicht, wie

sie etwa von F. Gabler (2) und (3) beim Reichert'schen Auflichtmikroskop beschrieben ist, ein ganz einfaches Arbeiten auch für den weniger Geübten ermöglicht, was für die allgemeine Anwendung unbedingte Voraussetzung ist, wurden zunächst die Anwendungsmöglichkeiten der Phasenkontrast-Mikroskopie in der Metallographie untersucht.

### Metallographie

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden kürzlich bekanntgegeben (4); die wesentlichen Erkenntnisse lassen sich etwa folgend zusammenfassen:

Das Phasenkontrastverfahren ist sowohl bei der Untersuchung von ungeätzten wie von geätzten Schlifflinien vorteilhaft anwendbar. Besonders zweckmäßig ist vielfach eine abwechselnde Betrachtung im normalen Hellfeld und im Phasenkontrast. Bei ungeätzten Schlifflinien ergeben sich in den meisten Fällen starke Kontrastwirkungen, welche sich in der betrieblichen Reihenuntersuchung als wesentliche Arbeitserleichterung auswirken. Vielfach wird dadurch eine Ätzung unnötig. In Einzelfällen wurden drei und mehr Gefügebestandteile ohne Ätzung sichtbar. (In diesen Fällen muß grundsätzlich mit der Mitwirkung des stoffeigenen Phasensprunges gerechnet werden.)

Bei geätzten Schlifflinien bringt das Phasenkontrastverfahren teilweise keine besonderen Vorteile, obwohl die abwechselnde Betrachtung im üblichen



Abb. 5



Abb. 6

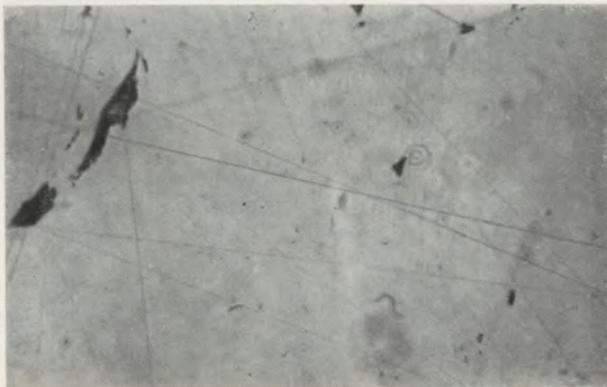


Abb. 3



Abb. 7

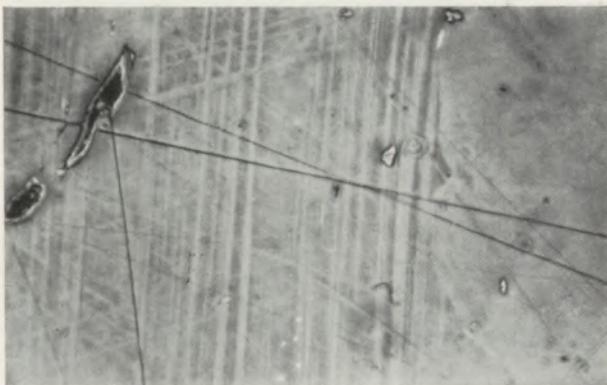


Abb. 4

Hellfeld und im Phasenkontrast auch dann noch zusätzliche Anhaltspunkte liefern kann. In sehr vielen Fällen ergibt aber das Phasenkontrastverfahren auch bei geätzten Schlifflinien eine außerordentliche Kontrasterhöhung, was aus den Abb. 1 und 2 klar zu erkennen ist. Abb. 1 stellt in 500facher Vergrößerung einen mit Salpetersäure geätzten Schliff eines über-eutektoiden unlegierten Werkzeugstahles in normaler

Hellfeldbeleuchtung dar. Abb. 2 zeigt die gleiche Stelle in gleicher Vergrößerung in positivem Phasenkontrast. Die Überlegenheit der Abb. 2, die sich insbesondere auch bei laufenden betrieblichen Untersuchungen günstiger auswirkt, ist so groß, daß jeder Kommentar überflüssig erscheint.

Der bei allen untersuchten Anschliffen metallischer Werkstoffe, sei es stärker oder schwächer, aufgetretene Phasenkontrasteffekt ließ auch bei anderen Objekten im Anschliff entsprechende Wirkungen erwarten, was, wie im folgenden gezeigt wird, auch tatsächlich zutrifft.

#### Erzmikroskopie

Abb. 3 zeigt in 500facher Vergrößerung das Anschliffbild eines Kupferkieses aus einem Fahlerz von Leogang ungeätzt in normalem Hellfeld. Im Schliff wurden absichtlich einige Schleifkratzer belassen, um diese klar zu kennzeichnen und um Verwechslungen mit echten Phasenkontrasteffekten zu vermeiden.

Abb. 4 gibt die gleiche Stelle in positivem Phasenkontrast wieder. Man erkennt starke Zwillingslamellenbildung, die von den Schleifrissen völlig eindeutig zu unterscheiden ist. Die Schleifkratzer, welche ja Vertiefungen darstellen, ergeben sich, da die Aufnahme im positiven Phasenkontrast erfolgte, als dunkle Linie. Die Verbesserung der Kontrast-

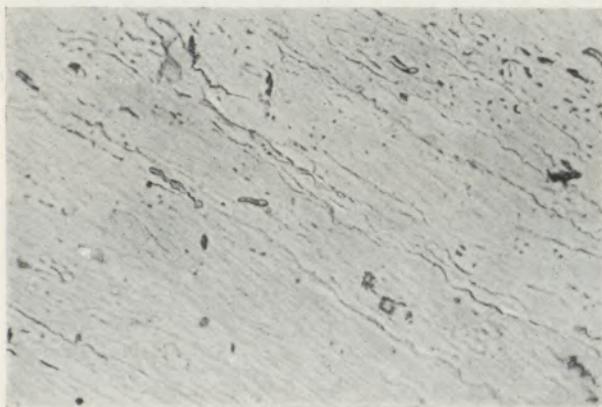


Abb. 8

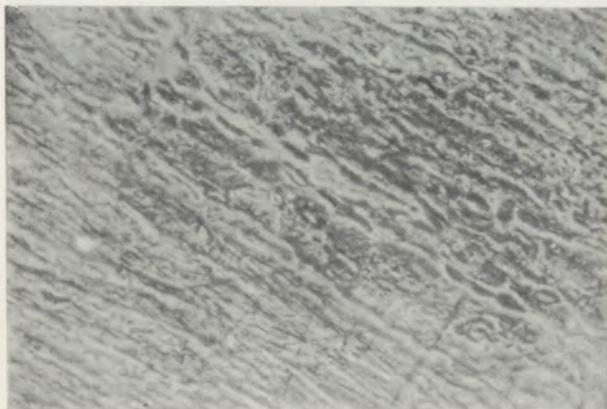


Abb. 9

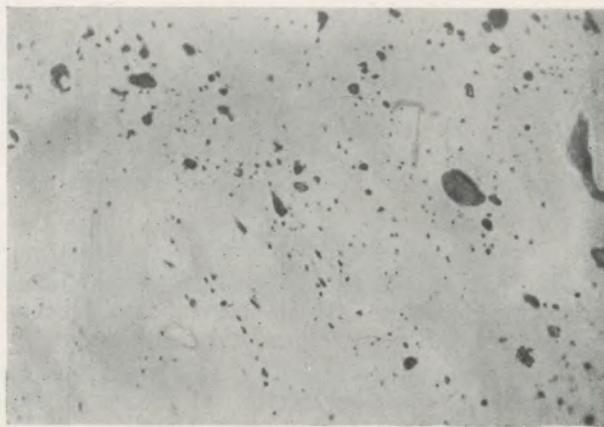


Abb. 10

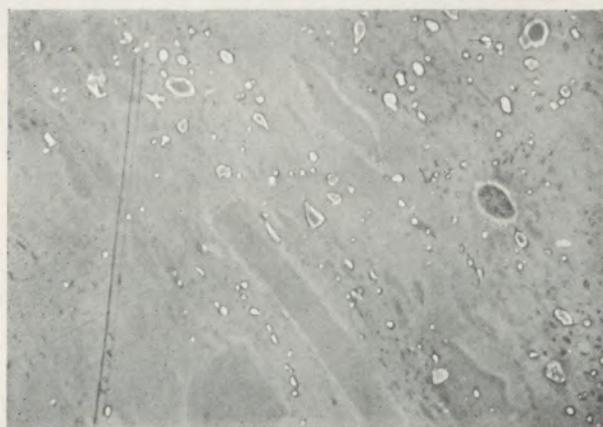


Abb. 11

wirkung gegenüber Abb. 3 ist offenkundig, ihre Auswertung im einzelnen ist Sache der Fachmineralogen.

Ein weiteres Beispiel, ebenfalls ein Kupferkies aus Leogang, ist in den Abb. 5—7 dargestellt. Alle Aufnahmen stammen von ungeätzten Schliffen und sind 500fach vergrößert.

Abb. 5, normales Hellfeldbild, läßt im hellen Kupferkies das feinere Gefüge nur ganz schwach erkennen, hingegen zeigt das positive Phasenkontrastbild Abb. 6 und ebenso das negative Phasenkontrastbild 7, neben starker Zwillingslamellierung zahlreiche weitere Details, für deren Deutung und Auswertung das oben Gesagte gilt. Bemerkenswert ist hier, daß der ziemlich starke Schleifkratzer aus Abb. 5, der in positivem Phasenkontrast als Vertiefung dunkel erscheinen müßte, diese Erscheinung nur zum Teil tatsächlich ausweist, während andere Teile hell erscheinen. Beim negativen Phasenkontrastbild ist der erwartete verkehrte Effekt auch nur teilweise vorhanden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die schon von D. McLean (5) festgestellte Tatsache der Umkehr des Phasenkontrasteffektes bei größeren Reliefhöhenunterschieden, d. h. der Riß hat wechselnde und zum Teil ziemlich große Tiefe.

### Kohlenmikroskopie

Abb. 8 und 9 stellen in 500facher Vergrößerung Anschliffbilder von Grünbacher Steinkohle dar, und zwar Abb. 8 normales Hellfeld, Abb. 9 positives Phasenkontrastbild. Dieses letztere gibt einen wesentlich größeren Kontrast, der besonders für Übersichtsbeobachtungen wertvoll sein kann. An bestimmten Stellen können auch gewisse Einzelheiten deutlicher erkannt werden. Im vorliegenden Fall wird besonders abwechselnde Beobachtung im normalen Hellfeld und im Phasenkontrast zweckmäßig sein. Es soll nur hier ein für allemal darauf hingewiesen werden, daß naturgemäß vielfach auch noch die Beobachtung im polarisierten Licht als weiteres zusätzliches Hilfsmittel herangezogen werden kann.

Erheblich stärker als bei der Grünbacher Steinkohle ergibt sich der Phasenkontrasteffekt in folgendem Beispiel eines Anthrazites aus Budweis, der in den Abb. 10 normales Hellfeld und Abb. 11 positives Phasenkontrastbild, beide 500fach vergrößert, wiedergegeben ist. Das Phasenkontrastbild zeigt eine Fülle von Details, die im normalen Aufsicht nicht sichtbar sind und gibt außerdem ein allgemein sehr kontrastreiches Bild.

Jedenfalls weisen schon diese beiden Beispiele darauf hin, daß man das Phasenkontrastverfahren



Abb. 12

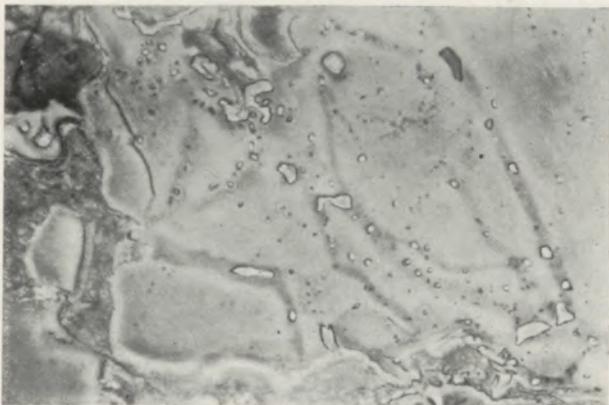


Abb. 13

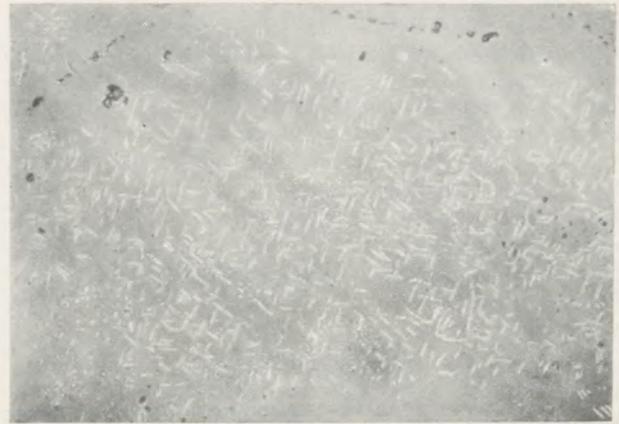


Abb. 14

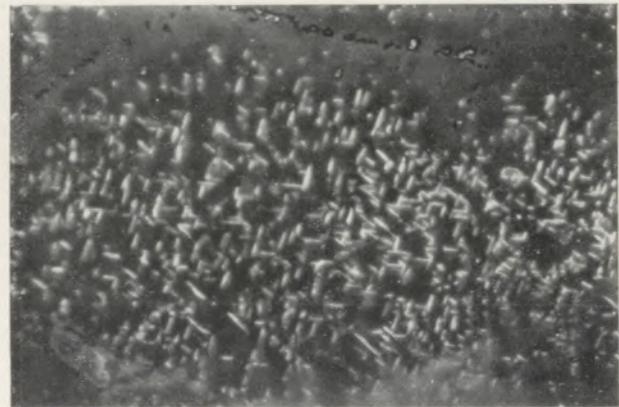


Abb. 15

auch in der Kohlenmikroskopie in vielen Fällen vorteilhaft anwenden kann.

### Mikroskopie feuerfester Steine

Die Abb. 12 und 13 zeigen aus einem Chrommagnetitstein ein Chromitkorn mit zahlreichen Silikateinschlüssen ohne Entmischungen, aber mit Magnetit-Neubildungen, die jedoch im Hellfeldbild Abb. 12 nicht sichtbar sind. Hingegen zeigt die Abb. 13 von der gleichen Stelle ebenfalls in 500facher Vergrößerung eine deutliche Dunkelfärbung in Form zusammenhängender kanalartiger Figuren. Diese Dunkelfärbung beweist die aufgetretene Magnetitneubildung. Der Magnetit befindet sich in fester Lösung und hat eine geringere Polierhärte als der Chromit, daher liegt er tiefer und erscheint in positivem Phasenkontrast dunkel. Die Neubildung des Magnetits, welche durch Oxydation des Chromits erfolgt, läßt sich im normalen Hellfeld ohne Phasenkontrast nur bei besonders sorgfältigen Arbeiten durch sein etwas höheres Reflexionsvermögen und seine geringere Schleifhärte nachweisen und kann leicht übersehen werden. Durch das Phasenkontrastverfahren wird diese Erscheinung sofort sichtbar gemacht.

Abb. 14 und 15 zeigen in 500facher Vergrößerung ungeätzt wieder aus einem Chrommagnetitstein einen Chromit.

Abb. 14 normales Hellfeld läßt zahlreiche  $R_2O_3$ -Entmischungen, parallel der (111)-Fläche des Chromits erkennen. Die Entmischungen sind erhaben. Außerdem erkennt man noch einige dunkelgraue Silikat-Einschlüsse. Das positive Phasenkontrastbild Abb. 15 läßt den Chromit tief dunkel erscheinen, die Entmischungslamellen liegen erhaben und sind daher weiß. Gewisse Unebenheiten in der Grundmasse des Chromits drücken sich durch verschiedene Tönung ebenfalls aus. Die Entmischungen sind im Phasenkontrastbild unvergleichlich leichter und besser zu erkennen.

Die Abb. 16 und 17 zeigen wieder in 500facher Vergrößerung ungeätzte Schliffstellen aus einem Magnesitstein, der in einem Kupferraffinierofen in Verwendung gewesen war. Das Hellfeldbild 16 zeigt in der Mitte einen Buntkupferkies mit zahlreichen Kupferglanz-Entmischungen, welche etwas weicher erscheinen, als der Buntkupferkies selbst. Am Rand des Bildes liegen Periklase und Forsterit vor. Die Periklase enthalten zahlreiche Magnesiumferritentmischungen.

Das positive Phasenkontrastbild 17 zeigt zunächst die Kupferglanz-Entmischungen in Buntkupferkies dunkler, weil sie vertieft liegen und wesentlich deutlicher. Der Buntkupferkies ist im ganzen weicher als die ihn umgebenden Periklase, d. h. es ergibt

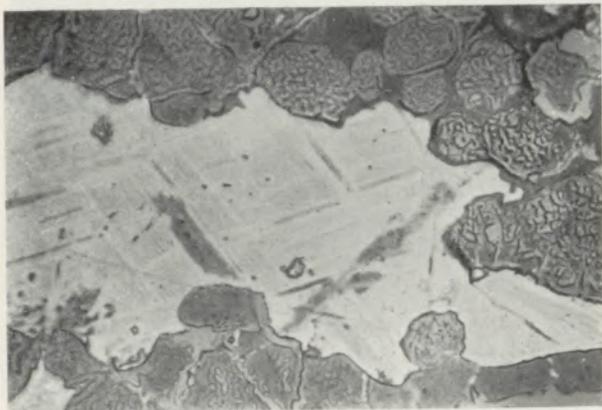


Abb. 16

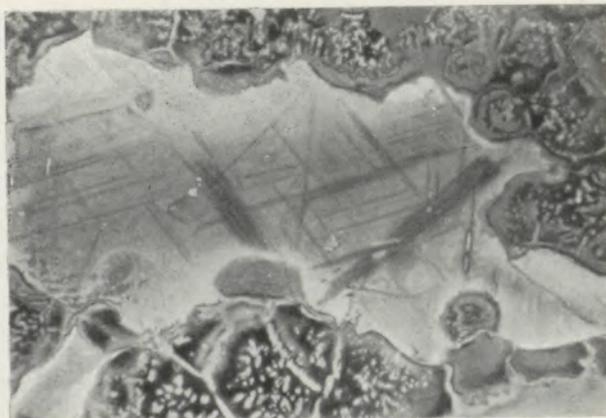


Abb. 17

sich ein allmähliches Ansteigen des Niveaus von der Bildmitte gegen den Rand zu. Durch diese Erscheinung wird die Kontrastwirkung am Rande der Kupferminerale so stark abgeschwächt, daß sie praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt. Da die Randpartien des Buntkupferkieses, wie aus dem Vergleich der beiden Bilder hervorgeht, die gleiche Zusammensetzung haben wie der Mittelteil, so weist diese Erscheinung darauf hin, daß man beim Vorliegen größerer Niveauunterschiede bei der Ausdeutung des Phasenkontrastbildes mit einer gewissen Vorsicht vorgehen muß.

Es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß der Zweck der vorstehenden Ausführungen nur der ist, auf die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Auflicht-Phasenkontrastmikroskopie im Hüttenwesen ganz allgemein aufmerksam zu machen. Die Behandlung irgendwelcher Detailfragen sollte und konnte nicht durchgeführt werden.

Für die Überlassung von Probenmaterial und wertvolle Hilfe bei der Ausdeutung der meinem eigenen Arbeitsgebiet abseits liegenden Erze, Kohlen, feuerfesten Steine usw. danke ich den Herren Priv.-Doz. Dr. F. Siegl, Geologisches Institut der Montanistischen Hochschule Leoben, und Dr. F. Trojer, Österreichisch - Amerikanische Magnesit-A.-G. in Radenthein; ebenfalls gilt mein Dank den Herren Ing. A. Findeis und Dipl.-Ing. O. Rucker von den Optischen Werken C. Reichert A. G., Wien, für die Hilfe bei der Anfertigung zahlreicher Mikrophotographien.

#### Zusammenfassung

Durch die Weiterentwicklung des Phasenkontrastverfahrens von F. Zernike auf die Auflichtmikroskopie und die Schaffung einer einfach zu handhabenden Phasenkontrastvorrichtung für Auflicht ist die Möglichkeit gegeben, dieses neue Verfahren auf vielen Gebieten des Berg- und Hüttenwesens mit Vorteil anzuwenden. Es werden Beispiele aus der Metallographie, Erz- und Kohlenmikroskopie sowie der Mikroskopie feuerfester Steine gezeigt, aus denen hervorgeht, daß das Auflichtphasenkontrastverfahren häufig neue zusätzliche Erkenntnisse ergibt und in den meisten Fällen eine wesentliche Erhöhung des Bildkontrastes liefert. Es ist also sowohl für Forschungszwecke, insbesondere in Verbindung mit den bisher üblichen Beobachtungsmethoden, ein wertvolles Hilfsmittel, als es auch in der laufenden Betriebskontrolle eine wesentliche Erleichterung und Beschleunigung der mikroskopischen Arbeiten ermöglicht.

#### Summary

The Zernike phase contrast method and its further development leading to its adaption to the microscopy with reflected light, coupled with the development of an easily manipulated phase contrast attachment, makes it possible to employ this new method to good advantage in many mining and metallurgical operations. The examples cited show that from the application of the phase contrast method to

metallography and the microscopy of ores, carbons and refractories new knowledge is frequently derived, and that in most cases greater contrasts in brightness between the individual particles, even if they are of the same substance, result. It is a valuable aid in research work, particularly, if employed in combination with the conventional methods of microscopic investigation used up to now. It, furthermore, greatly facilitates production control and accelerates microscopic work.

#### Résumé

L'application du procédé à phases contrastes par M. F. Zernike à la microscopie à réflexion et la mise au point d'un dispositif à phases contrastes à réflexion facilement à effectuer ont permis d'utiliser avantageusement ce nouveau procédé dans beaucoup de domaines de la métallurgie. L'auteur cite des exemples de la métallographie, de l'examen micro-

scopique, de la microscopie des minerais et de charbons et des briques réfractaires d'où résultent souvent de nouvelles connaissances supplémentaires par le procédé à phases contrastes à réflexion. Dans la plupart des cas ce procédé fournissait des contrastes élevés de l'image. Cette méthode rendra de grands services aux recherches scientifiques surtout en combinaison avec les méthodes usuelles d'observation. Les travaux microscopiques nécessaires pour le contrôle de fabrication en seront facilités et accélérés sensiblement.

#### Literaturverzeichnis

- (1) F. Zernike, Z. Techn. Physik 16 (1935), 454/57.
- (2) Vgl. auch F. Gabler, Mikroskopie 7 (1952), 43/54.
- (3) F. Gabler, Radex-Rundschau 5 (1952).
- (4) F. Gabler und R. Mitsche, „Das Auflicht-Phasenkontrastmikroskop und seine Anwendung in der Metallographie“. Archiv für das Eisenhüttenwesen 23 (1952), 145/50.

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Über die Musternahme von Ferrolegierungen

Die Musternahme von Ferrolegierungen hat in den letzten Jahren erhöhte Bedeutung gewonnen, weil es sich bei diesen Materialien, für welche die erforderlichen Rohstoffe schwer erhältlich sind, um sehr kostspielige Erzeugnisse handelt, die vorwiegend aus dem Ausland bezogen werden und für deren Bezahlung schwer beschaffbare Devisen ausgelegt werden müssen. Die Probenahme erfolgt entweder beim Käufer oder Verkäufer, und zwar nach dem Kreuzverfahren oder nach dem Quartierungsverfahren, welche im folgenden kritisch besprochen und verglichen werden.

#### I. Bemusterung beim Käufer

##### 1. Kreuzverfahren:

Der Inhalt sämtlicher Verpackungseinheiten wird durch dreimaliges Stürzen über den Kegel umgeschaufelt und in 10 cm hoher Schicht rechteckig ausgebreitet. Mit einer Schaufel werden zwei 10 cm breite, sich kreuzende Diagonalen durchgeschürft und dabei das auf die Schaufel zu liegen kommende Material auf etwa Eigröße zerkleinert, ausgebreitet und wie oben durch diagonales Durchschürfen ein Teil für die weitere Zerkleinerung abgesondert. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorganges gelangt man über Nußgröße bis zur Bohnen- oder Linsengröße des Materials, welches nun erst im Stahlmörser feinst gepulvert wird. Das Pulver wird durch dreimaliges Stürzen über den Kegel gemischt, rechteckig ausgebreitet und mit Hilfe eines Hornlöffels in gleichen Abständen für das eigentliche Muster entnommen.

##### 2. Quartierungsverfahren:

Das entleerte und dreimal über den Haufen gestürzte Material wird zu einer Kreisfläche ausgebreitet und nach Durchschürfen von zwei aufeinander senkrecht stehenden Durchmessern das Material von den gegenüberliegenden Quadranten durch Zerkleinerung auf Eigröße, Nußgröße und eventuell Bohnengröße weiter verjüngt. Von dem schließlich feinst gepulverten Rest wird nach Ausbreiten wie beim Kreuzverfahren durch Entnehmen in gleichen Abständen mit einem Hornlöffel das endgültige Muster gezogen.

Die entnommenen Muster werden in vier Pulvergläser gefüllt, wovon zwei als Partiemuster, eines als Schiedsmuster und eines als Reservemuster dienen.

Die Probenahme nach den aufgezählten Verfahren ist in beiden Fällen umständlich und zeitraubend. Durch das gänzliche Entleeren der zu bemusternden Sendung wird meist das Verpackungs-

material stark beschädigt, was im Falle der Notwendigkeit einer längeren Lagerung den kostspieligen Legierungen sicherlich nicht zuträglich ist. Um die besonders unerwünschte restlose Entleerung zu vermeiden, wird folgende vereinfachte Probenahme in Vorschlag gebracht:

Von den fortlaufend mit Nummern versehenen Verpackungseinheiten werden von jeder Dreierserie bzw. von jeder dritten Verpackungseinheit abwechselnd von oben und unten 10 Stück im Gesamtgewicht von 10% des Nettogewichtes entnommen. Von jedem Stück wird ein bohnen großes Teilchen abgeschlagen (bei weichen Materialien werden mittels eines Herzbohrers Bohrspäne entnommen), im Stahlmörser eventuell unter Zuhilfenahme eines Preßlufthammers feinst pulverisiert und durch Entnahme mittels Hornlöffels in gleichen Abständen von jeder Dreierserie ein Wägegläschen gefüllt. Die Proben werden gewogen, 10% in ein gesondertes Gläschen abgefüllt und als Teilprobe aufbewahrt. Von jeder Dreierserie werden nun in vorstehender Weise Teilproben hergestellt. Für eine Durchschnittsprobe werden sämtliche Teilproben vermischt und davon die vier üblichen Muster gezogen.

#### II. Bemusterung beim Erzeuger.

Wesentlich einfacher als die Bemusterung beim Empfänger ist diejenige beim Lieferanten, weil dort die Zusammenstellung der Sendung eingesehen werden kann. Von jeder Charge werden Stücke im Gesamtgewicht von 2% des Chargengewichtes entnommen, davon kleine Stücke abgeschlagen und nach den Regeln der Probenahme wie beim Kreuz- und Quartierungsverfahren jede Charge einzeln bemustert. Die Durchschnittsprobe wird dann so gezogen, daß entsprechend dem Chargengewicht aliquote Teile zur Durchschnittsprobe eingewogen werden.

Die Probenahme beim Erzeuger hat den Vorteil, daß die umständliche Bemusterung beim Empfänger unterbleibt, ist jedoch leider nicht immer durchführbar, besonders, wenn es sich um Lieferungen aus Übersee handelt.

Da sich in letzter Zeit besonders von kaufmännischer Seite der Brauch eingebürgert hat, die Analysenwerte von zwei verschiedenen, beim Lieferanten und beim Empfänger gezogenen Mustern zu tauschen und dabei oft Differenzen bis zu 5% festgestellt wurden, werde hier festgehalten, daß Fachleute immer auf dem Standpunkt gestanden haben, daß nur solche Werte verglichen und getauscht werden dürfen, welche von demselben Muster herrühren. Da bei den heutigen hochentwickelten Analysen-

verfahren dieses als Fehlerquelle ausscheidet, muß diese übermäßige Streuung auf die Inhomogenität des Materials bzw. der Verladung zurückgeführt werden. Der analytische Wert der Durchschnittsprobe interessiert vor allem den Kaufmann, während dem Stahlwerker die Sendung dann in jeder Hinsicht einwandfrei erscheint, wenn ihre Homogenität gewährleistet ist, d. h., er beim Erschmelzen von legierten Chargen auch wirklich den in der Durchschnittsprobe angegebenen Prozentsatz von Legierungsmetall in jeder Verpackungseinheit vorfindet.

Zur Überprüfung der Homogenität werden zwei Teilproben zweier verschiedener Dreierreihen analysiert, wobei die Differenz der erhaltenen Werte 1%

nicht übersteigen darf. Sollte dies der Fall sein, so ergibt sich daraus für den Käufer ein Grund zur Reklamation und er ist berechtigt, einen gewissen Abstrich des fakturierten Preises der Sendung zu verlangen. Es ist anzunehmen, daß vorstehende Bedingungen den Lieferanten zwangsläufig dazu führen werden, der Homogenität der Sendung erhöhtes Augenmerk zuzuwenden, wodurch man bei der Probenahme auch wesentlich leichter dem wahren Durchschnitt nahe kommen würde.

K. S w o b o d a,  
Gebrüder Böhler & Co., A. G.,  
Kapfenberg.

## AUS DER LITERATUR

### Über eine rasche Gesamtanalyse von Eisenhüttenschlacken

Von H. Schurk und N. Konopik, I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien

(Österr. Chemikerzeitung, 51. Jahrgang (1950), Heft 4)

In vorliegender Arbeit wird ein von beiden Verfassern gemeinsam ausgearbeiteter Analysengang zur quantitativen Bestimmung basischer Eisenhüttenschlacken beschrieben, welcher sich bis auf eine einzige Ausnahme ( $\text{SiO}_2$ -Bestimmung) ausschließlich auf titrimetrische Methoden stützt und infolge der relativ schnellen Ausführbarkeit besonders für Hüttenlaboratorien bedeutungsvoll erscheint. Nach Trennung der zu bestimmenden Bestandteile: Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Mangan, Kalzium, Magnesium und Phosphorsäure, sowie Sulfidschwefel, kann die Vollanalyse mit einer, bzw. bei Anwesenheit von Sulfidschwefel mit zwei Einwaagen innerhalb von 8 Stunden exakt durchgeführt werden.

Die Verwendung von geläufigen Titrationsmethoden wird im Falle der Manganbestimmung durch das von den Verfassern verbesserte Wismutatverfahren sinnvoll ergänzt.

Das Prinzip des Analysenganges soll kurz wiedergegeben werden:

Aufschluß: Durch Säuren oder durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ .

Kieselsäure: Abrauchen mit  $\text{HClO}_4$ , Wägen als  $\text{SiO}_2$ .  
Eisen, Aluminium und Phosphorsäure werden nach der Azetatmethode getrennt und nebeneinander bestimmt.

Eisen: Nach Zimmermann — Reinhardt mit  $\text{KMnO}_4$ .

Aluminium: Titration v. Al-8-Oxinat mit  $\text{KBrO}_3$ .

Phosphorsäure: Titration der Anlagerungsverbindung von Phosphor-Molybdänsäure an 8-Oxychinolin mit  $\text{KBrO}_3$ .

Mangan: Wird von Ca und Mg abgetrennt und nach der Wismutatmethode bestimmt.

Kalzium und Magnesium: zunächst gemeinsam: Titration der Ferrocyanide mit  $\text{KMnO}_4$ .

Magnesium neben Kalzium: Titration von Mg-8-Oxinat.

Sulfidschwefel: Jodometrisch in gesonderter Einwaage.

### Über den Angriff von Chlor auf Mn-Silikate Über die Verflüchtigung von $\text{MnCl}_2$ im Chlorstrom

Von N. Konopik und H. Schurk, I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien

(Monatshefte für Chemie, 82 (1951), Heft 4, bzw. 5)

Die Bedeutung der quantitativen Rückgewinnung von Mangan aus niederprozentigen manganhaltigen Schlacken hat obige Verfasser bewogen, einen, wie bereits festgestellt werden mag, sehr wesentlichen Beitrag zur Lösung des Problems zu liefern. Die im Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Versuche zeigen die Zersetzung von gepulverten silikatischen Mn-Verbindungen (Rhodonit  $\text{MnSiO}_3$  und Teophronit  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ) durch einen Chlorstrom im Temperaturbereich zwischen 500 und 900°C. Das erhaltene Zeretzungsprodukt  $\text{MnCl}_2$  wird zum Teil im Dampfzustand vom Chlorstrom mitgeführt und an kälteren Stellen der Apparatur niedergeschlagen.

Für die Auswertung wird zwischen gesamtchloriertem Mangan und verdampftem  $\text{MnCl}_2$  unterschieden und an Hand der Versuchsergebnisse aufgezeigt, daß es verhältnismäßig leicht gelingt, das gesamte Mangan

zu chlorieren, es jedoch weit schwieriger ist, ein quantitatives Überdestillieren des  $\text{MnCl}_2$  zu erreichen. Hinsichtlich der untersuchten Minerale Rhodonit und Teophronit geht eindeutig hervor, daß die Chlorierung von letzterem infolge der mehr isolierteren Stellung der Mn-Ionen im Kristallverband leichter gelingt.

Um die Frage des Verdampfens des gebildeten  $\text{MnCl}_2$  zu studieren, gingen die Verfasser von wasserfreiem reinen  $\text{MnCl}_2$  aus. Von den die Flüchtigkeit möglicherweise bestimmenden Faktoren: Temperatur, Versuchsdauer und Einwaage, sowie Geschwindigkeit des Chlorstromes wird der Einfluß der Temperatur als maßgeblich erkannt und beschrieben, während sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases als nahezu unwesentlich herausstellt. Die Frage der Einwaage, bzw. Oberflächenbeschaffenheit wird abschließend behandelt.

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM NOVEMBER 1952



### INHALT

|  | Seite |
|--|-------|
| Kostenvergleich der Chrommagnesit- und Silikazustellung<br>für einen 70-t-Siemens-Martin-Ofen<br><i>Von K. O. Zimmer, Dillingen, Saar</i> . . . . .                  | 227   |
| Kennlinie, Kenngleichung, Kennbruch<br>Begriffe der Staubtechnik, I.<br><i>Von E. Feifel, Wien</i> . . . . .   | 235   |
| Die Hydratbildung bei Sintermagnesiten<br><i>Von H. Schreiner, Institute für Anorganische und Physikalische<br/>Chemie der Technischen Hochschule Graz</i> . . . . . | 255   |
| Bestimmung des Wärmeverbrauches von Zementbrennöfen<br>aus der Abgasanalyse bei Ölfeuerung<br><i>Von C. Kozlowski</i> . . . . .                                      | 261   |
| Einige Beobachtungen an Trikalziumsilikat und Trikalziumaluminat<br><i>Von F. Trojer, Radenthein</i> . . . . .   | 267   |
| Für den Praktiker: Elektroden-Teilkreisradius bei Elektroöfen . . . . .  | 270   |
| Aus der Literatur: Praktische Untersuchung der Eigenschaften und<br>Auswahl feuerfester Steine für Zementrotieröfen  | 272   |

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochter-  
Gesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street,  
Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der  
General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of  
General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General  
Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient  
exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General  
Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Kostenvergleich der Chrommagnetit- und Silikazustellung für einen 70-t-Siemens-Martin-Ofen

Von K. O. Zimmer, Dillingen, Saar

*(Beschreibung des Ofens; Vergleich einer Ofenreise mit Silika und einer Ofenreise mit Chrommagnetit-Zustellung; Kosten der Neuzustellungen und Reparaturen; wirtschaftliche Vorteile der Chrommagnetitzustellung und deren Gründe; metallurgische Vorteile.)*

*(Description of furnace; campaigns of furnaces with chrome-magnetite roofs in comparison with silica roofed furnaces; costs of new installations and repairs; chrome-magnetite as lining material for open hearth furnaces and its metallurgical advantages.)*

*(Description du four; comparaison d'une campagne de four construit de briques acides et d'un four construit avec des briques de chrome-magnésite; les coûts d'une construction et des réparations; avantages économiques de la construction entièrement basique et leurs raisons; avantages métallurgiques.)*

In den Dillinger Hüttenwerken wurde an einem 70-t-Maerz-Ofen eine Untersuchung der Kosten für feuerfestes Material und Löhne, welche durch Neuzustellung und Reparaturen aufgelaufen sind, durchgeführt. Diese Untersuchung hatte zum Ziel, einen Überblick zu gewinnen, ob bei den gegebenen Betriebsbedingungen die ganzbasische Zustellung des Oberofens gegenüber der teilweise basischen Zustellung, also mit basischem Herd und Wänden aber saurem Gewölbe und Brennerköpfen, einen fühlbaren wirtschaftlichen Gewinn und damit Fortschritt darstellt.

Diese Frage ergab sich praktisch von selbst, da der im Jahre 1944 begonnene Neubau des Ofens infolge der Nachkriegsverhältnisse erst im Juli 1948 zu Ende geführt werden konnte und zu diesem Zeitpunkt die Beschaffung von Chrommagnetitsteinen sehr schwierig war. Es mußte also die erste Betriebsperiode zwangsläufig mit Silikagewölben gefahren werden, obwohl schon für die Erstzustellung Chrommagnetit geplant war.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Tabellen sollen kurz einige Daten des Ofens erwähnt werden:

Die Herdfläche des 70-t-Maerz-Ofens beträgt  $10,44 \times 4,0 \text{ m} = 41,76 \text{ m}^2$ ; zur Beheizung dient Trigas, bestehend aus Mischgas (Koksgas + Gichtgas) mit einem Heizwert von etwa  $2100 \text{ kcal/Nm}^3$  und Generatorgas mit einem Heizwert von etwa  $1450 \text{ kcal/Nm}^3$ , Mischgas und Generatorgas stehen im Verhältnis von  $3500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  zu  $3000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Die Untersuchung erstreckte sich über einen Zeitraum von fast drei Jahren. In der Zeit vom 2. Juli 1948 bis 10. September 1949 wurden mit drei Silikagewölben insgesamt 827 Schmelzen erzielt, und zwar  $250 + 223 + 354$ . Bei den ersten beiden Ofenreisen war der Verschleiß ziemlich stark, erst bei der dritten Ofenreise konnte eine Haltbarkeit von 354 Schmelzen erreicht werden, möglich gemacht allerdings bis zu einem gewissen Grad durch eine Verringerung der Ofenleistung. Die Gesamtproduktion während dieser Betriebsperiode betrug  $54.387 \text{ t}$  Stahl.

Am 27. Oktober 1949 wurde das erste Chrommagnetit-(Radex-E-)Gewölbe in Betrieb genommen und erreichte am 2. Juni 1951 die Zahl von 1276 Schmelzen und eine Produktion von  $86.185 \text{ t}$  Stahl.

Einen Überblick über die beiden Betriebsperioden gestattet die Abb. 1, in welcher über der Zeit (in Wochen) die Wochenleistungen aufgetragen sind. Ebenso sind aus diesem Bild größere Stillstände zu Reparaturen ersichtlich.

Die Betriebsergebnisse sind in Tabelle 1 festgehalten. Um trotz der verschieden langen Betriebsperioden einen Vergleich ziehen zu können, wurde die in einer Zeit von 434 Tagen mit Silikazustellung erzielte Produktion auf 583 Tage (Haltbarkeit der Chrommagnetitzustellung) umgerechnet. Über diese Zeit ergibt sich eine Mehrproduktion von  $13.185 \text{ t}$  oder, auf ein Jahr gerechnet, ein Erzeugungsgewinn von  $8253 \text{ t}$  Stahl.

Dieser Erzeugungsgewinn, der besonders bei der derzeitigen Beschäftigungslage nicht hoch genug eingeschätzt werden kann, ist auf zwei wesentliche Faktoren zurückzuführen:

1. auf Verringerung der Reparaturzeiten,
2. auf höhere Schmelzleistung.

Bei der Silikazustellung stehen 7264 Schmelzstunden 2675 Reparaturstunden gegenüber, bei Chrommagnetit dagegen 10.627 Schmelzstunden nur 1929 Reparaturstunden. Die Leistungssteigerung, bezogen auf die Schmelz- + Reparaturzeit, betrug  $18 \%$ , jene, bezogen auf die Schmelzzeit allein, etwa  $10 \%$ .

Der wesentliche Einfluß auf die Erhöhung der Schmelzleistung ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das Chrommagnetit-Gewölbe eine höhere Temperatur verträgt und daher die Wärmeübertragung durch Strahlung von der Flamme auf das Schmelzgut erhöht wird. Dazu kommt noch eine Verbesserung des Reflexionsvermögens der Chrommagnetitsteine selbst im Vergleich zur Silika.

Tabelle 1

Vergleich der Produktion und Leistung bei Zustellung  
mit Silika und Radex-E

|  |          | saure<br>Zustellung  | basische<br>Zustellung |
|--|----------|----------------------|------------------------|
| Bezugszeit . . . . .   | Datum    | 2. 7. 48 — 10. 9. 49 | 27. 10. 49 — 2. 6. 51  |
|  | Tage     | 434                  | 583                    |
|  | Wochen   | 62                   | 84                     |
| Betriebszeit . . . . .   | Wochen   | 48                   | 76                     |
| Schmelzstunden . . . . .   | Stunden  | 7 264                | 10 627                 |
| Reparaturstunden . . . . .<br>(Herd- und Mauerreparaturen)                                       | Stunden  | 2 675                | 1 929                  |
| Ofenzeitgrad (Betriebsstunden) . . . . .   | %        | 73,2                 | 84,8                   |
| Betriebs- + Reparaturstunden   |          |                      |                        |
| Produktion, gute Blöcke . . . . .  | t        | 54 386 800           | 81 185 520             |
| Schmelzleistung . . . . .  | t/h      | 7,48                 | 8,09                   |
| Anzahl der Chargen . . . . .   |          | 827                  | 1 276                  |
| Ausbringen . . . . .   | t/Charge | 65,7                 | 67,6                   |
| Anzahl der Chargen mit festem Einsatz . . . . .  |          | 444                  | 341                    |
| Anzahl der Chargen mit flüssigem Einsatz<br>(23 % fl. RE-Thomas mit 1,8 % P, 0,5 % Mn) . . . . . |          | 382                  | 935                    |
| Produktion in t/Bezugstag . . . . .  | t/Tag    | 125                  | 148                    |
| Erzeugungsgewinn/Tag . . . . .   | t/Tag    | —                    | + 23                   |
| Erzeugung auf 583 Tage gerechnet . . . . .   | t        | 73 000               | 86 185 520             |
| Erzeugungsgewinn pro Reise . . . . .   | t        | —                    | + 13 185,5             |

#### Beobachtungen während der Ofenreise mit ganzbasischer Zustellung

Die Veränderungen der Gewölbestärke konnte laufend verfolgt werden, da man an neun Stellen des Gewölbes Meßmöglichkeiten vorgesehen hatte. Die Lage der Meßstellen geht aus Abb. 2 und das Ergebnis der Messungen aus Tabelle 2 hervor.

Die Meßstellen I (a, b, c) und III (a, b, c) befanden sich im Bereich der Gewölbeschrägen mit einer Ausgangsstärke der Furchensteine von 375 mm, die Meßstellen II (a, b, c) in der Mitte des Herdgewölbes mit einer Steinstärke von 300 mm.

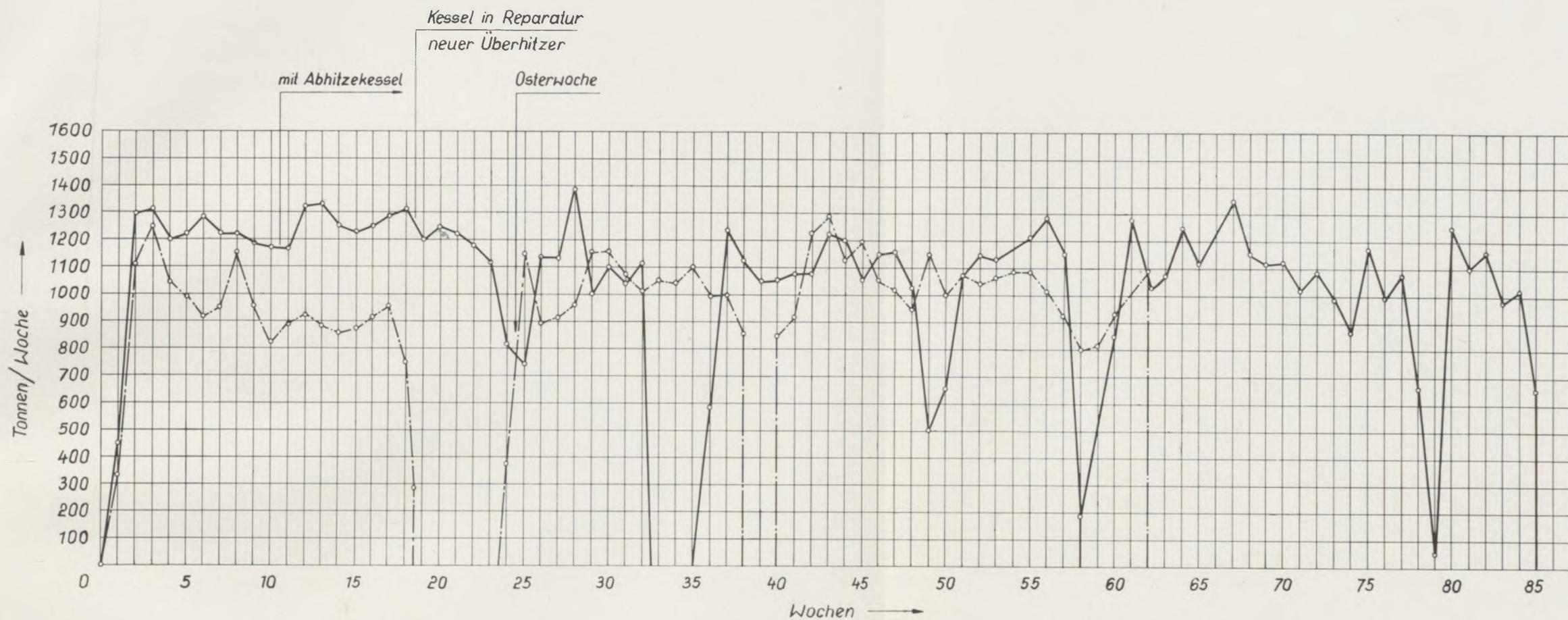
Trägt man in einem Diagramm die Gewölbestärke in Abhängigkeit von der Zeit, ausgedrückt in Schmelzen, auf, so zeigt sich, daß der Verschleiß vor allem an den Kopfgewölben mit der größeren Ausgangsstärke zu Beginn der Ofenreise rascher vor sich geht und sich später verlangsamt.

Ebenfalls in der ersten Betriebsperiode des basischen Gewölbes machten sich stärkere Ansätze auf der Feuerbrücke und in den Luftschächten unangenehm bemerkbar. Um festzustellen, wie weit diese Ansatzbildung mit den Abplatzungen von den Kopfgewölben zusammenhängt, wurden solche An-

Tabelle 2

Änderung der Gewölbestärke mit der Chargenzahl

| Anzahl der Chargen         | Gewölbestärken in mm bei den Meßstellen: |     |     |     |     |     |      |      |      |
|----------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
|                            | Ia                                       | Ib  | Ic  | IIa | IIf | IIc | IIIa | IIIb | IIIc |
| 0                          | 375                                      | 375 | 375 | 300 | 300 | 300 | 375  | 375  | 375  |
| 279                        | 340                                      | 350 | 330 | 270 | 280 | 270 | 320  | 350  | 330  |
| 476                        | 170                                      | 250 | 200 | 170 | 230 | 130 | 150  | 130  | 130  |
| 527                        | 170                                      | 240 | 190 | 170 | 230 | 120 | 150  | 130  | 120  |
| 738<br>Isolierung entfernt | 130                                      | 170 | 150 | 120 | 150 | 100 | 140  | 110  | 100  |
| 891<br>Nachsetzsteine      | 90                                       | 100 | 80  | 50  | 60  | 50  | 80   | 90   | 70   |
| 1276<br>Ende der Reise     | 40                                       | 30  | 30  | 25  | 25  | 30  | 30   | 30   | 25   |



1. Ofenreise in Silika  
2. VII. 48 2. XI. 48 250 Chargen

2. Ofenreise in Silika  
9. XII. 48 19. III. 49 223 Chargen

3. Ofenreise in Silika  
4. IV. 49 10. IX. 49 353 Chargen

1. Gewölbereise in Radex 1276 Chargen

Zwischenreparatur

Abb. 1. Vergleich der Wochenleistung bei Radex-E- und Silikazustellung

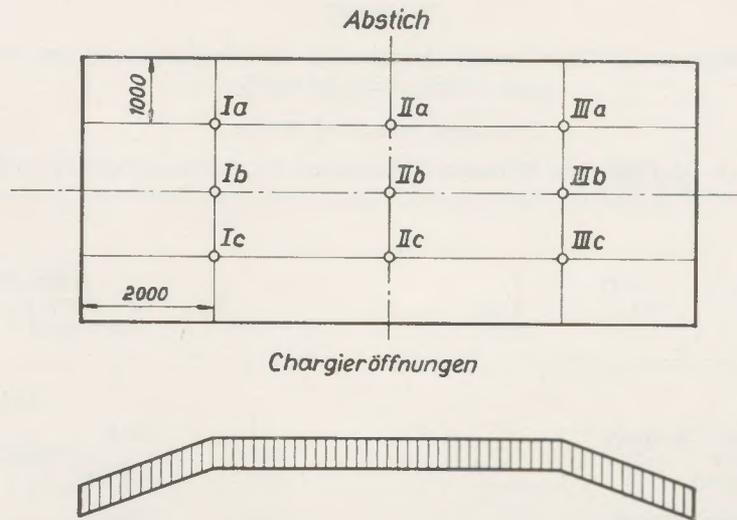


Abb. 2

sätze analysiert und ergaben im Durchschnitt nachstehende Zusammensetzung:

|                  |      |                                |                                |         |       |                                |                                |
|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|---------|-------|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO(Fe) | MgO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 1,32             | 3,97 | 1,72                           | 8,05                           | 55,26   | 24,75 | 1,80                           | 2,73                           |
| (48,27)          |      |                                |                                |         |       |                                |                                |

Nimmt man an, daß der Chrommagnetitstein im Mittel 28—30 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, so errechnet sich der Anteil der Chrommagnetitsteine an den Ansätzen mit 6—6,5 %, kann also nicht als Ursache hiefür angesprochen werden.

Diese sehr dichten Ansätze mit schlackenähnlichem Aussehen waren von metallischen Adern durchzogen, deren Analyse ebenfalls festgestellt wurde und einem weichen Stahl mit etwas Chrom und erhöhtem Schwefelgehalt entspricht:

|       |      |      |      |      |       |       |
|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| Fe    | C    | Si   | Mn   | Cr   | P     | S     |
| 98,79 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,024 | 0,055 |

Anlässlich einer Reparatur der Ofenköpfe und der Rückwand wurden die Ansätze auf der Feuerbrücke weggestemmt und traten im weiteren Verlauf der Ofenreise nicht mehr auf.

In den Luftschächten erreichten die anfänglich sehr dünnen Ansätze bei etwa 700 Schmelzen ein Ausmaß, daß die Zugverhältnisse und damit die Ofenleistung stark absanken und der Ofen abgestellt werden mußte.

Als Einflüsse, welche die Ansatzbildung hervorgerufen bzw. begünstigt haben, wurden angenommen:

a) Zugverhältnisse:

Die Abgaskanäle sind für die beiden Ofenseiten verschieden lang, es zieht daher eine Ofenseite schlechter ab. Diese Ofenseite zeigt auch die stärksten Ansätze.

b) Wärmefluß im Stein:

Das Wachsen der Ansätze begann von den Luftschachtseiten, die eine Außenwand darstellen, das sind die Luftzugspiegel und die abstichseitigen Wände bei den rückwärtigen Luftschächten und die Wände der Chargierseite bei den vorderen Luftschächten.

Daß die an der Steinoberfläche herrschende Temperatur für die Ansatzbildung von maßgebender Bedeutung zu sein scheint, bestätigt der Erfolg, den das Zumauern der seitlichen Türen an den Luftschächten gebracht hat. Von diesem Zeitpunkt an waren Ansätze nicht mehr aufgetreten und es läßt sich daraus schließen, daß die Temperatur der Steinnenfläche nicht unter einen gewissen Wert absinken darf. Außerdem wurden Radex-ES-Steine bei der nachfolgenden Neuzustellung verwendet. Durch eine Verbreiterung der Luftschachtmündung und einen regelbaren Abgasventilator wurden die Zugverhältnisse verbessert. Bei der jetzigen Ofenreise waren nach 635 Chargen keine Ansätze vorhanden, jedoch muß der Schacht wegen starker Auswaschungen neu ausgemauert werden, was aber den Ansätzen zweifellos vorzuziehen ist. Es ist also das Eindringen von Falschluff durch eventuell vorhandene Öffnungen an den Luftschächten zu verhindern und auch das Mauerwerk der Luftschächte dicht zu halten, außerdem kann eine Wärmeisolierung des Schachtmauerwerkes empfohlen werden, weil dadurch auch bei fortgeschrittenem Verschleiß die Temperatur an der Steinoberfläche hoch gehalten wird.

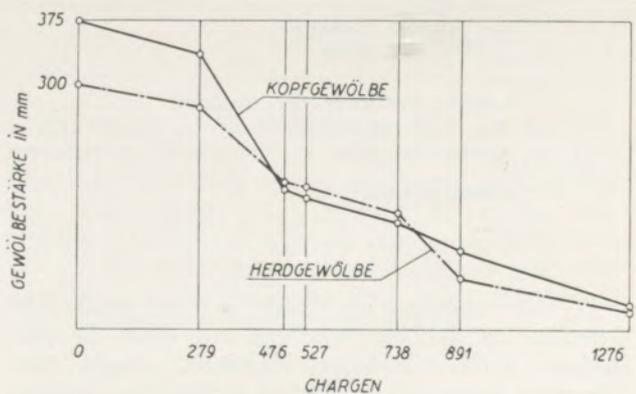


Abb. 3

Durchschnittliche Gewölbstärke in Abhängigkeit von der Zeit (Chargenzahl)

Tabelle 3

Stein- und Lohnkosten für Ober- und Unterofen bei der Neuzustellung des 70-t-Maerz-Ofens in Silika- bzw. Radex-E

Praktisch ermittelte Werte:

Steinpreise vom 1. Mai 1951 frei Dillingen, Lohnkosten für Silika-Zustellung nach dem Stand von Ende 1948 und für Radex-E-Zustellung nach dem Stand von Ende 1949

|  | Zustellung |            |
|--|------------|------------|
|  | saure      | basische   |
| <b>Silikasteine:</b>                                 |            |            |
| 1. Formsteine: Gewicht . . . . . t                   | 66,8       | 12,4       |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 18 500     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 1 236 000  | 229 500    |
| 2. Normalsteine: Gewicht . . . . . t                 | 226,8      | 216,2      |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 16 100     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 3 655 000  | 3 481 000  |
| <b>Schamottesteine:</b>                              |            |            |
| 1. Normalsteine: Gewicht . . . . . t                 | 43,2       | 23,2       |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 14 100     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 606 000    | 327 000    |
| 2. Gittersteine: Gewicht . . . . . t                 | 101,9      | 103,1      |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 17 800     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 1 812 000  | 1 837 000  |
| <b>Magnetitsteine:</b>                               |            |            |
| 2. Normalsteine: Gewicht . . . . . t                 | 32,1       | 43,5       |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 39 600     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 1 270 000  | 1 722 000  |
| <b>Chrommagnetitsteine:</b>                          |            |            |
| 1. Formsteine: Gewicht . . . . . t                   | 8,5        | 101,3      |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 60 000     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 510 000    | 6 080 000  |
| 2. Normalsteine: Gewicht . . . . . t                 | 54,5       | 129,2      |
| a) Preis je t . . . . . ffrs/t                       | 49 000     |            |
| b) Gesamtpreis . . . . . ffrs                        | 2 668 000  | 6 340 000  |
| <b>Mörtel:</b> Gewicht . . . . . t                   | 34,2       | 58,0       |
| Gesamtpreis . . . . . ffrs                           | 263 800    | 466 700    |
| <b>Sa. Steine:</b> Gewicht . . . . . t               | 568,0      | 686,9      |
| Preis . . . . . ffrs                                 | 12 020 800 | 20 483 200 |
| <b>Löhne:</b> mittlerer Stundenlohn . . . . . ffrs/h | 67         | 81         |
| Gesamtlohn . . . . . ffrs                            | 2 639 000  | 4 039 451  |
| <b>Gesamtkosten:</b> . . . . . ffrs                  | 14 659 800 | 24 522 651 |

Zur Verminderung der Wärmeverluste wurde das Gewölbe bei der Neuzustellung mit einer 30 mm starken Isoliermehlschicht abgedeckt. Nach 738 Schmelzen zeigte sich an einigen Stellen eine Rötung des Isoliermehls und es wurde dasselbe entfernt, um nicht durch Festsintern eine raue Oberfläche hervorzurufen und das sachgemäße Auflegen der Nachsetz-

steine zu erschweren. Bei 891 Schmelzen, als das Gewölbe nur mehr 50—60 mm stark war, wurde mit dem Einsetzen der Nachsetzsteine begonnen und dann noch eine weitere Betriebszeit von 385 Schmelzen erzielt. Das Endresultat mit diesem Radexgewölbe betrug also 1276 Schmelzen und kann für diesen Ofen als unbedingt zufriedenstellend bezeichnet werden.

Tabelle 4

Steinverbrauch (Neuzustellung und Zwischenreparaturen) bei saurer und basischer Zustellung (Preise vom 1. 5. 1951)

|   | saure<br>Zustellung | basische<br>Zustellung |
|---|---------------------|------------------------|
| <b>Silikasteine:</b>                    |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 780,7               | 364,4                  |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 14,3                | 4,2                    |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 247                 | 73                     |
| <b>Schamottesteine:</b>                 |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 167,5               | 220,7                  |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 3,1                 | 2,6                    |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 47                  | 41                     |
| <b>Magnetitsteine:</b>                  |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 246,1               | 169,2                  |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 4,5                 | 2,0                    |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 170                 | 79                     |
| <b>Chrom-Magnetitsteine:</b>            |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 233,8               | 579,4                  |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 4,3                 | 6,7                    |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 236                 | 368                    |
| <b>Ff. Massen und Mörtel:</b>           |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 94,7                | 157,8                  |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 1,7                 | 1,8                    |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 12                  | 17                     |
| <b>Gesamtsteinverbrauch:</b>            |                     |                        |
| 1. Gesamtverbrauch . . . . . t          | 1522,8              | 1491,5                 |
| 2. kg Steine pro t Stahl . . . . . kg/t | 27,99               | 17,32                  |
| 3. ffrs pro t Stahl . . . . . ffrs/t    | 712                 | 578                    |
| <b>Ersparnis:</b>                       |                     |                        |
| Steingewicht . . . . . kg/t             | —                   | 10,67                  |
|   | —                   | 38,1                   |
| Steinkosten . . . . . ffrs/t            | —                   | 134                    |
|   | —                   | 18,8                   |

#### Kosten der Neuzustellungen und Reparaturen

Zur einwandfreien Beurteilung der Kosten für die Neuzustellungen und die Reparaturen wurden sowohl für die Silikasteine als auch für die Chrommagnetitsteine die Preise vom 1. Mai 1951 der Berechnung zugrunde gelegt. Ebenso werden die Lohnkosten auf dieser Basis ermittelt.

Eine vergleichende Zusammenstellung des Steinverbrauches und der Steinkosten befindet sich in Tabelle 4 mit dem Ergebnis einer Senkung der Steinkosten der ganzbasischen Zustellung um 134 ffrs/t Stahl oder 18,8 % gegenüber der Silikazustellung.

Interessant ist die Feststellung, daß der Steinverbrauch von 1522 t für die Silikazustellung um 30 t über dem Verbrauch für die ganzbasische Zustellung liegt. Dies könnte in Anbetracht der großen verbrauchten Mengen geringfügig erscheinen, wenn man die erzielte Produktion vernachlässigen würde. Auf die Tonne guter Blöcke bezogen ergibt sich jedoch eine Ersparnis von 10,67 kg oder 38 %.

In Tabelle 5 werden die Lohnkosten für Neuzustellung und Reparaturen festgehalten und außerdem noch deren Höhe in Abhängigkeit von der jeweiligen Produktion dargestellt. Obwohl das basische Gewölbe seine Reise noch nicht beendet hatte, wurden doch

Tabelle 5

Lohnkosten für saure und basische Zustellung  
(Alle Lohnkosten sind für die Löhne nach dem Stand vom 1. 5. 1951 umgerechnet)

|   | saure<br>Zustellung<br>ffrs | basische<br>Zustellung<br>ffrs |
|---|-----------------------------|--------------------------------|
| Lohnkosten für Neuzustellung . . . . .                        | 4 645 000                   | 5 799 000                      |
| Neuzustellung + Reparaturen<br>bei einer Stahlproduktion von: | ffrs/t Stahl                | ffrs/t Stahl                   |
| 5 000 t . . . . .   | 927                         | 1 158                          |
| 10 000 t . . . . .  | 525                         | 586                            |
| 15 000 t . . . . .  | 315                         | 348                            |
| 20 000 t . . . . .  | 368                         | 272                            |
| 25 000 t . . . . .  | 312                         | 233                            |
| 30 000 t . . . . .  | 241                         | 208                            |
| 35 000 t . . . . .  | 251                         | 187                            |
| 40 000 t . . . . .  | 223                         | 228                            |
| 45 000 t . . . . .  | 202                         | 208                            |
| 50 000 t . . . . .  | 192                         | 202                            |
| 54 386 t . . . . .  | 191                         |                                |
| 55 000 t . . . . .  |                             | 184                            |
| 60 000 t . . . . .  |                             | 171                            |
| 65 000 t . . . . .  |                             | 177                            |
| 70 000 t . . . . .  |                             | 166                            |
| 75 000 t . . . . .  |                             | 158                            |
| 80 000 t . . . . .  |                             | 153                            |
| 86 185 t . . . . .  |                             | 144                            |
| Gesamtlohnkosten . . . . . ffrs                               | 10 036 000                  | 12 348 000                     |
| Gewinn an Lohnkosten pro t Stahl . . . . . ffrs               | —                           | 47                             |
| Lohnkosten pro Tag der Ofenreise . . . . . ffrs               | 23 150                      | 21 120                         |

bei einer Produktion von 54.386 t Stahl entsprechend drei Silikagewölben die auf die Tonne Stahl entfallenden Lohnkosten bereits unterschritten. Der Gewinn an Lohnkosten betrug 47 ffrs/t Stahl oder 24,6 %.

Eine Zusammenstellung der Gesamtkosten befindet sich in Tabelle 6 und ergibt einen Aufwand von 903 ffrs/t guter Blöcke für die Silikazustellung gegenüber 722 ffrs/t für die basische Zustellung. Die Gesamtersparnis von 181 ffrs/t oder 19,6 % in den Zustellungskosten ist beträchtlich.

#### Wirtschaftliche Vorteile der Chrommagnetit-zustellung

Neben oben beschriebenem Gewinn von 181 ffrs/t Stahl an Zustellungs- und Reparaturkosten ergeben sich noch erhebliche Gewinne durch die höhere Schmelzleistung und bessere Ofenausnutzung, die schwer zu erfassen sind, aber die Gestehungskosten je Tonne Stahl wesentlich beeinflussen. Ein weiterer

Vorteil ist durch den verringerten Wärmeverbrauch infolge der höheren Schmelzleistung und der damit verbundenen Senkung der Leitungs- und Strahlungsverluste/t Stahl gegeben, da diese Verluste je Betriebsstunde als nahezu konstant angesehen werden können und daher von der Stundenleistung abhängen.

#### Metallurgische Vorteile der Chrommagnetit-zustellung

Die Möglichkeit, mit höheren Ofentemperaturen zu arbeiten, ist vom metallurgischen Standpunkt von Bedeutung, vor allem für den Schwefelgehalt und für die Frischgeschwindigkeit bei der Erzeugung niedriggekohlter Schmelzen. Tabelle 7 gibt die Analysehäufigkeiten für Silika- und Chrommagnetitzustellung vergleichsweise wieder.

Da weiche Stähle mit C-Gehalten unter 0,1 % wichtig für unser Produktionsprogramm sind, ist es für uns von Vorteil, wenn die Chargen schnell und genügend heiß werden und dadurch besser frischen.

Tabelle 6

Gesamtkosten der sauren und basischen Ofenreise.  
Neuzustellung und Reparaturen, Löhne und Preise vom 1. 5. 1951

|  | saure<br>Zustellung | basische<br>Zustellung |
|--|---------------------|------------------------|
| <b>Neuzustellung:</b>  |                     |                        |
| Steinkosten . . . . . ffrs   | 12 020 800          | 20 483 200             |
| Lohnkosten . . . . . ffrs  | 4 645 000           | 5 799 000              |
|  | <u>16 665 800</u>   | <u>26 282 200</u>      |
| <b>Reparaturen:</b>  |                     |                        |
| Steinkosten . . . . . ffrs   | 26 629 200          | 27 318 800             |
| Lohnkosten . . . . . ffrs  | 5 391 000           | 6 549 000              |
|  | <u>32 020 200</u>   | <u>33 867 800</u>      |
| <b>Summe:</b>  |                     |                        |
| Steinkosten . . . . . ffrs   | 38 650 000          | 47 802 000             |
| Lohnkosten . . . . . ffrs  | 10 036 000          | 12 348 000             |
|  | <u>48 686 000</u>   | <u>60 150 000</u>      |
| Aufwand pro Tonne guter Blöcke . . . . . ffrs<br>(einschließlich aller Kosten) | 903                 | 722                    |
| Gewinn pro Tonne guter Blöcke . . . . . ffrs                                   | —                   | + 181                  |

Tabelle 7

Die Summenhäufigkeit von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor  
bei saurer und basischer Zustellung

| Summenhäufigkeit: |        |         |         |        |         |         |        |         |
|-------------------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| %                 |        |         | %       |        |         | %       |        |         |
| C %               | Silika | Radex-E | S %     | Silika | Radex-E | P %     | Silika | Radex-E |
| < 0,04            | 0,1    | 0,2     | < 0,010 | 1,2    | 2,4     | < 0,010 | 0,05   | 0,6     |
| < 0,05            | 0,4    | 2,0     | < 0,015 | 14,5   | 18,5    | < 0,015 | 9,5    | 18,2    |
| < 0,06            | 1,2    | 5,2     | < 0,020 | 51,9   | 55,0    | < 0,020 | 33,0   | 46,1    |
| < 0,07            | 2,2    | 19,5    | < 0,025 | 80,0   | 81,2    | < 0,025 | 54,3   | 65,4    |
| < 0,08            | 3,7    | 30,0    | < 0,030 | 95,0   | 97,2    | < 0,030 | 69,1   | 82,2    |
| < 0,09            | 8,5    | 45,4    | < 0,035 | 98,2   | 99,6    | < 0,040 | 87,2   | 98,2    |
| < 0,10            | 19,0   | 62,5    | < 0,040 | 99,0   | 99,99   | < 0,045 | 93,5   | 99,65   |
| < 0,15            | 48,2   | 87,1    |         |        |         | < 0,050 | 95,6   | 99,92   |
| < 0,20            | 84,0   | 94,6    |         |        |         |         |        |         |

Daß die Stahlbadtemperatur bei Chrommagnetit-zustellung höher gehalten werden kann als bei Silika, wirkt sich sehr gut auf den Schwefelgehalt aus. Es treten mehr Chargen mit sehr kleinen S-Gehalten und keine Chargen mit Schwefelgehalten über 0,040% S auf. Das bessere Einschmelzen scheint außerdem die Reaktionsfähigkeit der Schlacke positiv zu beeinflussen, da trotz höherer Temperatur eine Verbesserung der Phosphorgehalte eintrat. Im großen und ganzen kann also eine günstige metallurgische Beeinflussung vermerkt werden.

### Zusammenfassung

Kritische Betrachtung der Zustellungskosten von basischen und Silika-Gewölben auf einem 70-t-Maerz-Ofen. Die Untersuchung beweist die Vorteile der basischen Zustellung. Außer den niedrigeren Stein- und Lohnkosten pro Tonne Stahl ergibt die erhöhte Produktion bei gutem Auftragsbestand höhere Gewinnmöglichkeiten, die ihrerseits wieder die Kosten einer Ofenreise senken. Die basische Zustellung ermöglicht bei metallurgisch günstigeren Verhältnissen

eine höhere Produktion bei niedrigeren Gestehungskosten.

#### Summary

Critical observations on installing costs both of basic and silica roofs on a 70 tons Maerz furnace. The examinations show the advantages of basic linings. Besides reduced costs for bricks and wages allows the increased production higher profits, which in their turn diminish the costs of the entire campaign. The basic lining increases steel output, improves metallurgical conditions and decreases production costs.

#### Résumé

En se basant sur les valeurs obtenues pratiquement d'un four Maerz de 70 tonnes, la comparaison des coûts de la construction de four montre les avantages d'une construction entièrement basique. Outre une réduction de coûts des briques et de frais de travail pro tonne de bons lingots il en résulte également un plus grand bénéfice surtout s'il y a des commandes importantes à effectuer. La production élevée et les conditions métallurgiques plus avantageuses baissent à leur tour les frais d'exploitations.

# Kennlinie, Kenngleichung, Kennbruch

## Begriffe der Staubtechnik, I.

Von E. Feifel, Wien

*(Wenn der Nutzen einer Staubanalyse dem oft recht erheblichen Aufwand an Zeit und Kosten entsprechen soll, muß die sachgemäße Wahl und Durchführung des Meßverfahrens durch eine zweckgerechte Wiedergabe der Meßergebnisse ergänzt werden.)*

*Es werden einige charakteristische Körnungslinien von Stauben in den gebräuchlichen Arten dargestellt und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Koordinatennetze besprochen.*

*Aus der Tatsache, daß viele Kornverteilungen mit guter Näherung durch eine Exponentialgleichung beschrieben werden können, ergibt sich eine zweckmäßige Kurzbezeichnung für Staube.)*

*(If the results of a dust analysis are to compensate the work and the expenses caused by it, the proper selection and execution of the method of measurement must be supplemented by an adequate representation of the results of the measurements.)*

*A few characteristic particle size curves of dusts are represented in the conventional manner, and the advantages and drawbacks of graphs with different scales of the axis of the coordinates are discussed.*

*As many particle distributions can be described satisfactorily — though only approximately — by an exponential equation, it is possible to find adequate expressions descriptive of dusts.)*

*(Si les avantages d'une analyse de la poussière doivent correspondre aux dépenses et au temps mis au travail, il deviendrait nécessaire de compléter le choix et le procédé de mesurage par une lecture facile des résultats obtenus de mesurage. Quelques courbes caractéristiques de granulation de poussières sont représentées; les avantages et les inconvénients de différents réseaux de coordonnées sont discutés.)*

*Du fait que les distributions de particules peuvent être décrites dans la plupart des cas assez exactement par une équation exponentielle il en résulterait une formule appropriée de poussières.)*

1. Die Aufgaben der Entstaubungstechnik sind im wesentlichen dreifacher Art. Neben Forderungen betrieblicher Art tritt die Frage, wie klar wir den Mechanismus der Gemischtrennung, des Entstaubungsvorgangs, rechnerisch und konstruktiv beherrschen, und ebenso erfolgsentscheidend die Frage nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften des gasförmigen Gemischträgers und seiner festen Staubfracht.

Unter diesen Eigenschaften wieder verlangt die Zusammensetzung des Staubes nach der Größe seiner Teilchen, seine Körnung, besondere Beachtung. Die meßtechnische Lösung dieser Teilaufgabe nimmt im Fachschrifttum den ihrer Bedeutung zukommenden Raum ein; sie darf als bekannt vorausgesetzt werden. Ihr Ergebnis wird üblicherweise in der Staubkennlinie festgehalten, in der Körnungslinie  $R = f(a)$ , wo der Rückstand  $R$  jenen prozentualen Gewichtsanteil einer Staubprobe bedeutet, der auf einem Sieb mit der reellen oder ideellen Maschenweite  $a$  zurückbleibt. Je nach dem Körnungsbereich, dem im Einzelfall das besondere Interesse gilt, und je nach den Aufschlüssen, die aus der Körnungslinie erwartet werden, hat sich dann ihre Darstellungsart zu richten. Es ist aber nicht zu leugnen, daß diesbezüglich manche Körnungslinie der Praxis die wünschenswerte Anpassung vermissen läßt, und daß dadurch an sich vielleicht recht sorgfältige Meßergebnisse nicht voll zur Geltung kommen können.

Am Beispiel einiger besonders kennzeichnender Körnungslinien und ihrer Aussagen seien deshalb im folgenden die Eigenheiten der wichtigeren Darstellungsarten und ihre Vor- und Nachteile etwas näher betrachtet. Dabei können zunächst die Gesichtspunkte

für die Auswahl der Körnungslinien 1 bis 6 in den Abb. 1 bis 4 und 11 zurückgestellt bleiben, ebenso die Frage nach dem Grad ihrer Idealisierung oder ihrer Annäherung an Beispiele der realen Staubwelt. Es genüge hier der Hinweis, daß gewerbliche und industrielle Entstaubungsprobleme im wesentlichen in den Körnungsbereich von etwa 1 bis 100  $\mu$  ( $1 \mu = \frac{1}{1000}$  mm) fallen, und daß die Gesamtschar

praktisch vorkommender Körnungslinien vom selbstverständlichen Punkt ( $a=0$ ;  $R=100\%$ ) ausgehend und mehr oder weniger stetig verlaufend so ziemlich dieses ganze  $a$ - $R$ -Feld deckt.

2. Die Kennlinie im  $a$ - $R$ -Netz. Im Normalnetz der Abb. 1 mit gleichmäßig geteilter  $a$ - und  $R$ -Achse vermitteln die unverzerrten Kennlinien zweifellos die beste Übersichts-, Vergleichs- und Interpolationsmöglichkeit. So kommt z. B. der Unterschied klar zum Ausdruck, daß die Linien 1, 2 und 3 ihrem Höchstwert  $R=100\%$  ohne Wendepunkt zustreben, während die Linien 4, 5 und 6 einen solchen durchlaufen. Auch die Häufigkeitslinien  $\frac{dR}{da} = f(a)$ , d. h.

die zu 1 bis 6 gehörigen Differentialkurven 1' bis 6', unterscheiden sich deutlich untereinander insofern, als die Linien 1', 2' und 3', von denen 1' praktisch mit der Abszissenachse zusammenfällt, ihren Höchstwert  $\left(\frac{dR}{da}\right)_{\max}$  bei  $a=0$  aufweisen und mit wachsendem  $a$  ohne Wendepunkt stetig abfallen, während die Linien 4', 5' und 6' ursprünglich ansteigend einen Höchstwert dort erreichen, wo die zugehörigen Summenkurven 4, 5 bzw. 6 ihren Wendepunkt haben.

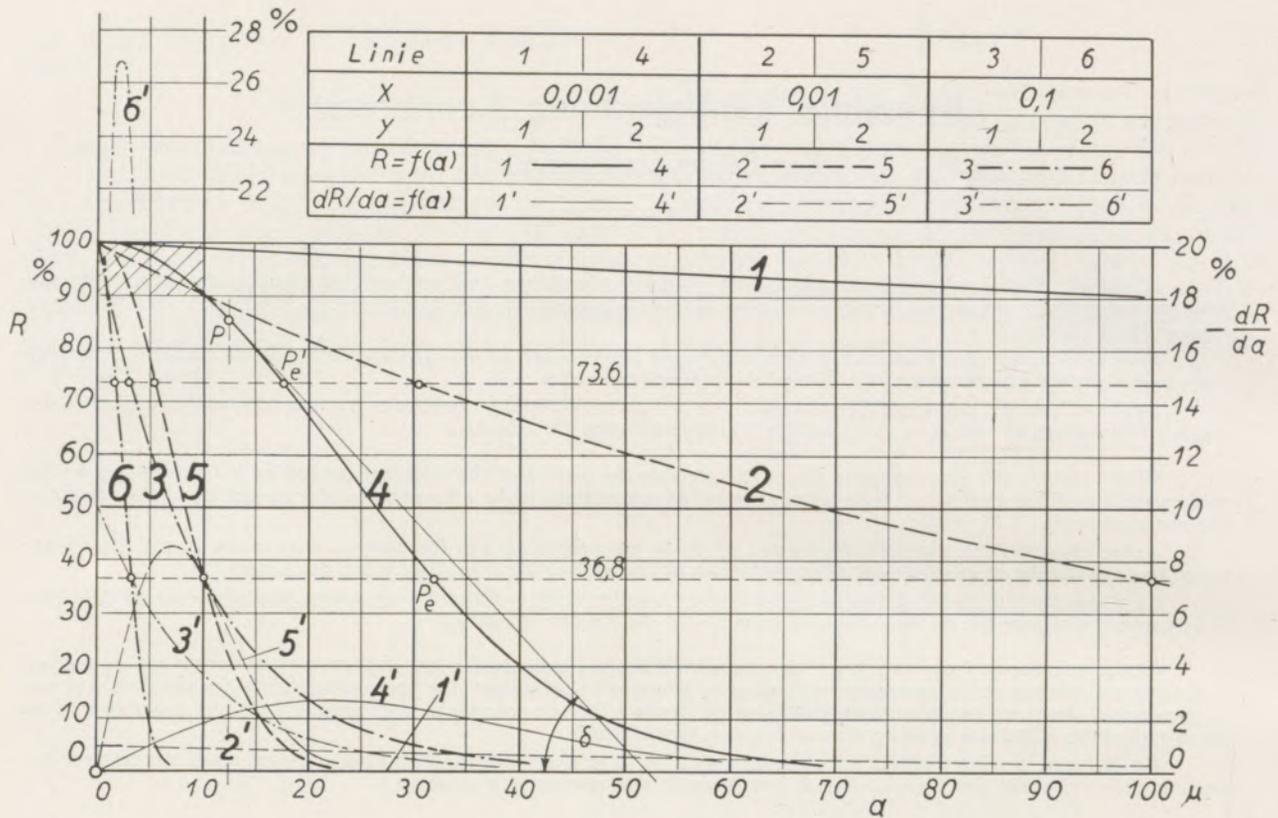


Abb. 1

Dieser Klarheit des Bildes im regulär geteilten Netz stehen aber unverkennbare Nachteile gegenüber. Es scheidet z. B. die Ablesegenauigkeit aus der Linie 6 ersichtlich an dem kleinen Abszissenmaßstab der Abb. 1, die Wahl eines größeren Maßstabes an der Bildgröße, wenn in ein und demselben Bild etwa zwei so verschieden weit greifende Linien wie 4 und 6 untergebracht werden sollen. Noch störender wirkt dann die Schwierigkeit, aus der Körnungslinie  $R=f(a)$  ihre für die Staubbeurteilung kaum zu entbehrende, weil besonders aufschlußreiche Häufigkeitslinie  $\frac{dR}{da}=f(a)$  zeichnerisch abzuleiten, wenn also beispielsweise auf die Linie 6 das Verfahren angewandt werden soll, das in Abb. 5 für die Linie 4 durchgeführt ist. Diese sei mit den Maßstäben  $M_a$  [mm] für die Einheit (1 $\mu$ ) der Korngröße a, und  $M_R$  [mm] für die Einheit (1%) des Rückstandes R aufgetragen.

Eine Tangente, z. B. im Punkt P ( $a=12,5 \mu$ ), schneidet zwischen den Ordinaten  $a=12 \mu$  und  $a=13 \mu$  ein rechtwinkliges Dreieck mit den Katheten  $M_a \cdot \Delta a = M_a \cdot 1 = M_a$  mm und  $M_R \cdot \Delta R$  mm aus. Letztere Kathete ist im willkürlichen Verhältnis

$$\frac{BC}{M_a} \frac{\text{mm}}{\text{mm}} \text{ (in Abb. 5 im Verhältnis } \frac{50}{1} \text{)}$$

zur Strecke CA gedehnt und als solche bei  $a=12,5 \mu$  als Ordinate des Punktes P' der Linie  $\frac{dR}{da}=f(a)$  aufgetragen. Der Ordinatenmaßstab dieser Linie ist

also  $\frac{BC}{M_a} M_R$ , in Abb. 5 also  $50 M_R$  [mm] je 1%.

$$\text{Aus } \int_0^{a_{\max}} \frac{dR}{da} da = \int_0^{R_{\max}} dR \text{ folgt, daß die}$$

unter 4' liegende bis zur Abszissenachse reichende Fläche verhältnisgleich der Gesamtprobe  $R = 100\%$  ist. Sie ist außerdem auch gleich der Fläche  $F = BC \cdot (M_R R_{\max})$  [mm<sup>2</sup>], weil z. B. die zu P gehörige Rückstandsstufe  $\Delta R\%$  repräsentiert wird entweder durch den senkrechten elementaren Flächenstreifen

$$f' = (M_a \cdot 1) \cdot CA = M_a \cdot (M_R \cdot \Delta R\%) \frac{BC}{M_a} =$$

$(M_R \cdot \Delta R\%) \cdot BC$  mm<sup>2</sup>, oder auch durch den gleichgroßen waagrechten Flächenstreifen. Ein Maßstab für die Fläche unter der Linie 4' ist durch die Aussage gegeben, daß  $\frac{1}{100} F$  der Rückstandseinheit (1%) entspricht.

3. Das  $\sqrt{a}$ -R-Netz. Den Nachteil geringer Ablesegenauigkeit im unteren Körnungsbereich des regulären Netzes der Abb. 1 und 5 vermeidet die in Abb. 2 und 6 gewählte Teilung der Abszissenachse: Statt der Korngrößen a [ $\mu$ ] sind die Werte  $\sqrt{a}$  aufgetragen, und zwar im Maßstab  $\sqrt{1} = 1 = M \sqrt{a}$  [mm]. Die Teilpunkte sind der Einfachheit halber wieder wie in Abb. 1 mit den a-Werten selbst beziffert; die Teilung der R-Achse ist unverändert.

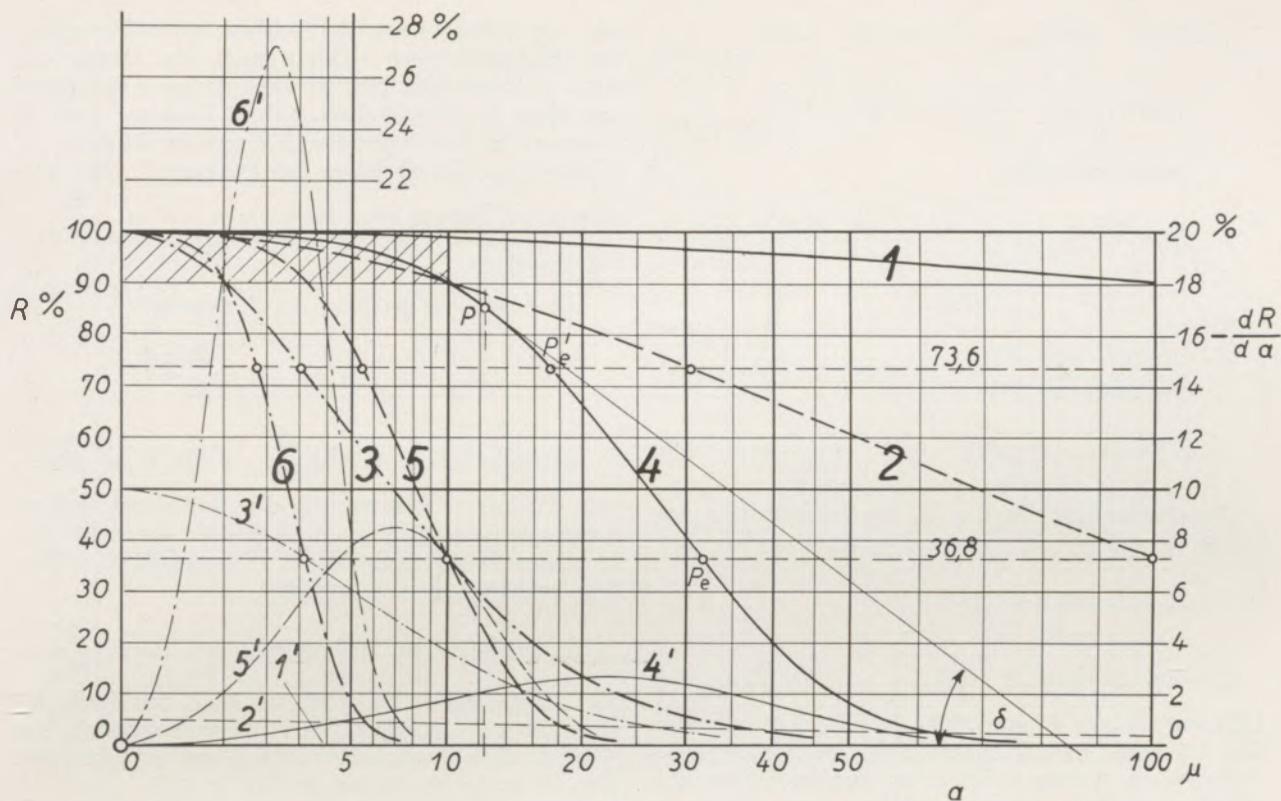


Abb. 2

Der Erfolg in Richtung einer weniger veränderlichen prozentualen Ablesegenauigkeit ist unverkennbar. In der Bildgröße der Abb. 2 steht der Spanne 0 bis 25 μ nun auf Kosten des oberen Körnungsbereichs die doppelte Länge zur Verfügung.

Die graphische Differentiation der Körnungslinie, etwa der Linie 4 in Abb. 6, in der aus Abb. 5 schon bekannten Art, liefert nun nicht unmittelbar die Häufigkeitslinie 4', also nicht  $\frac{dR}{da} = f(\sqrt{a})$ , sondern zunächst die Linie 4'', nämlich  $\frac{dR}{d\sqrt{a}} = f(\sqrt{a})$ , aus der aber 4' durch die Beziehung zu gewinnen ist

$$\frac{dR}{d\sqrt{a}} = 2\sqrt{a} \frac{dR}{da} \quad [1]$$

Die Ordinaten der Punkte P'' auf 4'' sind wieder — bei gleichbleibenden Katheten BC der Dreiecke ABC — jeweils gleich der Kathete CA; ihr Maßstab ist gegeben durch  $\frac{BC}{M\sqrt{a}} \cdot M_R$ , in Abb. 6 also durch  $5 M_R$  [mm] je 1 %.

Der Deutlichkeit halber ist dann in Abb. 6 der Ordinatenmaßstab der Häufigkeitslinie 4' gegenüber jenem von 4'' noch 10-fach vergrößert; es ist also wieder wie in Abb. 5  $\frac{dR}{da} = 1\% = 50 M_R$  [mm].

Bemerkenswert ist, daß die Höchstwerte der Linien 4' und 4'' nicht die gleiche Abszisse haben. Der Punkt P<sub>d</sub>, im regulären Netz der Abb. 5 Wendepunkt der Körnungslinie 4 mit dem häufigsten Argument a<sub>d</sub>, hat in Abb. 6 seine Rolle als Wendepunkt an P, mit der steilsten Tangente  $\left(\frac{dR}{d\sqrt{a}}\right)_{max}$  und dem Argument a<sub>s</sub> =  $\frac{1}{3} a_d$  abgegeben.

Der unter 4'' liegende, zu P'' gehörige Flächenstreifen f'' hat die Breite  $M\sqrt{a} \cdot (\sqrt{13} - \sqrt{12})$ , die Höhe  $M_R \cdot \Delta R\% \cdot \frac{BC}{M\sqrt{a} (\sqrt{13} - \sqrt{12})}$ , die Größe  $M_R \cdot \Delta R\% \cdot BC$  [mm<sup>2</sup>].

Er ist also verhältnismäßig der Rückstandsstufe  $\Delta R\% |_{\Delta a = 1\mu}$  im Punkt P. Die ganze unter 4'' liegende Fläche oder auch die gleichgroße Fläche  $F = (M_R \cdot R_{max}) \cdot BC$  entspricht dem Wert  $R = 100\%$ , und  $\frac{1}{100}F$  ist wieder ein Maß für die Rückstandseinheit 1 %.

Auch der unter P' liegende Flächenstreifen f' könnte übrigens als Maß für die zu P gehörige Rückstandsstufe  $\Delta R\% |_{\Delta a = 1\mu}$ , ferner die ganze unter 4' liegende Fläche als solches für  $R = 100\%$  herangezogen werden. Unter Beachtung der Maßstäbe ist z. B. in Abb. 6

$$f' = M_{\sqrt{a}} \cdot (\sqrt{13} - \sqrt{12}) \cdot 50 M_R \cdot \Delta R \quad \Delta a = 1\mu$$

$$= 20 M_R \cdot (\sqrt{13} - \sqrt{12}) \cdot 50 M_R \cdot \Delta R \quad \Delta a = 1\mu;$$

ferner war oben

$$f'' = M_R \cdot \Delta R \quad \Delta a = 1\mu \cdot BC = M_R \cdot \Delta R \cdot (100 M_R),$$

also

$$\frac{f'}{f''} = \frac{\text{Ordinate von } P'}{\text{Ordinate von } P''} = 10 (\sqrt{13} - \sqrt{12}) = 1,415,$$

$$\text{allgemein} = 10 (\sqrt{a + \frac{1}{2}} - \sqrt{a - \frac{1}{2}}) \quad [2]$$

Dementsprechend liegt z. B. der Schnittpunkt der Linien 4' und 4'' bei jenem Argument a, bei dem

$$\frac{f'}{f''} = 1, \text{ d. h. bei } a = 25 \mu.$$

Ob nun die Linie 4', d. h.  $\frac{dR}{da} = f(\sqrt{a})$  aus der Differentialkurve 4'' mit Hilfe der Glg. [1] oder der Glg. [2] hergeleitet wird, jedenfalls ist festzustellen: Während die Linien 1 bis 6 im regulären Netz der Abb. 1 auch dem weniger geschulten Auge schon ein recht treffendes Urteil über die Kornverteilung ermöglichen und den Charakter ihrer Häufigkeitslinien 1' bis 6' abschätzen lassen, ist dies im Potenznetz der Abb. 2\*) ohne zeichnerische Differentiation gemäß Abb. 6 mit anschließender Umrechnung nach Glg. [1] oder ohne Flächenvergleich kaum mehr denkbar.

4. Das  $\lg a$ -R-Netz. Durch den Übergang (Abb. 3 und 7) zur logarithmischen Abszissentheilung — ihre Teilpunkte bleiben wie auf dem Rechenschieber mit den Argumentwerten beziffert — wird der untere Körnungsbereich noch weiter aufgeschlossen. Die Spanne 1 bis 10  $\mu$  beansprucht nun den gleichen Anteil an der Gesamtbildlänge wie jene von 0 bis 25  $\mu$  in Abb. 2 und die fünffache Ausdehnung gegenüber Abb. 1.

Die Abszissentheilung beginnt im umrandeten Achsenursprung mit  $\lg 1 = 0$ . Entsprechend  $\lg 0 = -\infty$  ist die ganze negative Achse dem Körnungsbereich 0 bis 1  $\mu$  vorbehalten. Die Achsparallele bei  $R = 100\%$  ist Asymptote der Körnungslinie. Die Ordinatenachse (R-Achse) bleibe wieder regulär geteilt.

Der gleichbleibende, jeder Zehnerpotenz zufallende Achsenabschnitt von der Länge  $M_{\lg a} \cdot \lg 10 = M_{\lg a}$  [mm] erweist sich als großer Vorteil des Bildes, wenn sich dieses über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt. Die erhöhte Ablesegenauigkeit, falls das Interesse im wesentlichen den kleinen Korndurchmessern gilt, kann ebenso als Vorteil gebucht werden

\*) An die Stelle des Exponenten  $\frac{1}{2}$  in der Abszissentheilung nach  $\sqrt{a}$  könnte auch mit grundsätzlich gleichen Ergebnissen ein anderer Exponent  $< 1$  treten.

wie die Erleichterung der zeichnerischen Herleitung der Häufigkeitslinien 1' bis 6' nach dem Muster von Abb. 7. Im übrigen gilt für diese Aufgabe sinngemäß das schon im Anschluß an Abb. 6 Gesagte: Daß die Tangente im beliebigen Punkt P mit der Kathete AC zunächst nur die Ordinate des Punktes P'', das Verfahren im Ganzen also die Linie 4'', d. h.  $\frac{dR}{d \lg a} = f(\lg a)$  liefert.

Aus dieser erst ist über die Beziehung

$$\frac{dR}{d \lg a} = \ln 10 \cdot a \cdot \frac{dR}{da} \quad [3]$$

die Häufigkeitslinie 4', also  $\frac{dR}{da} = f(\lg a)$  zu gewinnen, die ihren Höchstwert wieder bei einem anderen Argument  $a_a$  erreicht als die Linie 4'', deren Höchstwert dem Wendepunkt  $P_s$  der Körnungslinie 4 bzw. dem zugehörigen  $a_s$  entspricht.

Der Maßstab der Ordinaten 4'' ist durch  $\frac{BC}{M_{\lg a}}$

$M_R$ , oder, da in Abb. 7  $BC = M_{\lg a}$  ist, durch  $M_R$  [mm] je 1 % gegeben. Der Ordinatenmaßstab von 4' ist in Abb. 7 gegenüber Abb. 6 und 5 nicht geändert, d. h. er ist wieder 50  $M_R$  je 1 %.

Der zu P'' gehörige Flächenstreifen von der Breite  $M_{\lg a} (\lg \frac{13}{12})$  und der Höhe  $M_R \cdot \Delta R \%$   $\Delta a = 1\mu$

$\frac{BC}{M_{\lg a} (\lg \frac{13}{12})}$  mißt mit seiner Fläche  $f'' = M_R \cdot$

$\Delta R \cdot BC$  [mm<sup>2</sup>] die Rückstandsstufe  $\Delta R \%$  (in Abb. 7 gleich 2,14 %), so daß die ganze unter 4'' liegende Fläche ein Maß für  $R = 100\%$  ergibt. Da sie außerdem gleich  $F = M_R \cdot R_{\max} \cdot BC$  [mm<sup>2</sup>] ist, folgt wieder  $\frac{1}{100} F =$  Rückstandseinheit 1 %.

Auch in Abb. 7 kann der unter P' liegende Streifen f' als Maß für die zu P gehörige Rückstandsstufe  $\Delta R \quad \Delta a = 1\mu$ , ferner die ganze unter 4' liegende Fläche als solches für  $R = 100\%$  dienen. Für das Verhältnis  $\frac{f'}{f''}$  ergibt sich dann mit Beachtung der schon erwähnten Maßstäbe

$$\frac{f'}{f''} = \frac{\text{Ordinate von } P'}{\text{Ordinate von } P''} = \frac{(M_{\lg a} \cdot \lg \frac{13}{12}) \cdot 50 M_R \cdot \Delta R}{M_R \cdot \Delta R \cdot BC}$$

oder mit  $M_{\lg a} = BC$

$$\frac{f'}{f''} = 50 \lg \frac{13}{12} = 50 \cdot 0,03476 = 1,74, \text{ allgemein}$$

$$= 50 \lg \frac{a + \frac{1}{2}}{a - \frac{1}{2}} \quad [4]$$

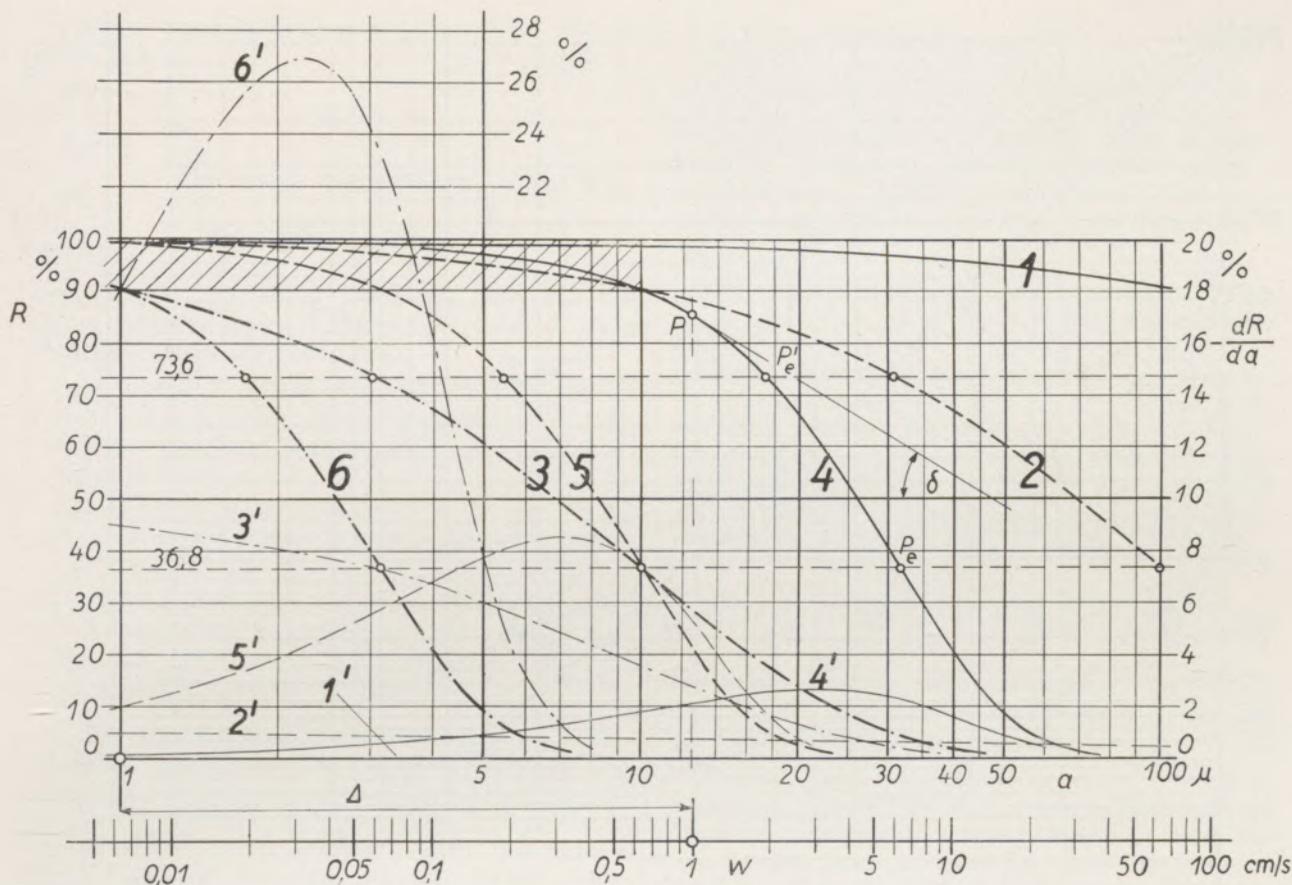


Abb. 3

Aus  $\frac{f'}{f''} = 1$  ergibt sich daraus — als Zeichenprobe — die Abszisse des Schnittpunktes der Linien 4' und 4'' zu  $a = 21,7 \mu$ .

Aber wieder ist abschließend festzustellen: Die Lesbarkeit des Linienzuges 4 hat auch in Abb. 7 wie schon in Abb. 6 gegenüber Abb. 5 entschieden verloren. Zu den Differentialquotienten  $\frac{dR}{da}$  führt wieder nur ein Umweg über die aus 4 zeichnerisch abzuleitende Linie 4''. Er birgt, wenn er nicht bis zur Linie 4' verfolgt, sondern mit der Bezugnahme auf die Aussage  $\frac{dR}{da} = 1\% = \frac{1}{100} F$  beendet wird, die Unbequemlichkeit des Flächenvergleichs  $f'' : \frac{F}{100}$  und zudem die Gefahr, daß die Lage der größten Häufigkeit verkannt wird, indem der Unterschied zwischen den Punkten  $P_s$  und  $P_d$ , zwischen den Argumenten  $a_s$  und  $a_d$  unbeachtet bleibt.

5. Das  $\lg a - \lg (100-R)$ -Netz. Ihre Verwandtschaft mit der Kurvenschar in Abb. 1 ist für die Körnungslinien der Abb. 4 noch mehr als in Abb. 2 und 3 verschleiert.

In dem Bestreben, das untere Körnungsgebiet nicht nur in Richtung der a-Achse, sondern auch der R-Achse weiter aufzuschließen, ist in Abb. 4 auch für diese Achse an Stelle der regulären eine logarith-

mische Teilung gewählt. Dem erwähnten Zweck entsprechend sind aber von dem umrandeten Ursprung aus, und zwar nach unten positiv, nicht die Logarithmen der „Rückstände R“, sondern jene der „Durchgänge  $D = (100-R)$ “ aufgetragen, die Teilpunkte allerdings wieder mit den R-Werten selbst beziffert. Der Erfolg ist überraschend, wenn etwa das in Abb. 4 schraffierte Gebiet bei gleicher Gesamtbildgröße mit dem entsprechenden Gebiet in Abb. 1 verglichen wird.

Für Sonderaufgaben in diesem Randgebiet ist die Darstellung sicherlich beachtenswert. Einen Einblick in die Häufigkeitsverteilung, lediglich aus der Abschätzung des Neigungswinkels  $\delta$  der Körnungslinien wie in Abb. 1, kann auch sie nicht mehr vermitteln. Es bedarf vielmehr, um eine Linie  $\frac{dR}{da} = f(a)$  oder  $\frac{dR}{da} = f(\lg a)$  aufzuzeichnen, wieder einer Umrechnung; aus

$$\frac{d \lg (100-R)}{d \lg a} = - \frac{a}{100-R} \cdot \frac{dR}{da} \text{ folgt}$$

$$\frac{dR}{da} = - \frac{100-R}{a} \text{ tg } \delta \quad [5]$$

wobei für die Entnahme von  $\text{tg } \delta$  aus der Zeichnung auf die Maßstäbe der Teilungen zu achten ist. In

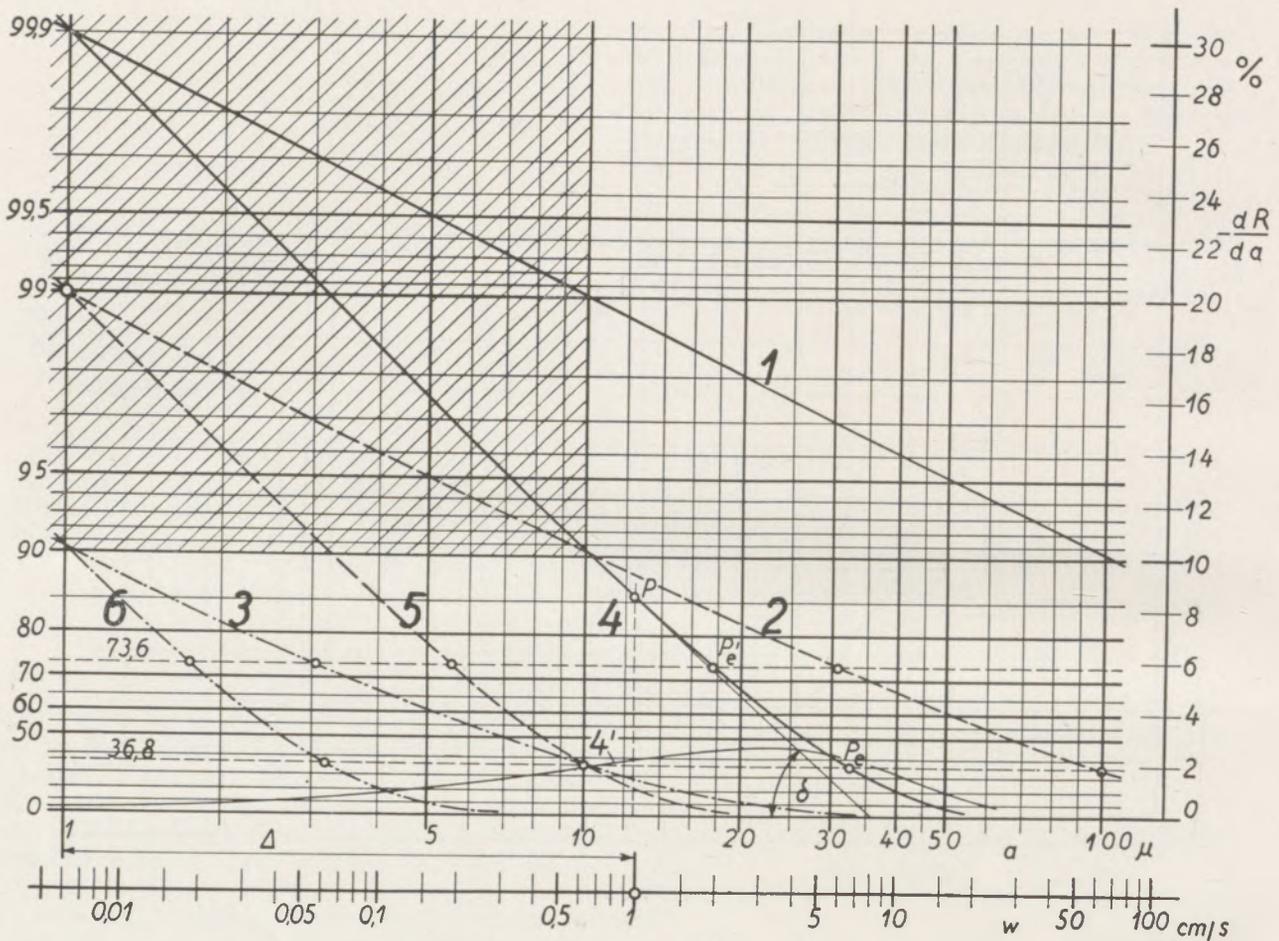


Abb. 4

Abb. 4 ist die lg a-Teilung doppelt so groß wie die Teilung für lg(100-R). Für den Punkt P der Linie 4 (a = 12,5 μ; R = 85,6 %) ergibt sich also beispielsweise

$$\frac{dR}{da} = - \frac{100 - 85,6}{12,5} \cdot 1,86 = -2,14\%$$

in Übereinstimmung mit den Abb. 5, 6 und 7.

6. Die Kennlinie als Fälligkeitslinie. In den Abb. 3, 4 und 11 ist unterhalb der lg a-Teilung eine logarithmische Teilung von der halben Länge der Zehnerpotenz eingezeichnet und mit w [cm/s] beziffert; sie hat folgende Bedeutung:

Meßtechnisch naheliegender — weil Ergebnis einer Windsichtung oder Schlämzung — und zweckmäßiger — z. B. bei der Verfolgung von Entstaubungsvorgängen im Schwerefeld oder Fliehkraftfeld — ist es oft, die R-Werte einer Staubanalyse nicht auf die Korngröße a, sondern auf die Fallgeschwindigkeit w der Teilchen in ruhender Luft zu beziehen.

Wenn der dem betreffenden Staub eigene Zusammenhang zwischen a und w, sein Fallgesetz a = f(w) (1) bekannt ist, bereitet natürlich der Übergang von einer Darstellungsweise in die andere keine Schwierigkeit. Wie die Abb. 3, 4 und 11 zeigen, lassen sich aber beide Bezugsarten in einem Bild vereinigen,

indem die beiden Abszissenachsen um einen dem Fallgesetz entsprechenden Betrag gegeneinander verschoben werden. Der Verschiebung Δ in den genannten Abbildungen liegt das Stokessche Fallgesetz zugrunde,

$$a = \delta w^{\frac{1}{2}} = 10^4 \sqrt{18 \frac{\gamma_1}{\gamma_s} \frac{\nu}{g}} \cdot w^{\frac{1}{2}} \text{ oder}$$

$$w = \frac{a^2}{\delta^2} \quad [6]$$

wobei außer a in μ und w in cm/s noch bedeuten: γ<sub>1</sub> das spezifische Gewicht des Gases, γ<sub>s</sub> das spezifische Gewicht des Staubes, ν die kinematische Zähigkeit des Gases und g die Erdbeschleunigung.

Beispielsweise wird für  $\frac{\gamma_1}{\gamma_s} = 5,56 \cdot 10^{-4}$  und  $\frac{\nu}{g} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  [cm s] der Faktor  $\delta = 12,5$  [cm<sup>1/2</sup> s<sup>1/2</sup>].

Aus Glg. [6] folgt, daß bei gleicher Bildlänge die Zehnerpotenz der lg w-Teilung nur halb so lang wie jene der lg a-Teilung wird. Der Abstand Δ [mm]

der beiden Nullpunkte ( $\lg a = \lg w = \lg l = 0$ ) ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \lg w \Big|_a = 1 \mu &= -2 \lg \delta \quad \text{zu} \\ \Delta &= M_{\lg w} \cdot (-2 \lg \delta) = -M_{\lg a} \cdot \lg \delta \\ &= -1,1 M_{\lg a} \text{ [mm]}, \end{aligned}$$

wenn  $M_{\lg w}$  und  $M_{\lg a}$  [mm] die Maßstäbe der beiden logarithmischen Teilungen, d. h. die Längen ihrer Zehnerpotenzen bedeuten.

Das Zeichen (—) bedeutet, daß die Bildlinien in Richtung der negativen Achse, also nach links, oder umgekehrt, das Netz über die Bildlinien nach rechts verschoben werden.

Der Versuch, die Körnungslinie  $R = f(a)$  mit der Fälligkeitlinie  $R = f(w)$  auch im regulären a-R-Netz oder in dem  $\sqrt{a}$ -R-Netz zu vereinigen, führt auf unerträgliche Bildlängen, wenn die Ablesegenauigkeit im unteren w-Bereich gegenüber Abb. 1 und 2 nicht leiden soll, d. h. wenn deren Maßstäbe  $M_a$  bzw.  $M_{\sqrt{a}}$  beibehalten werden sollen.

**7. Die Kenngleichung.** Kritische Betrachtungen vorstehender Art lassen sich auf zeichnerischem Weg kaum mit der Genauigkeit anstellen, die alle charakteristischen Eigenschaften von Körnungslinien oder feinere Unterschiede zwischen solchen klar hervortreten läßt. Wie bei allen staubtechnischen Fragen allgemeiner Art üblich, ist es auch hier nützlich, die Untersuchung von den Zufälligkeiten oder Unregelmäßigkeiten spezieller Staubarten loszulösen und ihr idealisierte Verhältnisse zugrunde zu legen, diese aber so zu wählen, daß sie einen möglichst umfassenden wirklichkeitsnahen Ausschnitt aus dem Gesamtgebiet beschreiben.

Es leuchtet ein, daß hiebei ein analytisch vorgelegtes Körnungsgesetz der Zeichnung überlegen ist. Es ist auch bekannt, daß sich unter den bislang vorgeschlagenen „Kenngleichungen“ eine solche von der Form des Gaußschen Fehlergesetzes, eine Exponentialformel etwa in der Schreibweise \*)

\*) Mit der Schaffung dieses Kornverteilungsgesetzes ist der Staubtechnik zweifellos ein wertvoller Dienst erwiesen. Es muß hier darauf verzichtet werden, der Frage der Autorschaft nachzugehen. Diesbezüglich sei auf eine unlängst erschienene Arbeit mit ausführlichem Schrifttumsverzeichnis von Rammler (2) verwiesen, den wir an der Aufstellung, Einführung und versuchsmäßigen Bestätigung der Formel jedenfalls in erster Linie beteiligt sehen. Ebenso bleibe die Frage der Schreibweise der wichtigen Gleichung hier unerörtert. Die Terminologie der Staubtechnik und ihre Symbole sind leider noch in lebhaftem Fluß. Bestrebungen zur Vereinheitlichung begegnen um so größeren Schwierigkeiten, je weitere Fachkreise an Staubfragen interessiert werden, je umfangreicher das einschlägige Schrifttum wird. Ein erster Schritt in der Richtung einer einheitlichen Bezeichnungs- und Schreibweise ist in der Aussprache zu begrüßen, die 1950 in Frankfurt a. M. im Ausschuß für Zerkleinerungstechnik des VDI stattgefunden hat. Weitere wünschenswerte Schritte werden noch ein gerüttelt Maß von Gemeinschaftsarbeit und Verständigungswillen erfordern. Der Verfasser wird zu gegebener Zeit nicht zögern, seine seit Jahren in allen Veröffentlichungen konsequent durchgeführten Bezeichnungen diesbezüglich zu überprüfen und zu überholen, sobald von berufener Seite abweichende Beschlüsse normiert sein werden.

$$R\% = 100 e^{-x a^y} \quad [7]$$

(e = Basis der natürlichen Logarithmen; a in  $\mu$ )

besonders empfiehlt, weil sie sich durch geeignete Wahl der Exponenten x und y sehr vielen praktisch vorkommenden, in ihrer natürlichen Zusammensetzung ungestörten Staubarten recht befriedigend anpassen läßt.

Die zahlenmäßige Auswertung der Glg. [7] wird durch die den technischen Handbüchern (Hütte; Dubbel u. a.) eingefügte Zahlentafel für  $e^{-x}$  erleichtert. Eine graphische Rechentafel des Verfassers im Rahmen der üblichen Werte von a, x und y und mit einer zumeist hinreichenden Ablesegenauigkeit bietet die Abb. 8, deren einfache Handhabung das eingzeichnete Beispiel erläutert.\*\* In der umgekehrten Richtung entspricht der Eingang in die Rechentafel der Gleichung

$$a = \left( \frac{1}{\lg e} \cdot \frac{1}{x} \lg \frac{100}{R} \right)^{\frac{1}{y}} = \left( \frac{2,30}{x} \lg \frac{100}{R} \right)^{\frac{1}{y}} \quad [7a]$$

Im übrigen hat die Exponentialformel den Weg zu einer ebenso reizvollen wie fruchtbaren Behandlung der Kornverteilungsfrage freigelegt.

Zunächst zeigt die Tabelle in Abb. 1, wie einschneidend der Verlauf der Linien 1 bis 6 von der Wahl der Exponenten x und y beeinflusst wird, und wie anschiessam an praktisch denkbare Kornverteilungen das ganze a-R-Feld schon mit einfachen Variationen dieser Exponenten zu belegen ist. Im Einzelfall haben sich x und y nach den Ergebnissen der Analyse des zu beschreibenden Staubes zu richten, und zwar genügen neben dem selbstverständlichen Wert  $R = 100\%$  für  $a = 0$  schon zwei sorgfältig ermittelte Wertpaare  $(a; R)_\alpha$  und  $(a; R)_\beta$  zur Berechnung von x und y (3). Es folgt nämlich aus

$$\lg \lg \frac{100}{R} = \lg x + y \lg a + \lg \lg e \quad [8]$$

zunächst

$$y = \frac{\lg \lg \frac{100}{R_\alpha} - \lg \lg \frac{100}{R_\beta}}{\lg \frac{a_\alpha}{a_\beta}} = \frac{\lg(2 - \lg R_\alpha) - \lg(2 - \lg R_\beta)}{\lg a_\alpha - \lg a_\beta} \quad [9]$$

und weiter

$$x = \frac{\ln 10}{a_\alpha^y} \lg \frac{100}{R_\alpha} = \frac{\ln 10}{a_\beta^y} \lg \frac{100}{R_\beta} \quad [10]$$

Obleich sich hiebei die Entnahme zweier Wertepaare aus einer Staubanlyse in erster Linie nach dem Grad der Zuverlässigkeit richten wird, der den einzelnen Meßpunkten zuzuschreiben ist, steht zu

\*\*) Unter Beachtung der Gesetzmäßigkeit der Schnitte zwischen den y-Linien und der Ordinate  $a = 10 \mu$  oder  $a = 100 \mu$  lassen sich in Abb. 8 leicht weitere Linien  $y = \text{constant}$ , z. B. auch für  $y < 1$  einzuschalten.

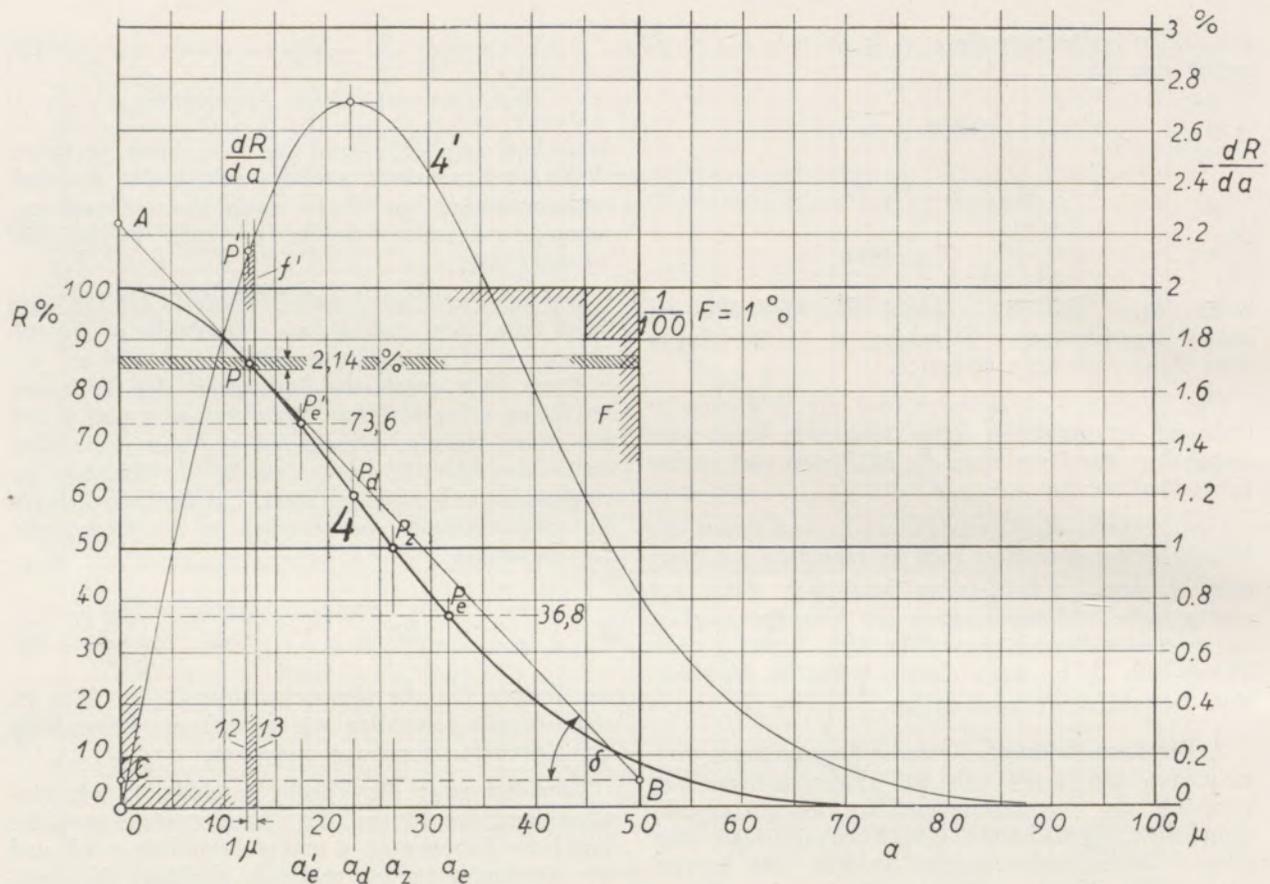


Abb. 5

erwarten, daß die Einhaltung bestimmter Entnahmeregeln die Charakterisierung und den Vergleich verschiedener Analysen vereinfachen kann. In diesem Sinne hat z. B. Mayer (4) vorgeschlagen, die Punkte der Körnungslinie mit  $R = 50\%$  und  $R = 75\%$  herauszugreifen, eine willkürliche Wahl allerdings, die weder dem Wesen der Glg. [7] noch dem Wunsch entgegenkommt, ausgeprägte Änderungen der Kornverteilung durch einen reichlichen gegenseitigen Abstand der beiden Richtpunkte zur Geltung kommen zu lassen.

Demgegenüber schlägt der Verfasser vor, dem heute schon weitgehend herangezogenen Wert  $R = \frac{100}{e} = 36,8\%$  einen ebenfalls an die Basis  $e$  geknüpften Wert, nämlich  $R = \frac{100}{e/2} = 73,6\%$  beizugesellen, weil sich aus dieser Wahl beachtliche Beziehungen ergeben.

Aus Glg. [7] folgt zunächst für den Sonderfall  $\frac{100}{R} = e$  die spezielle Korngröße\*

$$a_e = \left(\frac{\ln e}{x}\right)^{\frac{1}{y}} = \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{1}{y}} \quad [11]$$

und für  $\frac{100}{R} = \frac{e}{2}$  das Argument

Zu den speziellen Mayerschen Werten  $a \Big|_{75}$  und  $a \Big|_{50}$  besteht also die Beziehung

$$\frac{a'_e}{a_e} = \frac{a \Big|_{73,6}}{a \Big|_{36,8}} = \left( \frac{a \Big|_{75}}{a \Big|_{50}} \right)^{1,3443} \quad [15]$$

Als weitere ausgezeichnete Punkte einer Körnungslinie etwa der Form 4 in Abb. 5 können  $P_d$  und  $P_z$  gelten,  $P_d$  als Wendepunkt mit dem Höchstwert der Häufigkeit  $\left( \frac{dR}{da} \right)_{\max}$  bei der Korngröße  $a_d$ , und  $P_z$  für den Rückstand  $R = 50\%$  mit der Abszisse  $a_z$ .

Nach den bekannten Regeln für Höchstwertbestimmungen folgt aus Glg. [7] zunächst

$$\frac{dR}{da} = -xy a^{y-1} \cdot 100 e^{-xa^y} = -xy a^{y-1} \cdot R \quad [16]$$

$$\text{und aus } \frac{d}{da} \left( \frac{dR}{da} \right) = 0 \quad a_d = \left( \frac{y-1}{xy} \right)^{\frac{1}{y}} \quad [17]$$

$$\text{und } \left( \frac{dR}{da} \right)_{\max} = -100 \frac{y-1}{\left( \frac{y-1}{xy} \right)^{\frac{1}{y}} e^{-\frac{y-1}{y}} } \quad [18]$$

Zahlenbeispiel: Für die Körnungslinie 4 mit  $x = 0,001$  und  $y = 2$  ist

$$\frac{dR}{da} = -0,002 a R,$$

$$a_d = \left( \frac{1}{0,002} \right)^{\frac{1}{2}} = 22,4 \mu$$

$$\left( \frac{dR}{da} \right)_{\max} = -100 \frac{1}{22,4 e^{\frac{1}{2}}} = -2,7\%$$

Aus Glg. [7] folgt weiter für  $a_z$

$$a_z = \left( \frac{\ln 2}{x} \right)^{\frac{1}{y}} = \left( \frac{0,693}{x} \right)^{\frac{1}{y}} \quad [19]$$

im Beispiel also

$$a_z = 26,3 \mu,$$

und die Glg. [13] kann noch durch die Verhältnisse ergänzt werden

$$\frac{a_d}{a_e} = \left( \frac{y-1}{y} \right)^{\frac{1}{y}} \quad [20]$$

und

$$\frac{a_z}{a_e} = (\ln 2)^{\frac{1}{y}} \quad [21]$$

In Abb. 9 sind diese Ergebnisse zusammengestellt; in Abb. 10 sind sie zu einem Nomogramm für die Berechnung von  $x$  und  $y$  verwertet, wozu aus einer Staubanlyse die Punkte  $P_e$  und  $P'_e$ , oder wenigstens (s. Glg. [14]) zwei andere verlässliche Wertepaare vorliegen müssen. Das eingezeichnete Beispiel betrifft die Körnungslinie 4 der Abb. 5 mit den

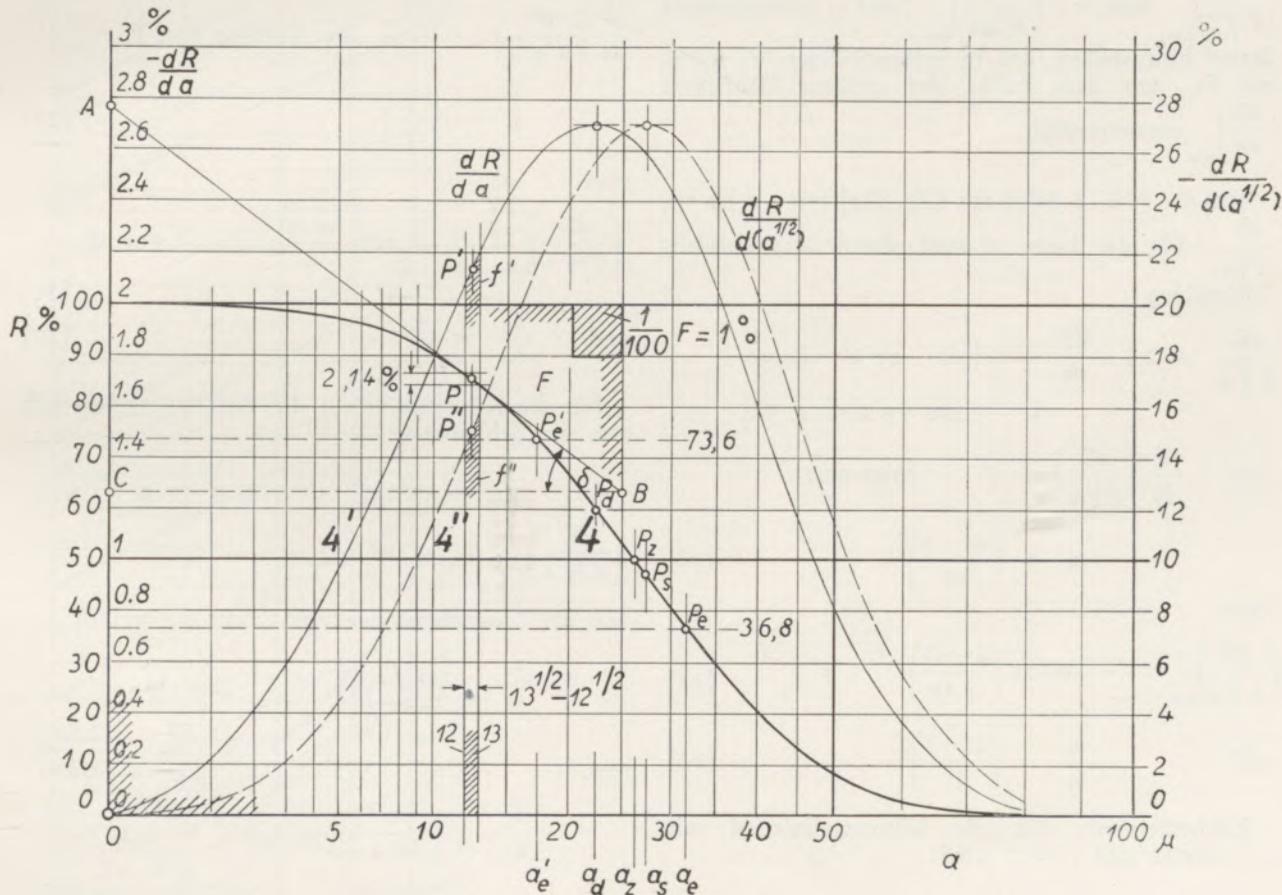


Abb. 6

Werten  $a_e = 31,6 \mu$ ;  $a'_e = 17,5 \mu$ ;  $\frac{a'_e}{a_e} = 0,554$ ;  
 $y = 2$  (Glg. D);  $a_d = 0,71 \cdot a_e = 22,4 \mu$  (Glg. F);  
 $a_z = 0,83 \cdot a_e = 26,3 \mu$  (Glg. H);  $x = 0,001$  (Glg. B).

Wie weit sich dann die für  $a_d$  und  $a_z$  aus Glg. [17] und [19] errechneten oder aus Abb. 10 entnommenen R-Werte tatsächlich in die Meßkurve einfügen, aus der die Richtpunkte  $P_e$  und  $P'_e$  entnommen sind, ist natürlich im Einzelfall zu prüfen. Jedenfalls aber erscheint der Versuch angezeigt, jede Staubanlyse nicht nur durch eine Kennlinie, etwa in einem der oben besprochenen Netze, sondern — wenigstens in erster Näherung — auch durch eine Kenngleichung etwa der Form der Glg. [7] auszudrücken, deren Exponenten  $x$  und  $y$  den Beziehungen A bis H in Abb. 10 entsprechen.

**8. Kenngleichung und Häufigkeit.** In den Netzen mit nicht regulärer Abszissenachse kann die Übereinstimmung einer gemessenen Kennlinie mit dem gerechneten Ergebnis aus ihren Richtpunkten  $P_e$  und  $P'_e$  auch noch mit Hilfe des Punktes  $P_s$  überprüft werden, weil die zugehörige Korngröße  $a_s$  in ein ähnliches Verhältnis zu  $a_e$  tritt wie  $a_d$  für Punkt  $P_d$ , bzw. wie  $a_z$  für Punkt  $P_z$ . In Abb. 6 mit der  $\sqrt{a}$ -Teilung und in Abb. 7 mit der  $\lg a$ -Teilung der Abszissenachse ist  $P_s$  der Punkt mit der steilsten Tangente der Körnungslinie, also mit  $\text{tg } \delta_{\max} = \left(\frac{dR}{d\sqrt{a}}\right)_{\max}$  bzw.  $= \left(\frac{dR}{d \lg a}\right)_{\max}$  und es ist wiederholt darauf hinzuweisen, daß in beiden Netzen  $P_s$  nicht mit  $P_d$ , mit dem Punkt der größten Häufigkeit  $\left(\frac{dR}{da}\right)_{\max}$  zusammenfällt.

Für die Abb. 6 folgt aus Glg. [16] mit  $d\sqrt{a} = \frac{da}{2\sqrt{a}}$  für die Linie 4' statt deren zeichnerischer Ermittlung

$$\frac{dR}{d\sqrt{a}} = 2\sqrt{a} \frac{dR}{da} = 2\sqrt{a} (-xy a^{y-1} R) = -200 xy a^{y-\frac{1}{2}} e^{-xa^y}.$$

Aus  $\frac{d}{da} \left(\frac{dR}{d\sqrt{a}}\right) = 0$  folgt also

$$a_s = \left(\frac{y-\frac{1}{2}}{xy}\right)^{\frac{1}{y}}, \quad [22]$$

ferner

$$\left(\frac{dR}{d\sqrt{a}}\right)_{\max} = -200 xy \left(\frac{2y-1}{2xy}\right)^{\frac{2y-1}{2y}} e^{-\frac{2y-1}{2y}} \quad [23]$$

$$\text{und} \quad \frac{a_s}{a_e} = \left(\frac{2y-1}{2y}\right)^{\frac{1}{y}} \quad [24]$$

Zahlenbeispiel: Für die Körnungslinie 4 mit  $x = 0,001$  und  $y = 2$  wird

$$a_s = \left(\frac{3}{2 \cdot 0,001 \cdot 2}\right)^{\frac{1}{2}} = 750^{\frac{1}{2}} = 27,4 \mu$$

$$\left(\frac{dR}{d\sqrt{a}}\right)_{\max} = -200 \cdot 0,001 \cdot 2 \left(\frac{3}{0,004}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{3}{4}} = -27,1\%$$

$$\text{und} \quad \frac{a_s}{a_e} = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,866 \left(\frac{27,4 \mu}{31,6 \mu}\right).$$

Mit den Punkten  $P_d$  und  $P_z$  ist  $P_s$  in Abb. 6 durch die Beziehungen verbunden

$$\frac{a_s}{a_d} = \left(\frac{y-\frac{1}{2}}{y-1}\right)^{\frac{1}{y}} \left(= \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,22\right), \text{ bzw.}$$

$$\frac{a_s}{a_z} = \left(\frac{y-\frac{1}{2}}{y-\ln 2}\right)^{\frac{1}{y}} \left(= \sqrt{\frac{3}{2(2-0,693)}} = 1,04\right).$$

Für die Abb. 7 mit der logarithmisch geteilten Abszissenachse folgt mit  $d \lg a = \frac{1}{a \ln 10} da$  für die Punkte der Linie 4' an Stelle der Tangentenmethode die Rechnung

$$\frac{dR}{d \lg a} = -100 (\ln 10) xy a^y e^{-xa^y},$$

ferner aus

$$\frac{d}{da} \left(\frac{dR}{d \lg a}\right) = 0 \quad \text{die Abszisse von } P_s$$

$$a_s = \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{1}{y}}, \quad [25]$$

also

$$\left(\frac{dR}{d \lg a}\right)_{\max} = -100 \frac{\ln 10}{e} y = -85y \% \quad [26]$$

$$\text{und} \quad \frac{a_s}{a_e} = 1 \quad [27]$$

Für die Körnungslinie 4 der Abb. 7 ergeben sich also die Zahlenwerte

$$a_s = (1000)^{\frac{1}{2}} = 31,6 \mu = a_e,$$

$$\left(\frac{dR}{d \lg a}\right)_{\max} = -85 \cdot 2 = -170 \%,$$

und die Zusammenhänge von  $P_s$  mit  $P_d$  und  $P_z$

$$\frac{a_s}{a_d} = \left(\frac{y}{y-1}\right)^{\frac{1}{y}} = 2^{\frac{1}{2}} = 1,41$$

$$\text{bzw.} \quad \left(\frac{31,6 \mu}{22,4 \mu}\right)$$

$$\frac{a_s}{a_z} = \left(\frac{1}{\ln 2}\right)^{\frac{1}{y}} = 1,44^{\frac{1}{2}} = 1,2$$

$$\left(\frac{31,6 \mu}{26,3 \mu}\right).$$

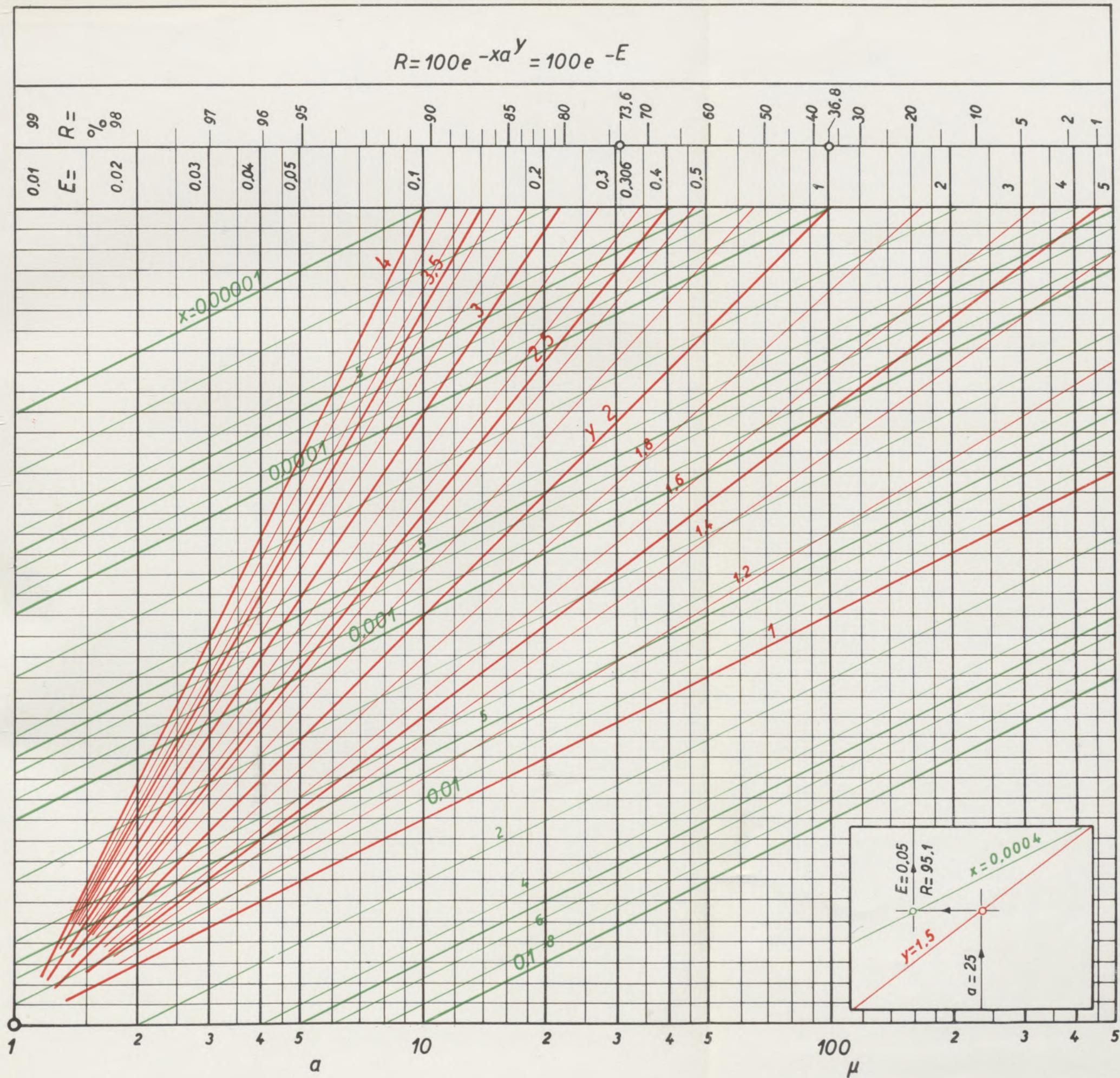


Abb. 8



und

$$\operatorname{tg} \delta \Big|_{a=0} = \frac{0}{0} = \frac{y}{e^{x \cdot a^y}} \Big|_{a=0} = y \quad [30]$$

In Abb. 4 steuert also jede Kennlinie den unendlich fernen Punkt ( $a = 0$ ;  $R = 100\%$ ) unter einer wachsenden Neigung  $\delta$  an, deren  $\operatorname{tg}$  für diesen Punkt den Grenzwert  $y$  erreicht, also gleich dem Exponenten  $y$  der betreffenden Kenngleichung ist. Die charakteristischen Wendepunkte der Linien 4, 5 und 6 in Abb. 1 sind verschwunden.

9. Das  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz. Zu einem logischen Abschluß ist die Netzfrage in Abb. 11 gelangt. Schon die Glg. [8] hat mit dem linearen Zusammenhang zwischen  $\lg a$  und  $\lg \lg \frac{100}{R}$  für die Exponentialformel Glg. [7] die Möglichkeit einer besonders einfachen Darstellung erkennen lassen. Darüber hinaus erweist sich das Netz der Abb. 11 aber auch für die Wiedergabe jener Staubanalysen recht brauchbar, deren einzelne Meßwerte sich nur widerwillig oder gar nicht einem Gesetz von der Form der Glg. [7] fügen. Die energische Streckung gemessener Körnungslinien bei ihrer Übertragung in ein Netz gemäß Abb. 11 bringt zumindest den Vorteil, daß sich die Berechtigung einer die Meßpunkte ausmittelnden Geraden — als solche stellt sich die Glg. [7] ja dar — beurteilen läßt, sofern das Auge hinreichend geübt ist, überall in dem ganz ungleichmäßig geteilten Feld prozentuale Abweichungen der Meßpunkte von der Ersatzgeraden abzuschätzen. Jedenfalls hat das Netz in der Fachwelt so lebhaften Anklang gefunden, daß es gelegentlich schon als „Körnungsnetz“ schlechtweg bezeichnet wird.\*)

In den Abb. 11 und 12 sind in Übereinstimmung mit Glg. [8] auf der Abszissenachse die Logarithmen von  $a$ , auf der Ordinatenachse jene von  $\lg \frac{100}{R}$  aufgetragen, und zwar vom umrandeten Nullpunkt aus,

\*) Mit diesem Körnungsnetz ist der Nutzen der Exponentialformel für die Staubtechnik in wirkungsvoller Weise ergänzt. Die Darstellungsweise drängt sich wohl jedem an nomographischen Rechenbehelfen interessierten Benützer der Glg. [7] auf. Auch beim Verfasser war dies der Fall, als er 1937 der Gleichung zum erstenmal im Schrifttum begegnete. Trotzdem ist der entwicklungsgeschichtliche Beitrag sehr zu begrüßen, den Rammler (2) diesem nützlichen Werkzeug des Staubtechnikers gewidmet hat, mit dessen Einführung sein Name ebenso verknüpft bleibt wie mit der Exponentialformel selbst.

Für das Netz der Abb. 11 empfiehlt sich zwanglos der Name  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz, im Einklang mit

- $a - R$  — Netz für Abb. 1,
- $\sqrt{a} - R$  — Netz für Abb. 2,
- $\lg a - R$  — Netz für Abb. 3 und
- $\lg a - \lg(100-R)$  — Netz für Abb. 4

Diese Bezeichnungsweise ist, wenn auch etwas umständlich, doch sinnfälliger und eindeutig gegenüber neutralen Namen wie „Körnungsnetz“, „Kornaufbaunetz“, „einfach, doppelt, zweifach-logarithmisches Netz“ u. a. Angesichts der nicht ganz unumstrittenen Autorschaft schließt sich der Verfasser dem Vorschlag Rammlers an, die Netzbezeichnung an keinen Personennamen zu knüpfen.

d. h. vom Punkt ( $\lg 1 = 0$ ;  $\lg \lg \frac{100}{10} = 0$ ), positive Werte nach rechts bzw. unten mit den Maßstäben  $M_{\lg a}$  [mm] für  $\lg 10 = 1$  und  $M_{\lg \lg \frac{100}{R}}$  [mm] für  $\lg \lg \frac{100}{79,43} = (-) 1$ .

In den Abb. 11 und 12 verhalten sich die beiden Maßstäbe wie 2 : 1. Daß die Teilpunkte wieder nur mit den Argumentwerten  $a$  bzw.  $R$  beziffert sind, ist nach dem Vorgang der anderen Netze mit irregulär geteilten Achsen selbstverständlich. Dagegen bedarf, und zwar mit Rücksicht auf bekannte käufliche Netzblätter, die Wahl der Achsenrichtungen noch einiger Worte. Das verbreitete Blatt 421½ von Schleicher & Schüll, Einbeck-Hannover, läßt die  $R$ -Werte von oben nach unten wachsen, entsprechend einer von unten nach oben führenden positiven Ordinatenachse. Auf Abb. 11 übertragen würde diese Wahl bedeuten, daß die Körnungslinien mit wachsendem  $a$  nicht mehr wie in allen anderen Abbildungen von der linken oberen Blattecke nach unten rechts, sondern von links unten nach rechts oben verlaufen. Ein einleuchtender oder gar zwingender Grund für diese Umkehr, die das gewohnte Bild durchbricht und den Übergang aus einem anderen Netz zum  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz unnötig erschwert, ist nicht zu erkennen. Die folgenden Betrachtungen bleiben im übrigen von dieser Frage unberührt.

Wenn im Netz der Abb. 11 oder 12 eine Gerade zwei verlässliche Meßpunkte einer Staubanalyse verbindet oder eine größere Zahl von Meßpunkten mehr oder weniger zwanglos ausmittelt, wenn mit anderen Worten der Versuch aussichtsreich erscheint, das Ergebnis der Analyse in einer Exponentialgleichung der Form  $R = 100 c^{-x a^y}$  zu kleiden, so bieten sich zur Ermittlung der Exponenten  $x$  und  $y$  verschiedene Wege:

a) Die Glgn. [9] und [10] sind mit beliebigen Wertepaaren, z. B. mit jenen der Punkte  $P_e$  und  $P'_e$  selbstverständlich auch auf die Abb. 11 anzuwenden. Die erste Gleichung führt hier zu der Aussage, daß

$$y = \operatorname{tg} \delta \quad [31]$$

daß also im vorliegenden Netz die im  $\lg a - \lg(100-R)$ -Netz der Abb. 4 nur dem unendlich fernen Punkt ( $a = 0$ ;  $R = 100\%$ ) zukommende Neigung nun der ganzen Körnungslinie eigen ist. Linien mit gleichem  $y$  verlaufen parallel. Die Folgerung gleichbleibenden Abstandes — in Richtung der Abszissenachse — zweier Körnungslinien mit gleichem  $y$  in Abb. 11, übrigens auch in Abb. 3 und 4 mit ihrer ebenfalls logarithmisch geteilten Abszissenachse, also die Folgerung, daß z. B.

$$\lg a_e - \lg a'_e \Big|_4 = \lg a_e - \lg a'_e \Big|_5,$$

entspricht im regulären Netz der Abb. 1 die Aussage, daß

$$\frac{a_e}{a'_e} \Big|_4 = \frac{a_e}{a'_e} \Big|_5,$$

oder allgemein, daß Linien mit gleichem  $y$  auf Parallelen zur Abszissenachse verhältnismäßige Stücke abschneiden (5). Gleiche Exponenten  $x$  kommen, wie schon an Hand von Glg. [7] besprochen, in einem gemeinsamen Schnittpunkt der betreffenden Körnungslinien auf der Ordinatenachse zum Ausdruck.

b) Die beiden Richtpunkte  $P_e$  und  $P'_e$  für die

Rückstände  $\frac{100}{e}$  und  $\frac{100}{\frac{e}{2}}$  liefern das Verhältnis  $\frac{a'_e}{a_e}$

und damit den Zugang zum Nomogramm der Abb. 10 mit ihren Formeln A bis H.

Zwei Richtpunkte, allgemein  $(a; R)_\alpha$  und  $(a; R)_\beta$ , oder im besonderen die Punkte  $P_e$  und  $P'_e$ , d. h.  $(a_e; 36,8)$  und  $a'_e; 73,6$ ) führen auch mit Hilfe der Abb. 8 auf den Exponenten  $y$ . Aus

$$E_\alpha = x a_\alpha^y \text{ und } E_\beta = x a_\beta^y$$

folgt nämlich allgemein

$$y = \frac{\lg E_\alpha - \lg E_\beta}{\lg a_\alpha - \lg a_\beta} = \frac{s_E}{s_a}$$

d. h.  $y$  ergibt sich aus Abb. 8 als Verhältnis zweier Strecken, von denen  $s_a$  auf der  $a$ -Achse als Abstand zwischen  $a_\alpha$  und  $a_\beta$ ,  $s_E$  auf der  $E$ -Achse als Abstand zwischen  $E_\alpha$  und  $E_\beta$  bzw. auf der  $R$ -Achse als Abstand zwischen  $R_\alpha$  und  $R_\beta$  gemessen wird.

Für die Richtpunkte  $P_e$  und  $P'_e$  ist im besonderen, da die  $E$ - und  $a$ -Teilungen mit gleichem Modul  $M$  aufgetragen sind,

$$y = \frac{(\lg 1 - \lg 0,31) M}{(\lg a_e - \lg a'_e) M} = \frac{0,509 M}{(\lg a_e - \lg a'_e) M} = \frac{\text{const. } M}{(\lg a_e - \lg a'_e) M}$$

(vgl. die durch eingekreiste Punkte begrenzte Strecke auf der  $E$ - $R$ -Achse in Abb. 8).

Einer der beiden Richtpunkte liefert dann auch noch den Exponenten  $x$ , indem  $y$  in Abb. 8 im Sinne des Ablesebeispiels verwertet wird.

c) Einen einfachen Weg weist auch Abb. 12 bzw. Glg. [8] mit  $a = 1\mu$ , also die Beziehung  $\lg x =$

$$\lg \lg \frac{100}{R} - \lg \lg e = \lg \lg \frac{100}{R} - \lg \lg \frac{100}{36,8}$$

Es ist entweder

$$x = \frac{\lg \frac{100}{R} \Big|_{a=1\mu}}{\lg e} = 2,3 \lg \frac{100}{R} \Big|_{a=1\mu} \quad [32]$$

oder

$$x = 10^{\lg \lg \frac{100}{R} - \lg \lg \frac{100}{36,8}} \quad [33]$$

Für die Zahlenrechnung ist hierbei nur zu beachten, daß die den Exponenten von 10 repräsentierende Strecke  $p'_i$  in Abb. 12 negatives Vorzeichen hat; wenn also  $p'_i$  und die Längeneinheit  $M_{\lg \lg \frac{100}{R}} = m'_i$  der Ordinatenenteilung in mm gemessen werden, folgt

$$x = 10^{-\frac{p'_i}{m'_i}} \quad [33a]$$

Zahlenbeispiel: Für Linie 4 in Abb. 12 ist  $R \Big|_{a=1\mu} = 99,9\%$ , ferner

$$\frac{p'_i}{m'_i} = 3, \text{ also}$$

entweder

$$x = 2,3 (2 - 1,99957) = 2,3 \cdot 0,00043 =$$

0,001 oder

$$x = \frac{1}{10^3} = 0,001.$$

Die Aussage

$$y = \text{tg } \delta \text{ liefert unter Beachtung } M_{\lg a} = m_i$$

aus Abb. 12

$$y = \frac{p'_i}{m'_i} : \frac{p_i}{m_i} \quad [34]$$

für Linie 4 also beispielsweise

$$y = 3 : \frac{3}{2} = 2.$$

Aus einer geraden Körnungslinie, z. B. aus 4 in Abb. 12, ist eine auch nur angenäherte Vorstellung über die Häufigkeitsverteilung des betreffenden Staubes ohne punktweise Berechnung der Differentialquotienten  $\frac{dR}{da}$  nicht mehr zu gewinnen. Nach der Ermittlung der Exponenten  $x$  und  $y$  steht die Glg. [16] zur Verfügung; ihr Ergebnis, über  $a$  aufgetragen, unterscheidet sich in nichts von der Kurvenschar 1' bis 6' in Abb. 1, oder, über  $\lg a$  aufgetragen, von dem Bild, das in Abb. 3 vollständig, in Abb. 4 und 11 der Kürze halber nur für die Linie 4 eingezeichnet ist. Zum gleichen Ergebnis kann aber auch Abb. 12 unmittelbar, unter Umgehung der Exponenten  $x$  und  $y$ , führen: Aus

$$d \left( \lg \lg \frac{100}{R} \right) = -\frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \frac{dR}{R \lg \frac{100}{R}} \text{ und}$$

$$d \lg a = \frac{1}{\ln 10} \frac{da}{a} \text{ wird mit } \ln 10 = 2,30$$

$$\frac{d \left( \lg \lg \frac{100}{R} \right)}{d \lg a} = \operatorname{tg} \delta = - \frac{1}{2,3} \frac{1}{\lg \frac{100}{R}} \frac{a}{R} \frac{dR}{da},$$

$$\text{oder} \quad \frac{dR}{da} = - 2,3 \operatorname{tg} \delta \cdot \frac{R}{a} \lg \frac{100}{R} \quad [35]$$

Für die Entnahme von  $\operatorname{tg} \delta$  aus Abb. 12 ist wieder das Verhältnis der Maßstäbe ( $M_{\lg a} : M_{\lg \frac{100}{R}} = m_1 : m_2 = 2$ ) zu beachten. Im Falle einer geraden Körnungslinie, wenn also die Körnung dem Exponentialgesetz folgt, ist bekanntlich  $\operatorname{tg} \delta = \gamma$ . Die Glg. [35] bleibt aber auch verwendbar, wenn sich die Körnungslinie im Netz der Abb. 12 gekrümmt zeigt, wenn also an die Stelle der Linie 4 die Tangente an eine solche Kurve, etwa im Punkt P, tritt.

Der Rechnungsgang zeigt sich also identisch mit dem oben auf die anderen Netze angewandten Verfahren: Bestimmung einer die Neigung der Körnungslinie gegen die a-Achse messenden Größe (Kathete AC; Winkel  $\delta$ ; Linie 4') und Umrechnung auf die Differentialquotienten  $\frac{dR}{da}$  mit Hilfe eines Faktors  $\Phi$ , der einer etwaigen Bildverzerrung im Netz und dem Verhältnis seiner Achsenmaßstäbe Rechnung trägt.

Für den Punkt P ( $a = 12,5 \mu$ ;  $R = 85,6 \%$ ) der Abbildungen sind in der Zahlentafel 1 die verschiedenen zu  $\frac{dR}{da}$  führenden Wege der besprochenen Netze zusammengestellt. Die den Abb. 1 bis 4 und 11 entnommenen (verzerrten) und die mit  $\varphi_M$  richtiggestellten (unverzerrten) Winkel  $\delta$  sind für den Rechnungszweck belanglos und nur vergleichshalber aufgenommen. Die unverzerrte Darstellung im regulär geteilten Netz (Abb. 1) schneidet jedenfalls wie

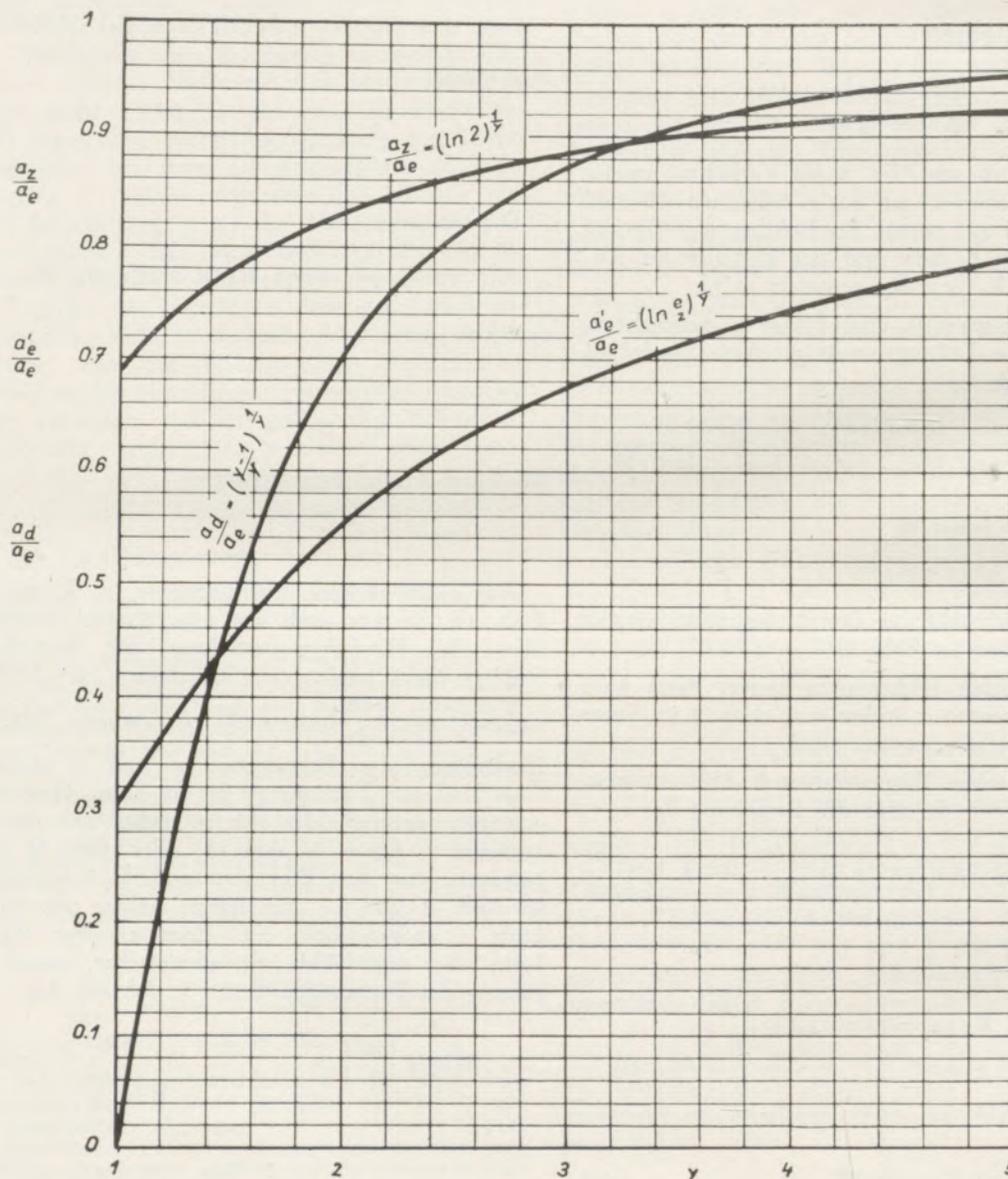


Abb. 9

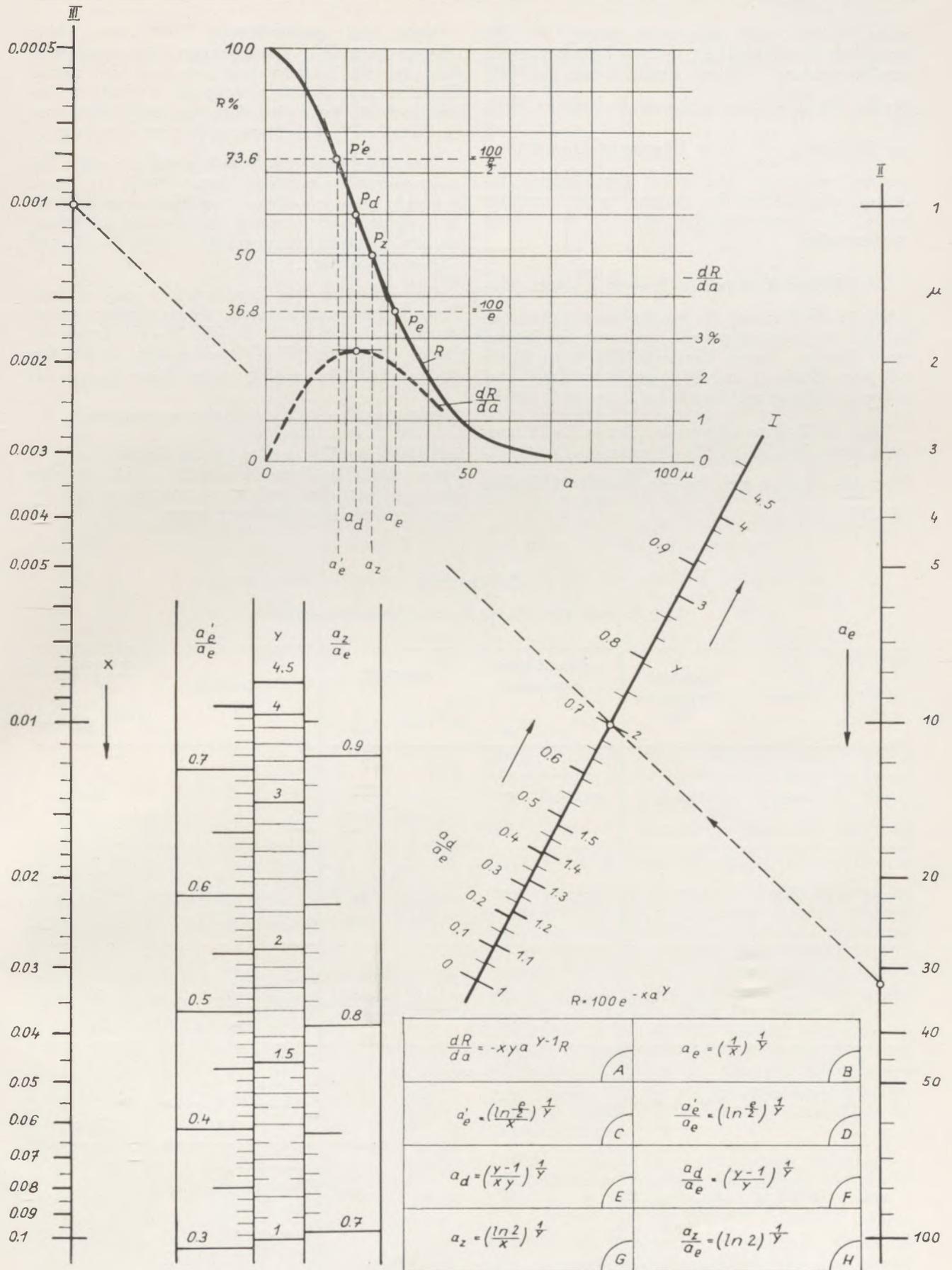


Abb. 10

schon optisch auch rechnerisch günstig ab. Wo mangelnde Deutlichkeit im unteren Körnungsbereich ihre Anwendung verbietet, empfiehlt sich die Wahl des  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netzes, weil auch die anderen Netze zur Häufigkeit  $\frac{dR}{da}$  einen Übergangsfaktor  $\Phi = 1$  erfordern, rechnerisch also keine Vereinfachung bedeuten und daneben den großen Vorteil vermissen lassen, die Exponentialgleichung [7] als Gerade wiederzugeben.

10. Beliebige Kennlinie im  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz. BildmäÙig ist die Wirkung der verschiedenen Netze noch in Abb. 13 zusammengestellt, und zwar am Beispiel eines Staubes, dessen Körnungslinie im regulären a-R-Netz (Skalen I und IV) von  $R = 100\%$  bei  $a = 0$  geradlinig auf  $R = 0$  bei  $a = 100\%$  abfällt.

Zum  $\sqrt{a}$ -R-Netz gehören die Skalen II—IV, zum  $\lg a$ -R-Netz die Skalen III—IV, zum  $\lg a - \lg(100-R)$ -Netz III—V, und zum  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz schließlich III—VI.

Unter den entsprechenden Linienzügen (dünn schwarz gestrichelt, strichpunktiert und ausgezogen) hebt sich der Letztere durch seinen in den oberen Rückstandswerten fast geradlinigen Verlauf ab, bemerkenswert, weil seine Ausgangslinie (dickschwarz im Netz I—IV) dem Exponentialgesetz nicht folgt.

Der als Sonderfall im Beispiel gewählte lineare Zusammenhang des regulären Netzes (100-R) = const. a besteht auch nach seiner Logarithmierung, d. h. im  $\lg a - \lg(100-R)$ -Netz, womit die Identität der Linien in den so völlig verschiedenen Netzen I—IV und III—V erklärt ist.

Um schließlich die Exponenten x und y jener Kenngleichung zu bestimmen, die als genäherter Ausdruck der Linien I—IV, II—IV, III—IV, ferner der Linien III—V und III—VI gelten darf, ist aus den Richtpunkten  $P_e$  und  $P'_e$  einer dieser Linien das

$$\text{Verhältnis } \frac{a'_e}{a_e} = \frac{26,4}{63,2} = 0,418 \text{ zu entnehmen, das}$$

mit Hilfe von Abb. 9 oder 10 (Glg. D) auf  $y = 1,35$  führt. Die Glg. B im Nomogramm Abb. 10 oder dieses selbst liefert noch  $x = 0,00365$ , so daß die gesuchte Exponentialgleichung lautet

### Zahlentafel 1

Gültig für Punkt P ( $a = 12,5 \mu$ ;  $R = 85,6\%$ ) der Körnungslinie 4.

| Abb. Nr.  | Netzart                         | Verhältnis der Maßstäbe $\varphi_M$         | aus der Abbildung entnommen |                | unverzerrt                  |                | Übergangsfaktor $\Phi$  | $\frac{\text{tg } \delta \cdot \varphi_M}{\Phi} = \Delta R \% \Big _{\Delta a = 1 \mu}$ |
|-----------|---------------------------------|---|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|---|---|
|           |                                 |   | tg $\delta$                 | $\delta$<br>ca | tg $\delta \cdot \varphi_M$ | $\delta$<br>ca |   |   |
| 1 und 5   | a-R                             | $M_a : M_R = 2$                             | — 1,07                      | 47°            | — 2,14                      | 65°            | 1   | — 2,14 %  |
| 2 und 6   | $\sqrt{a}$ -R                   | $M_{\sqrt{a}} : M_R = 20$                   | — 0,755                     | 37°            | — 15,1                      | 86°            | $2\sqrt{a} = 2\sqrt{12,5} = 7,07$   | — 2,14 %<br>[Glg. 1]  |
| 3 und 7   | $\lg a$ -R                      | $M_{\lg a} : M_R = 100$                     | — 0,614                     | 31°            | — 61,4                      | 89°            | $(\ln 10) \cdot a = 2,3 \cdot 12,5 = 28,8$  | — 2,14 %<br>[Glg. 3]  |
| 4         | $\lg a - \lg(100-R)$            | $M_{\lg a} : M_{\lg 100-R} = 2$             | 0,925                       | 42°            | 1,85                        | 62°            | $\frac{-a}{100-R} = \frac{-12,5}{100-85,6} = -0,87$   | — 2,14 %<br>[Glg. 28]   |
| 11 und 12 | $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ | $M_{\lg a} : M_{\lg \lg \frac{100}{R}} = 2$ | 1                           | 45°            | 2                           | 63°            | $\frac{-a}{(\ln 10) \cdot R \lg \frac{100}{R}} = \frac{-12,5}{2,3 \cdot 85,6 \lg \frac{100}{85,6}} = -0,94$ | — 2,14 %<br>[Glg. 35]   |

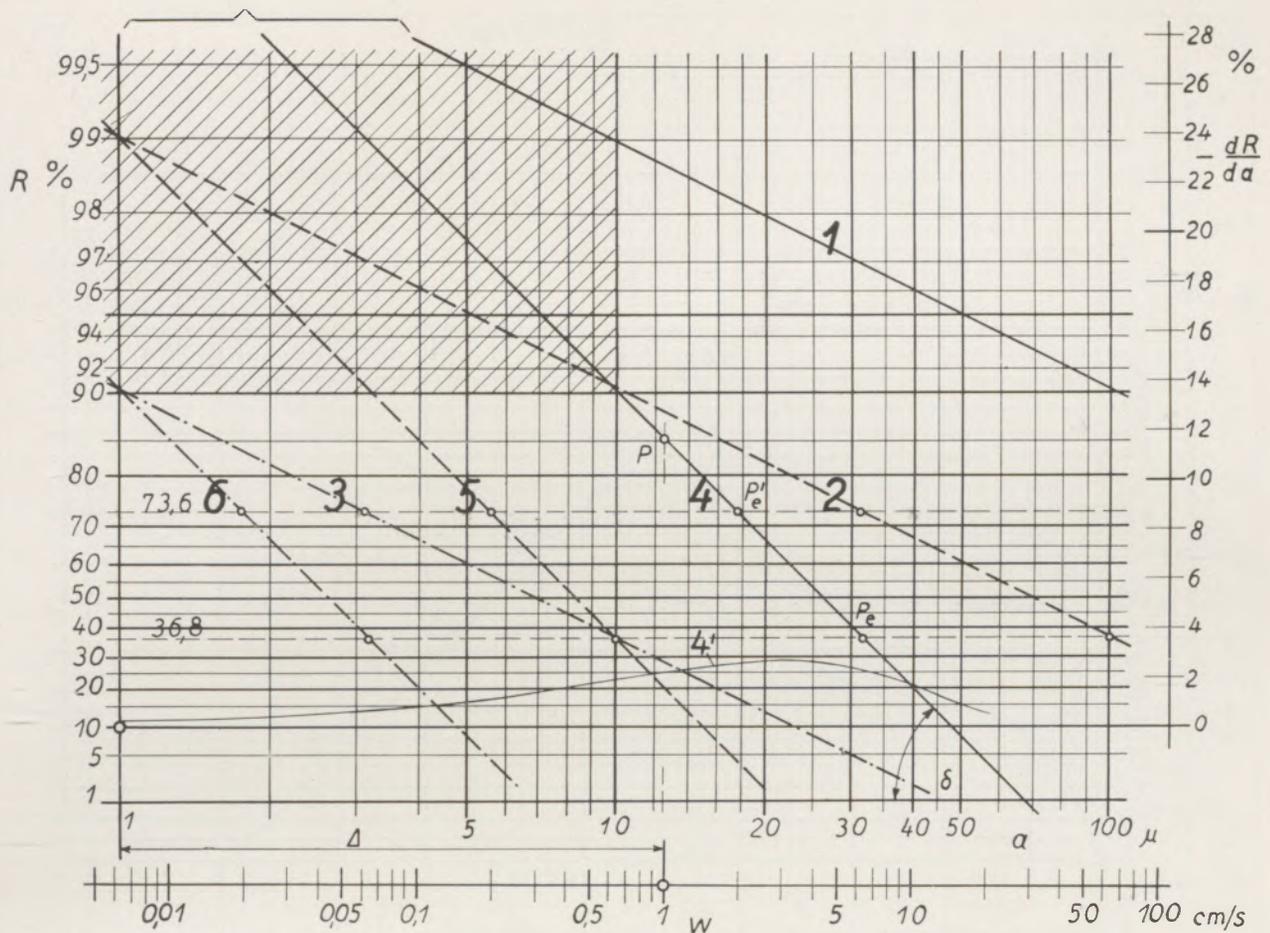


Abb. 11

$$R \% = 100 e^{-0,00365 a^{135}} \quad [36]$$

Ihr Bild (dick rot I—IV) in Abb. 13 schmiegt sich eng an die schwarze Ausgangslinie an, von der es erst unterhalb  $P_e$ , für Rückstände  $R < 36,8 \%$ , für Korngrößen  $a > 63,2 \mu$ , zunehmend abweicht, in einem Gebiet also, das für viele Entstaubungsaufgaben ohnedies schon außerhalb der Gewährleistungsfrage liegt.

Im  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz liefert die Kenngleichung [36] die rote Gerade III—VI durch die Richtpunkte  $P_e$  und  $P'_e$  der schwarzen Kurve III—VI.

**11. Der Kennbruch.** Das Ergebnis einer speziellen Staubanalyse oder das ideelle Objekt einer theoretischen Untersuchung kann keinesfalls in Tabellenform, aber auch zeichnerisch als Kennlinie nicht so bündig und doch treffend beschrieben werden, daß es einerseits der raschen und bequemen Verständigung in Staubfragen, und andererseits dem Wunsch genügen könnte, eine Sachlage klarer als mit so allgemeinen Begriffen wie „Grobstaub“, „Feinstaub“ und ähnlichem zu kennzeichnen. Diesem unverkennbaren Bedürfnis nach einer Kurzbezeichnung von Stäuben kann erst eine Kenngleichung entsprechen,

also z. B. die Glg. [7] mit ihren Exponenten  $x$  und  $y$  oder mit einer darauf beruhenden Aussage. In diesem Sinne hat auch tatsächlich Glg. [7] und ihr spezifisches Bild, das  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz, im Schrifttum schon zu verschiedenen Vorschlägen angeregt.

Die naheliegende Angabe der Körnungskonstanten  $x$  und  $y$  oder gleichbedeutender Symbole anderer Schreibweisen der Glg. [7], also etwa die Benennung des Staubes in Abb. 13 als „Staub 0,00365/1,35“, bedeutet immerhin mit der vorausgehenden rechnerischen (s. Glg. [9]/[10]) oder graphischen (siehe Abb. 12) Ermittlung dieser Exponenten eine fortgeschrittene Vorarbeit. Sie bedeutet auch eine als Bejahung mißzuverstehende Antwort auf die Frage, ob die Exponentialformel im Einzelfall mehr als eine erste Annäherung an den tatsächlichen Körnungsverlauf vermittelt, und sie ermangelt schließlich der Anschaulichkeit.

Dieser Einwand ist — wenigstens teilweise — auch gegen den Vorschlag von Anselm (6) zu erheben, den Staub durch den zum Rückstand  $\frac{100}{e} = 36,8 \%$ , zum Richtpunkt  $P_e$  gehörigen Abszissenwert, in unserer Schreibweise also durch den Relaxationswert  $a_e$ , und durch den unserem Exponenten  $y$

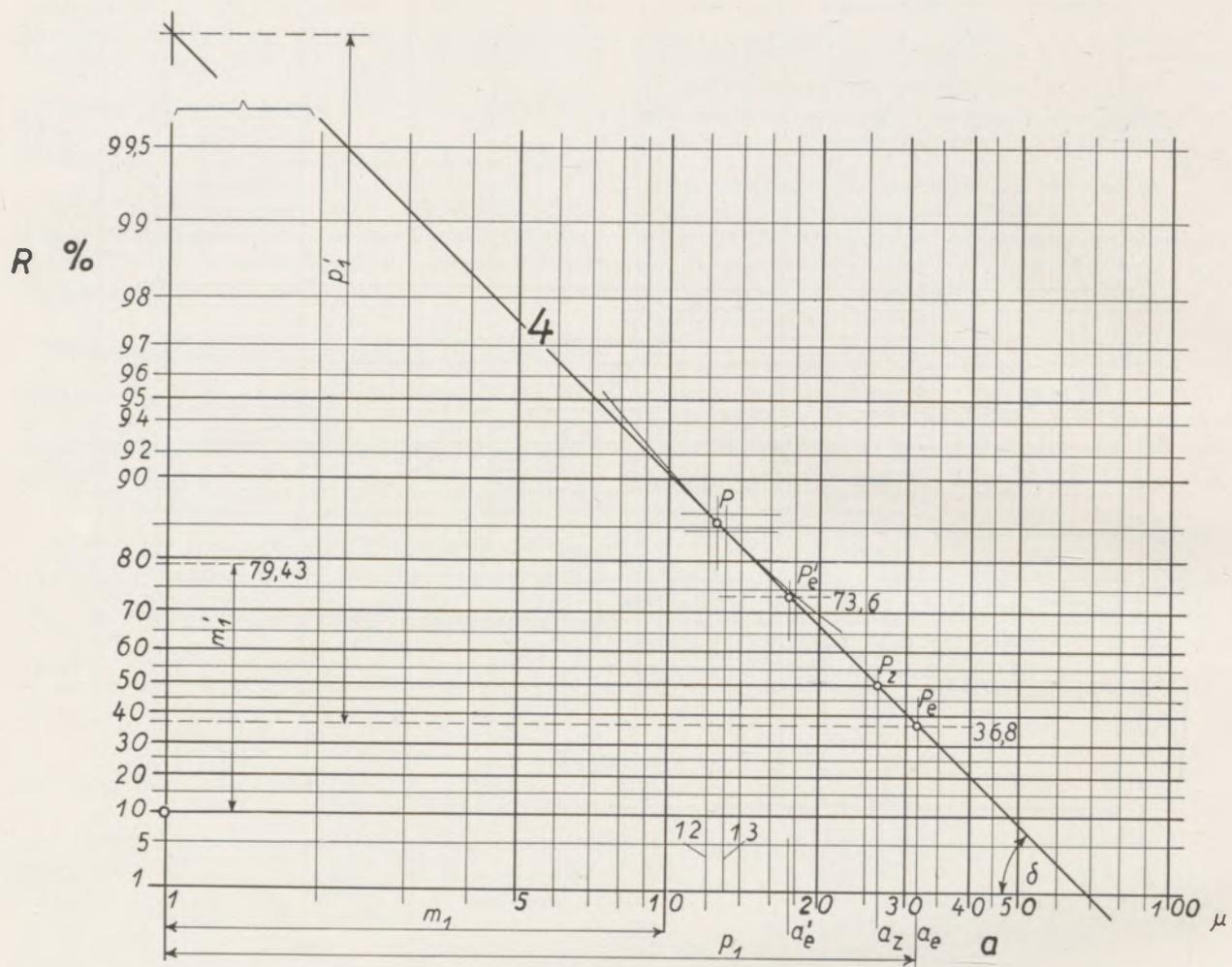


Abb. 12

zukommenden Zahlenwert zu bezeichnen, also in Abb. 13 beispielsweise vom „Staub 63,2/1,35“ zu sprechen.

Wenn alternativ nach Anselm (7), Loesche (8) und anderen statt  $\gamma$  der Neigungswinkel  $\delta$  der Körnungsgerechten gegen die Abszissenachse benützt, der Staub des Beispiels also als „Staub 63,2/53°30'“ benannt wird, so wird der Anschaulichkeit wohl wenig gedient, mit dem Maßstabverhältnis  $\varphi_M = M_{lga} : M_{lglg} \frac{100}{R}$  aber eine Fehlerquelle nahegerückt. Nur im Sonderfall  $\varphi_M = 1$ , also z. B. im Netz Nr. 421½ (Schleicher & Schüll) ist der aus der Zeichnung entnommene Wert  $\tan \delta$  tatsächlich gleich  $\gamma$ ; namentlich im Falle selbstgefertigter Netze wird nicht selten mit Rücksicht auf die Bildgröße  $\varphi_M \neq 1$  gewählt und damit ein Irrtum heraufbeschworen werden, weil die Bedeutung von  $m_i$  (Abb. 12) als Einheit der Ordinateinteilung eine gewisse Vertrautheit mit dem Netzaufbau voraussetzt.

An eine zweckmäßige Kurzbezeichnung müssen folgende Forderungen gestellt werden: Sie soll

a) auch ohne zeichnerischen Behelf eine gedankliche Abschätzung des Körnungsverlaufs ermöglichen.

Dies ist nur möglich, wenn sich ihre Elemente auch in dem der Vorstellung allein zugänglichen regulär geteilten Netz finden. Sie soll ferner

b) ohne Vorwegnahme einer Entscheidung bezüglich der Zuständigkeit der Exponentialformel doch ermöglichen, eben diese Zuständigkeit einfach und rasch in irgend einem der besprochenen Netze zu überprüfen, und sie sollte endlich

c) bequem auf die Exponenten jener Gleichung führen, die den Staub gegebenenfalls als Kenngleichung mehr oder weniger treffend beschreiben kann.

Diese Forderungen laufen auf die Wahl zweier charakteristischer „Richtpunkte“  $P_R$  und  $P_R$  hinaus,

deren Abszissenverhältnis  $\frac{a_R}{a_R}$  sinngemäß als „Kennbruch“ zu bezeichnen wäre. Die Beschränkung auf zwei Punkte ist hinreichend und notwendig, weil die Ersatzgerade für die Körnungslinie im  $lga-lglg-\frac{100}{R}$ -Netz durch mehr als zwei Punkte überbestimmt wäre.

Als Richtpunkte empfiehlt Mayer (4) ursprünglich die Punkte mit 50 % und 75 % Rückstand, gegen

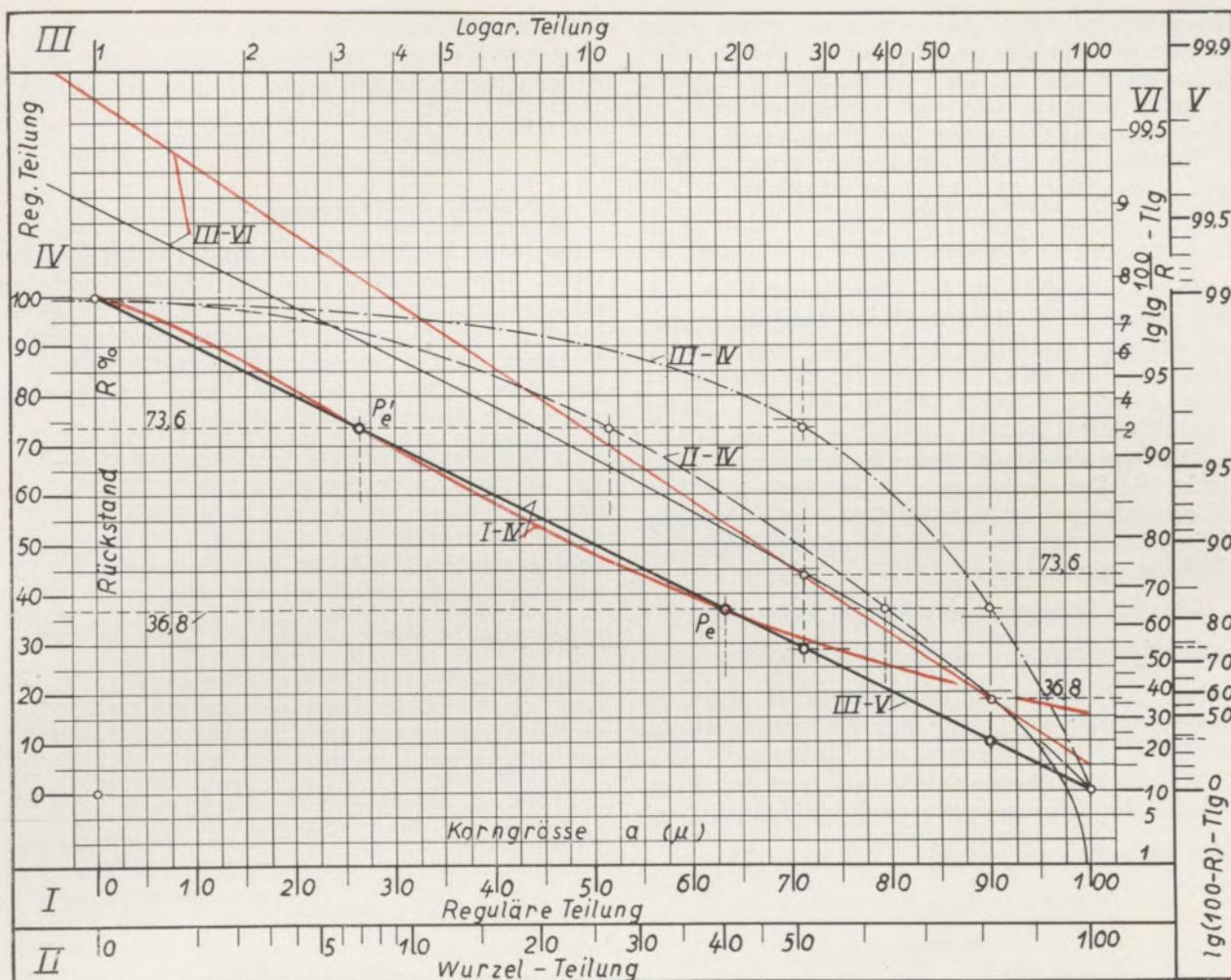


Abb. 13

die oben anzuführen war, daß sie ohne inneren Zusammenhang mit Glg. [7] gewählt sind und zu nahe beieinander liegen, um auch außerhalb dieser Spanne liegende Kurvenzweige bzw. Messungen stets gebührend mitsprechen zu lassen. Ein neuerer Vorschlag von Mayer (9) vermeidet letzteren Nachteil zumindest für das untere Körnungsgebiet, indem an Stelle von 75 % ein Rückstand von 99 % empfohlen wird; er schießt aber insofern über die zweckmäßige Grenze hinaus, als die zugehörige Korngröße, wenn überhaupt, nur schwierig und zeitraubend versuchsmäßig faßbar, als Extrapolation aber aus einem Netz mit regulärer R-Teilung (Abb. 1, 2, 3) nicht mehr sicher abzulesen ist.

Demgegenüber glaubt der Verfasser, mit dem „Kennbruch  $\frac{a_e}{a}$ “ obigen Anforderungen an eine Kurzbezeichnung befriedigend zu entsprechen, also mit der Wahl der Richtpunkte mit den Rückständen  $\frac{100}{e}$  und  $\frac{100}{e^2}$ ; in allen vorliegenden Abbildungen von Körnungslinien sind diese aufschlußreichen Punkte auf den Parallelen zur Abszissenachse bei 73,6 % und 36,8 % mit  $P'_e$  und  $P_e$  bezeichnet.

Bezüglich der Forderung a) ist mit dem Hinweis auf Abb. 1 nichts zu bemerken.

Aus den Abb. 5, 6 und 7 erhellt, daß sich auf einfache Weise mit Hilfe der Abb. 9 oder der Formeln D, F und H der Abb. 10 zumindest noch zwei charakteristische Punkte  $P_d$  (für die größte Häufigkeit) und  $P_z$  (für  $R = 50\%$ ) einschalten lassen, im Falle der Abb. 6 auch noch ein Punkt  $P_s$  (für den Höchstwert von  $\frac{dR}{d|a}$  mit Hilfe der Gleichung [22]).

Den für die Berechnung von  $R|_{a=a_d; a_z; a_s}$  erforderlichen Exponenten  $x$  liefert am einfachsten die Glg. B der Abb. 10.

Aus dem Grad der Annäherung dieser Einschaltpunkte an die Mutterkurve der Richtpunkte  $P'_e$  und  $P_e$  ist dann zu entscheiden, wieweit die Glg. [7], also

$$R \% = 100 e^{-x a^y}$$

dieser Kurve gerecht wird und Aussicht besteht, letztere im spezifischen Netz der Exponentialgleichung, im  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz, in eine Gerade

übergehen zu sehen. In überraschend vielen Fällen der Praxis trifft dies zu, obgleich die physikalischen Zusammenhänge bei der Kornbildung und Kornverteilung zweifellos sehr viel verwickelter sind, als dies die einfache Exponentialgleichung vorgibt.

Im obigen Sinne wäre also beispielsweise der Staub Nr. 4 als „Staub 17,5/31,6“ zu bezeichnen.

### Zusammenfassung

Die Anschaulichkeit der Körnungslinie im Netz mit numerischer Teilung der Koordinatenachsen geht in irregulär geteilten Netzen mehr oder weniger verloren; diese haben ihrerseits den oft erwünschten oder ausschlaggebenden Vorteil erhöhter Ablesegenauigkeit bei kleinen Korngrößen.

Die logarithmische Teilung der Abszissenachse erlaubt, die Kornverteilung in einem einzigen Bild als Körnungslinie, d. h. über der Größe, oder als Fälligkeitslinie, d. h. über der Fallgeschwindigkeit der Teilchen, wiederzugeben.

Das der Exponentialgleichung  $R \% = 100 e^{-x^a}$  angepaßte  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz erleichtert die Kritik einer Analyse auch in jenen Fällen, in denen die Kornverteilung nicht durch eine die Meßpunkte ausmittelnde Gerade dargestellt werden kann.

Als Kurzbezeichnung von Stauben wird der „Kennbruch“ der Abszissenwerte zweier Richtpunkte mit den Rückständen  $\frac{100}{e}$  und  $\frac{100}{e^2}$  % vorgeschlagen.

### Summary

The particle size curve which is quite distinct in graphs with a numerical scale of the axis of the coordinates becomes more and more indistinct in graphs with an irregular scale of the axis of the coordinates. The latter offer frequently the desired or decisive advantage of greater accuracy of the readings in the case of small particle sizes.

The logarithmic scale of the axis of the abscissa makes it possible to represent in one single graph the particle distribution by a particle size curve, i.e. as a function of the grain sizes, or by a curve of sedimentation, i.e. as a function of the rate of sedimentation of the particles.

The  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$  system which is adapted to exponential function  $R \% = 100 e^{-x^a}$  facilitates the evaluation of the analyses even in cases where the particle distribution cannot be represented by a straight line running half way between the points established by measurement.

To briefly describe the dusts the use of a „characteristic quotient“ is proposed which is arrived at by dividing the X-axis values of the points having the residues  $\frac{100}{2}$  and  $\frac{100}{e}$  % respectively.

### Résumé

La courbe des granulations qui est claire dans le réseau d'un diagramme avec une échelle numérique de l'axe de coordonnées, devient indistincte dans les diagrammes dont les réseaux sont divisés irrégulièrement; ceux-ci présentent l'avantage parfois désiré d'une lecture plus facile lorsqu'il s'agit des grains aux dimensions moins grosses.

La division logarithmique de l'axe d'abscisse permet de présenter la distribution de grain dans un seul tableau en forme de ligne de granulation c'est-à-dire en fonction de la grandeur du grain ou comme courbe de sédimentation en fonction de la vitesse de sédimentation des particules.

Le réseau  $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$  adopté à l'équation exponentielle facilite la critique d'une analyse même dans les cas où la distribution de grains ne peut être représentée par une ligne droite qui suit le milieu du point de mesure.

Le quotient de valeur d'abscisses de deux points de direction aux  $\frac{100}{e}$  et  $\frac{100}{e^2}$  % est proposé comme formule pour les poussières.

### Literaturverzeichnis

- (1) E. Feifel, „Ein staubeigenes Fallgesetz“. Österr. Ing.-Archiv, Bd. I (1946) S. 92/105.
- (2) E. Rammler, „Zur Auswertung von Körnungsanalysen in Körnungsnetzen“. Freiburger Forschungshefte. Heft 11, März 1952 S. 12/22.
- (3) E. Feifel, s. (1) S. 98.
- (4) F. W. Mayer, „Über die Anwendung der Verteilungszahlenforschung auf die Verfeinerung der Gewährleistungsbedingungen von Entstaubern“. Zement-Kalk-Gips 5. Jahrg. (1952) Heft 1 S. 24.
- (5) E. Feifel, „Zyklonentstaubung. Körnungslinie und Ausscheidungsgrad“. Forsch. Ing.-Wes. Bd. 15 (1944).
- (6) W. Anselm, „Zerkleinerungstechnik und Staub“. Düsseldorf, Deutscher Ingenieurverlag, 1950.
- (7) K. Konopicky, „Parallelität der Gesetzmäßigkeiten in Keramik und Pulvermetallurgie“. Radex-Rundschau 1948, H. 7/8, S. 141/148.
- (8) E. Loesche, nicht veröffentlichter Vortrag lt. (2).
- (9) F. W. Mayer, „Die Entstaubungsgradkurve, ihr Wesen und ihre Anwendung auf die Verfeinerung der Gewährleistungen bei Entstaubern“. Staub Heft 28 (15. 3. 1952). Herausg. vom Staubforschungsinstitut. Deutscher Ing.-Verlag G. m. b. H., Düsseldorf.

## Die Hydratbildung bei Sintermagnesiten

Von H. Schreiner, Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(An verschiedenen im Ofenbau gebräuchlichen Magnesit- und Spezialmagnesitsteinen wurden experimentelle Untersuchungen, wie Adsorption von Radio-Indikatoren, Gasadsorption, röntgen- und licht-optische Untersuchungen ausgeführt. Aus den Untersuchungsergebnissen werden die Bedingungen und der Mechanismus der Hydratbildung abgeleitet.)

(The adsorption of radio-indicators and gases by ordinary magnesite and special magnesite bricks used for linings of industrial furnaces was investigated. The results of these investigations and those of the X-ray and microscopic investigations to which these materials were also subjected revealed both the mechanism of hydration and the conditions under which it occurs.)

(Des briques de magnésie ordinaire et de magnésie spéciale utilisées aux fours industriels ont été examinées expérimentalement. Les recherches se portaient sur l'adsorption des indicateurs radioactifs; l'adsorption de gaz, des recherches optiques et aux rayons X. Les conditions et le mécanisme de la formation d'hydratation sont déduites des résultats obtenus.)

Während bei Kalziumoxyd die Hydratation schon durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit rasch verläuft, erfolgt die Bildung von Magnesiumhydroxyd weit träger, so daß bei trockener Lagerung Sintermagnesite und basische Steine als absolut lagerbeständig gelten können. Unter bestimmten Bedingungen, wie Anwesenheit von Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen, tritt bei der Lagerung von Sintermagnesiten wie auch bei basisch zugestellten Industrieöfen Bildung von Magnesiumhydroxyd ein. Diese Reaktion kann zu einem Kornzerfall bei Sintermagnesiten oder zu einer erheblichen Lockerung des Gefüges der feuerfesten Auskleidung führen.

In seiner Kinetik verläuft der Vorgang sehr verschieden, d. h. die Geschwindigkeit der Hydratbildung kann bei verschiedenen Sintermagnesiten bei sonst gleichen Bedingungen zwischen nicht meßbar kleinen und deutlich experimentell beobachtbaren Werten schwanken. In der vorliegenden Arbeit sollen die Bedingungen, die zur Hydratbildung von Sintermagnesit führen und insbesondere der Mechanismus der Hydratisierung näher untersucht werden. Für die experimentelle Untersuchung werden die Gasadsorption, die Adsorption aus Lösungen unter Anwendung radioaktiver Isotope sowie eine Gaspermeabilitätsmethode herangezogen.

### Die untersuchten Proben:

Aus einer größeren Anzahl von im Ofenbau gebräuchlichen Magnesit- und Spezialmagnesitsteinen wurden vier Proben verschiedener Herkunft ausgewählt, wobei für die Reihung fallende Neigung zur Hydratisierung, also Bildung von  $Mg(OH)_2$ , bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur ausschlaggebend war.

Die Steinproben wurden zerkleinert und eine Siebfraction von 0,2—0,3 mm Korngröße für die Untersuchungen verwendet. Die Proben 5 und 6 sind chemisch identisch mit Probe 1, wurden aber nach neuen Methoden der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit-A.G., Radenthein (1), hydratationsunempfindlich gemacht. Wie aus den Untersuchungen der genannten Firma hervorgeht, sinkt die Hydratbildung von derart behandelten Magnesitsteinen bei Bedingungen, die zur völligen Zerstörung unbehan-

delter Steine führen, praktisch auf den Wert Null. Dieser Befund wird weiter unten diskutiert werden.

### Adsorption von Wasserdampf:

Ein gewisser Einblick in die Hydratbildung kann aus der Adsorption von Wasserdampf an den Sintermagnesiten gegeben werden. Die Adsorptionsisothermen bei 20,0° C für alle untersuchten Proben sind in Abb. 1 wiedergegeben.

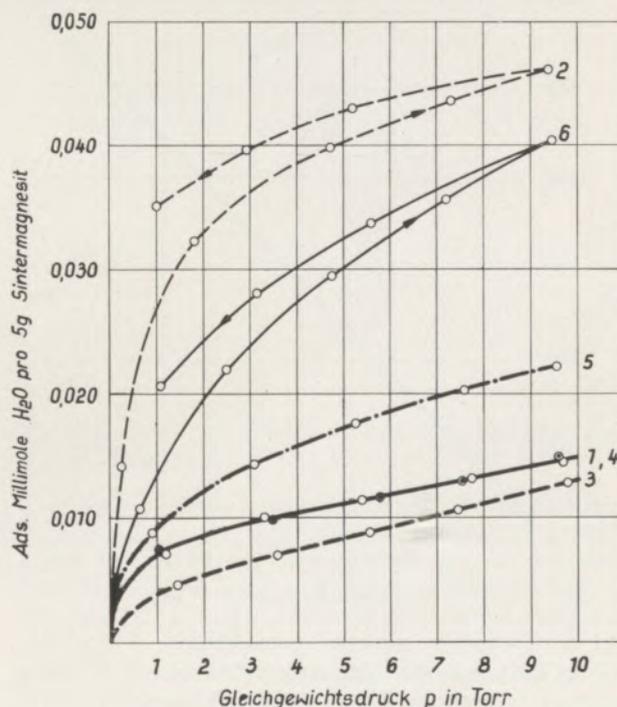


Abb. 1. Adsorptionsisotherme von Wasserdampf an Sintermagnesit bei 20,0° C.

Vergleicht man die Hydratbildung (diese fällt von Probe 1 bis 6 ab) mit dem Adsorptionsvermögen derselben Proben gegenüber Wasserdampf, so läßt sich kein symbater Verlauf zwischen Hydratisierung

und Wasseradsorption feststellen. Man muß daher annehmen, daß die Hydratisierung nur von denjenigen Reaktionszentren ihren Ausgang nimmt, die entsprechend der für diesen Vorgang notwendigen Aktivierungsenergie, eine Mindestenergie besitzen. Demgegenüber sind bei der Adsorption von Wasserdampf auch diejenigen Zentren wirksam, die zu einer chemischen Reaktion nicht auslangen. Um eine direkte Gegenüberstellung durchführen zu können, wäre daher die Verteilung der Zentren in Abhängigkeit von ihrem Energieinhalt, d. h. die differentiellen Adsorptionswärmen erforderlich.

Die in Abb. 1 dargestellten Adsorptionsisothermen lassen sich nach der von G. F. Hüttig (2) erweiterten Langmuir'schen Isotherme [1] bzw. [1a] auswerten:

$$n = \frac{zKp}{1 + Kp} \cdot \left(1 + \frac{p}{P}\right) \quad [1]$$

$$\frac{p}{n} \cdot \left(1 + \frac{p}{P}\right) = \frac{p}{z} + \frac{1}{zK} \quad [1a]$$

In Abb. 2 sind als Beispiel für die Probe Nr. 4 die zusammengehörigen Werte im  $\frac{p}{n} \cdot \left(1 + \frac{p}{P}\right) / p$ -Diagramm dargestellt.

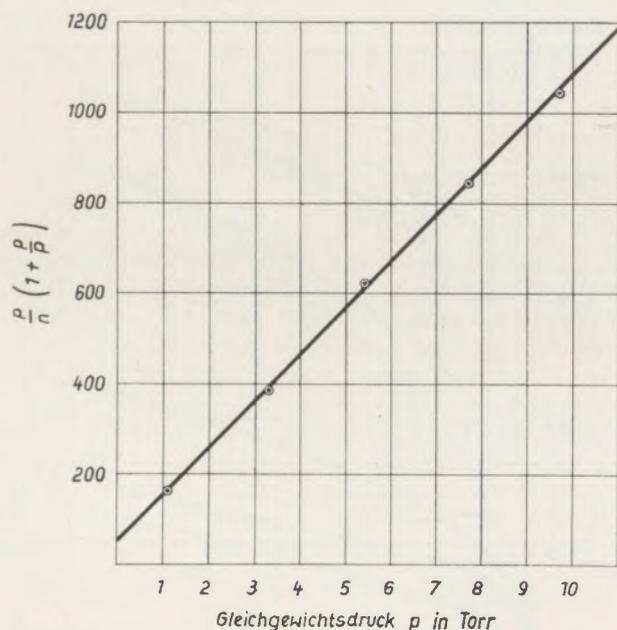


Abb. 2. Darstellung der Isotherme 4 nach der von G. F. Hüttig erweiterten Langmuir'schen Isotherme.

Wie von Gleichung [1a] gefordert wird, kommen die Werte auf eine Gerade zu liegen. Die Konstante  $z$  ist als diejenige Anzahl Mole Wasserdampf definiert, welche die Oberfläche z. B. von 1 Mol Magnesit mit einem einmolekularen Belag bedeckt, die Größe  $K$  ist proportional der Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbens, und stellt einen Durchschnitts-

wert über sämtliche Zentren der Oberfläche dar. Eine für den obigen Vergleich notwendige Differenzierung der Zentren in bestimmte Aktivitäten läßt sich nach Gleichung [1] nicht durchführen. Die Auswertung ergibt folgende  $z$ -Werte: Für die Proben 1, 3 und 4: 0,010; für die Probe 5: 0,020 und für die Proben 2 und 6: 0,035 Millimol  $H_2O$  pro 5 g Magnesit. Die  $K$ -Werte schwanken innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit zwischen 0,3 und 0,4.

Die Desorptionsisothermen, die in Abb. 1 der Übersichtlichkeit halber nur bei den Proben 2 und 6 gezeichnet sind, zeigen im Laufe der Zeit eine deutliche Verfestigung der adsorptiven Bindung, d. h. es liegt der Typ einer aktivierten Adsorption vor, vergleiche G. F. Hüttig, H. Schreiner, R. Klein (3). Interesse besitzt noch die Gegenüberstellung der Probe 1 mit den gleichen, jedoch  $CO_2$ -behandelten Proben 5 und 6. Bei der Behandlung von Magnesit mit feuchtem  $CO_2$  wird, wie eine aufgenommene Desorptionskurve ergab, die Kohlensäure aktiviert adsorbiert. Das Wasser, welches bei der  $CO_2$ -Behandlung zugegen sein muß, hat für diesen Vorgang alle Charakteristika eines Katalysators. Auf dieser aktiviert adsorbierten  $CO_2$ -Schicht wird, wie Abb. 1 zeigt, zwar mehr Wasser adsorbiert als auf der nicht  $CO_2$ -behandelten Probe, doch konnte keine adsorptive Verdrängung der Kohlensäure durch Wasser beobachtet werden. Mit anderen Worten: Es lassen sich die aktivsten Zentren eines Magnesites, von welchen unter geeigneten Bedingungen die Hydratbildung ihren Ursprung nehmen könnte, durch Kohlensäure derart blockieren, daß darauffolgend keine Hydratisierung mehr eintreten kann. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit-A.G. (1), wonach ein mit feuchtem  $CO_2$  behandelter Magnesitstein hydrationsunempfindlich wird.

Die aus den Adsorptionsdaten errechneten Oberflächengrößen (=  $z$ -Werte) der einzelnen Proben liegen innerhalb der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich maximal um den Faktor 3,5. Schließlich wurde die Oberflächengröße aller Proben noch mit einer von L. Žagar (4) modifizierten Permeabilitätsmethode nach Lea und Nurse (5) bestimmt. Zur Auswertung wurde die Gleichung [2] verwendet:

$$S_g = \frac{14}{\rho(1-\varepsilon)} \sqrt{\frac{\varepsilon^3 F \Delta p}{Q \eta L}} \quad [2]$$

Darin bedeuten  $S_g$  die spezifische Oberflächengröße in  $cm^2$  pro Gramm Substanz,  $\rho$  die Dichte,  $\varepsilon$  die Porosität,  $F$  den Querschnitt der Meßzelle,  $\Delta p$  die Druckdifferenz,  $Q$  die Strömungsmenge in  $cm^3/sec.$ ,  $\eta$  die Viskosität der Luft und  $L$  die Schütthöhe der Probe. Für alle Proben konnten innerhalb der Meßfehler keine Unterschiede für die spezifische Oberfläche gefunden werden. Der Mittelwert beträgt  $38 cm^2/g$ . Dieses Ergebnis kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß bei Sintermagnesiten mit gleicher Vorgeschichte, wie dies bei den untersuchten Proben der Fall ist, bei einer Teilchengröße zwischen 0,2—0,3 mm nach der Permeabilitätsmethode innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Oberflächengröße gemessen wird.

Aus den Ergebnissen der Wasseradsorption ließ sich kein direkter Schluß auf die Hydratbildung ziehen. Gleichlaufende Ergebnisse wie bei der Hydratisierung sind jedoch bei Benützung einer katalytischen Methode denkbar, bei welcher annähernd die gleichen Zentrenarten wie bei der Hydratbildung wirksam sind.

ausgewertet werden, ob zwischen Sekundäradsorption und Hydratisierung ein Zusammenhang besteht.

Es wurde die Adsorption von  $\text{Ag}^{110}$  und von  $\text{Co}^{60}$  gemessen. Die Durchführung der Methode wird weiter unten beschrieben. In der Tabelle 1 sind die Meßergebnisse nach einer Adsorptionsdauer von

Tabelle 1

Adsorption von  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Ag}^{110}$  nach 3 Stunden

| Proben Nr. | $\text{Co}^{60}$                       |  | $\text{Ag}^{110}$                      |  |
|------------|--|--|--|--|
|            | Gleichgewichts-Konzentration Imp./Min. | Adsorbierte Menge/1 g Magnesit Imp./Min. | Gleichgewichts-Konzentration Imp./Min. | Adsorbierte Menge/1 g Magnesit Imp./Min. |
| 1          | 27                                     | 284                                      | 79                                     | 84                                       |
| 2          | 68                                     | 202                                      | 97                                     | 48                                       |
| 3          | 41                                     | 256                                      | 89                                     | 64                                       |
| 4          | 43                                     | 252                                      | 92                                     | 58                                       |
| 5          | 50                                     | 238                                      | 95                                     | 52                                       |
| 6          | 72                                     | 194                                      | 98                                     | 46                                       |

Anfangskonzentration  $\text{Co}^{60}$  = 338 Imp./Min. in 20 ml.

Anfangskonzentration  $\text{Ag}^{110}$  = 242 Imp./Min. in 20 ml.

Tabelle 2

Adsorption von  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Ag}^{110}$  nach 20 Stunden

| Proben Nr. | $\text{Co}^{60}$                       |  | $\text{Ag}^{110}$                      |  |
|------------|--|--|--|--|
|            | Gleichgewichts-Konzentration Imp./Min. | Adsorbierte Menge/1 g Magnesit Imp./Min. | Gleichgewichts-Konzentration Imp./Min. | Adsorbierte Menge/1 g Magnesit Imp./Min. |
| 1          | 5                                      | 328                                      | 42                                     | 158                                      |
| 2          | 6                                      | 326                                      | 62                                     | 118                                      |
| 3          | 6                                      | 326                                      | 50                                     | 142                                      |
| 4          | 10                                     | 318                                      | 65                                     | 112                                      |
| 5          | 20                                     | 298                                      | 70                                     | 102                                      |
| 6          | 24                                     | 290                                      | 72                                     | 98                                       |

#### Adsorption aus Lösungen unter Anwendung radioaktiver Isotope:

Überschichtet man Sintermagnesit mit reinem Wasser, so werden, ähnlich wie im vorangehenden Abschnitt bei der Gasadsorption an den Zentren der Oberfläche Wassermolekeln aktiviert absorbiert. Durch das Überangebot an Wassermolekeln wird sich eine Phasengrenzschicht ausbilden, die andere adsorptive Eigenschaften gegenüber einem gelösten Stoff besitzt, als die ursprüngliche Magnesitoberfläche. Es wird nun die Frage gestellt: Welche Unterschiede ergeben sich bei der Sekundäradsorption eines gelösten Stoffes an einer hydratbildenden Magnesitoberfläche im Gegensatz zu einem nichthydratisierenden Magnesit? Aus theoretischen Überlegungen läßt sich diese Frage nicht ohne weiteres beantworten. Grundsätzlich liegt bei der Sekundäradsorption ein anderer Mechanismus vor, als bei der Adsorption von gasförmigem Wasserdampf. Der experimentelle Befund soll dahingehend

drei Stunden, in Tabelle 2 nach 20 Stunden vorweggenommen.

In den Tabellen 1 und 2 sind für alle sechs untersuchten Proben in den Spalten 2 und 4 die Meßwerte der Gleichgewichtskonzentration in Impulsen pro Minute für  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Ag}^{110}$  wiedergegeben. In den Spalten 3 und 5 sind die je Gramm Magnesit errechneten adsorbierten Mengen ebenfalls in Impulsen pro Minute angegeben. Tabelle 1 zeigt die Werte nach drei Stunden, Tabelle 2 nach 20 Stunden Adsorptionsdauer. Aus den Werten der Tabelle 1 erkennt man für die Adsorption von  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Ag}^{110}$  einen scheinbaren Verlauf. Wie oben beschrieben, wurden die Proben 1 bis 6 nach fallender Hydratisierung, d. h. Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur eingereiht. Nach diesem halbquantitativen Prüfverfahren zeichneten sich die Proben 1 mit dem größten und die Probe 6 mit dem kleinsten Hydratisierungsver-

vermögen (praktisch null) deutlich ab, wogegen die Proben 2 bis 5 dazwischen eingereiht wurden. Es ist auch ohne weiteres zulässig, die Probe 2 zwischen 5 und 6 einzureihen. Zeichnet man in dieser Reihenfolge das Sekundäradsorptionsvermögen von  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Ag}^{110}$  auf, so ergibt sich ein analoger Verlauf wie bei der Hydratbildung, siehe Abb. 3.

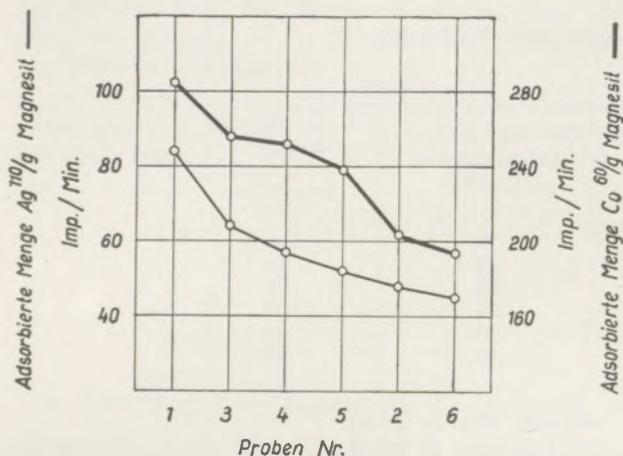


Abb. 3. Adsorption von  $\text{Co}^{60}/\text{g}$  und  $\text{Ag}^{110}/\text{g}$  an Sintermagnesit

In der Tabelle 2 sind die Werte nach 20 Stunden Adsorptionsdauer zusammengestellt. Nach dieser Zeit ist fast alles  $\text{Co}^{60}$  adsorbiert, während das  $\text{Ag}^{110}$  bei der Probe 1 bis zu 65 % adsorbiert wurde. Im Vergleich mit den Meßwerten nach drei Stunden Adsorptionsdauer (Tabelle 1) ergeben sich große Unterschiede, welche die zeitlichen Veränderungen in der Phasengrenzschicht veranschaulichen. Alle Versuche wurden bei konstant gehaltenen Parametern durchgeführt. Die Anfangskonzentration an  $\text{Co}^{60}$  bzw.  $\text{Ag}^{110}$  als auch die Adsorptionsdauer müssen günstig gewählt werden. Für größere Konzentrationen und größere Adsorptionsdauer ist eine Differenzierung erschwert oder unmöglich.

#### Ausführung der Adsorption radioaktiver Isotope aus Lösungen:

Gegenüber den anderen Adsorptions-Untersuchungen an wässrigen Lösungen bietet die Anwendung radioaktiver Isotope den Vorteil, daß auch sehr kleine Konzentrationen noch mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen werden können. Darüber hinaus ist es erlaubt, jede Adsorptionsisotherme im Gebiet kleiner Konzentrationen praktisch durch eine Gerade darzustellen. Als Meßanordnung wurde eine im Laboratorium übliche Zählrohranordnung verwendet. Für die Messungen wurde ein Flüssigkeitszählrohr bzw. ein Geiger-Müller-Zählrohr benützt. Eine wässrige neutrale Lösung von  $\text{Ag}^{110}$ -Nitrat mit einer Aktivität von 121 Impulsen/Min. pro 10 ml Lösung, sowie eine neutrale Lösung von  $\text{Co}^{60}$ -Nitrat mit einer Aktivität von 169 Impulsen/Min. pro 10 ml Lösung wurden für die Messungen verwendet.

Eine Einwaage von 1 g Sintermagnesit (Siebfraktion von 0,2 bis 0,3 mm Korndurchmesser) wurde bei  $20^\circ\text{C}$  mit 20 ml obiger  $\text{Ag}^{110}$ -Nitratlösung (= 242 Imp./Min.) bzw. mit 20 ml obiger  $\text{Co}^{60}$ -Nitratlösung (= 338 Imp./Min.) (= Ausgangskonzentration) überschichtet. Nach Ablauf der durch Vorversuche festgelegten Adsorptionsdauer werden 10 ml der überstehenden klaren Lösung in das Flüssigkeitszählrohr dekantiert und die Aktivität gemessen (= Gleichgewichtskonzentration).

Für den Fall, daß kein Flüssigkeitszählrohr zur Verfügung steht, kann das  $\text{Ag}^{110}$  als Chloridniederschlag mit einem Geiger-Müller-Zählrohr oder einem Fensterzählrohr gemessen werden. Damit das nichtwägbar  $\text{Ag}^{110}$  als Chlorid gefällt werden kann, ist es notwendig, 6–10 mg gewöhnliches  $\text{AgNO}_3$  als Ballast zuzusetzen. Der in schwach salpetersaurer Lösung gefällte  $\text{AgCl}$ -Niederschlag wird nach dem Absitzen auf ein Blaubandfilter (Durchmesser bis 18 mm) gebracht und die Aktivität gemessen. In Tabelle 3 sind Versuche mit gleichen  $\text{Ag}^{110}$ -Konzentrationen (39 Imp./Min.) und wechselnden Ballastmengen aufgezeichnet.

Tabelle 3

| Versuchsnummer   | $\text{Ag}^{110}$ | mg Ag-Ballast | Impulse pro Minute |
|------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| 1                | 1                 | 3             | 39                 |
| 2                | 1                 | 6             | 37                 |
| 3                | 1                 | 12            | 38                 |
| 4                | 1                 | 30            | 39                 |
| 5                | 1                 | 100           | 37                 |
| Filtrat v. Nr. 2 | —                 | 6             | 0                  |

Beim Versuch 6 ist das Filtrat vom Versuch 2 erneut mit 6 mg Ag-Ballast versetzt und wieder gefällt worden. Dieser Niederschlag zeigt keine Aktivität, was als Nachweis der quantitativen Fällung des  $\text{Ag}^{110}$  bei Versuch 2 dient.

#### Bedingungen und Mechanismus der Hydratbildung von Sintermagnesit:

Die Adsorptionsergebnisse von Wasserdampf an Magnesit ergeben keinen symbaten Verlauf zur Hydratbildung. Für die Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  an Sintermagnesit ist daher nicht die Anzahl der Adsorptionszentren ausschlaggebend. Nur diejenigen Zentren sind zur Hydratbildung befähigt, die eine für diesen Vorgang erforderliche Mindestenergie, entsprechend der Aktivierungsenergie, besitzen. Die Adsorptionszentren können mit Kohlensäure abgesättigt werden, wonach mit Wasser keine Adsorptionsverdrängung stattfindet. Von diesen mit  $\text{CO}_2$  besetzten Zentren kann daher keine Hydratbildung einsetzen. Falls die Hydratbildung an freien Zentren der bestimmten Mindestenergie eingeleitet worden ist, läuft der Vorgang im technischen Magnesitstein an den Phasengrenzflächen der Periklaskristalle/Bindemittel weiter. Im Inneren des Periklas verläuft die

Reaktion  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$  um viele Größenordnungen langsamer, so daß der Vorgang zum Stillstand kommt, wenn die Hydratisierung in den Phasengrenzflächen beendet ist. Ein so hydratisierter Magnesitstein enthält nur bis 2 % gebundenes Wasser, was einem  $\text{Mg(OH)}_2$ -Gehalt von 6 % entspricht. Die Veränderungen eines Magnesitsteines, die infolge Hydratbildung auftreten, lassen sich im mikroskopischen Bild klar erkennen.



Abb. 4a



Abb. 4b

Abb. 4a\*) zeigt den Schliff eines nichthydratisierten Magnesitsteines bei 500facher Vergrößerung. Im Inneren der großen, stark abgerundeten Periklaskristalle finden sich infolge Entmischung Ausscheidungen von Magnesiumferrit. An der Oberfläche sind die Periklaskristalle zum Teil von Monticellit und Spinell umsäumt. Man erkennt einwandfrei, daß die Oberflächen der Periklaskristalle nicht hydratisiert sind.

In Abb. 4b\*) ist bei der gleichen Vergrößerung ein Schliff desselben Magnesitsteines, jedoch nach geringer

\*) Die beiden Schliffbilder wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. F. Trojer, Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, zu diesem Zweck zur Verfügung gestellt.

Hydratisierung wiedergegeben. Fast sämtliche Periklase sind von dünnen Schichten hydratisierter Produkte umsäumt, die im Bilde als schwarze „Linien“ und zum Teil als herauspolierte Vertiefungen erscheinen. Die Hydratisierung beim untersuchten Produkt (Abb. 4b) war noch nicht so weit fortgeschritten, daß alle im Bild sichtbaren Korngrenzflächen bereits von ihr erfaßt wurden. Diese beiden Mikrobilder bestätigen den Hydratisierungsmechanismus, wie er auf Grund der vorstehenden Untersuchungsergebnisse angenommen werden mußte.

Schließlich wird noch die Frage gestellt, welches Reaktionsprodukt nach der Hydratisierung eines technischen Magnesits, vom chemischen Gesichtspunkt aus gesehen, vorliegt. Bleibt die Reaktion bei einem langlebigeren Zwischenzustand stehen, oder verläuft sie bis zum  $\text{Mg(OH)}_2$ ? Zur Beantwortung dieser Fragen wurden hydratreies technisches  $\text{MgO}$ , hydratisierter technischer Magnesit und reines Magnesiumhydroxyd röntgenoptisch untersucht. In der Abb. 5 sind die Photometerkurven der Röntgen-

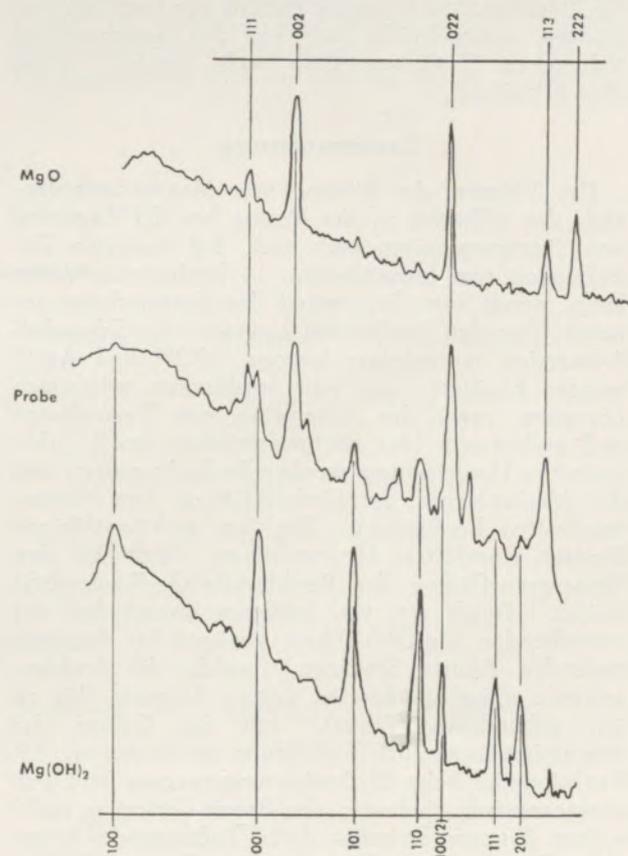


Abb. 5

aufnahmen wiedergegeben, und zwar: Technisches  $\text{MgO}$  oben, hydratisierter Magnesit in der Mitte und reines  $\text{Mg(OH)}_2$  unten. Die Röntgenaufnahmen wurden im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit-A.G., Radenthein, aufgenommen und auf einem selbstregistrierenden Mikro-Photometer nach Kahler (6) photometriert. Um in übersichtlicher und leicht vergleichbarer Weise eine Gegenüberstel-

lung zu ermöglichen, sind die Aufnahmen so angeordnet, daß die gleichen Linien übereinander zu liegen kommen. Vergleicht man die Aufnahme der hydratisierten Probe (Mitte) mit den beiden anderen Röntgenaufnahmen, so ist daraus eindeutig ersichtlich, daß neben den MgO-Linien auch die Linien des Mg(OH)<sub>2</sub>-Gittertyps aufscheinen. Diese Röntgenbefunde geben den eindeutigen Strukturnachweis, daß die gebildeten Hydratisierungsprodukte aus Mg(OH)<sub>2</sub> bestehen, das in Form des Brucitgitters nachgewiesen werden konnte. Auf dem Weg zu diesem Reaktionsziel kann eine große Zahl von Zwischenzuständen auftreten, die sich zum Teil in einer Verbreiterung der Röntgenlinien ausdrücken.

Durch den viel größeren Raumbedarf der entstehenden Mg(OH)<sub>2</sub>-Phase setzt eine Ribbildung ein, die zur vollständigen Gefügezerstörung des Magnesitsteines führen kann, auch wenn er bloß 2% Wasser aufgenommen hat.

Dieser näher beschriebene Reaktionsmechanismus, mit dem Reaktionsbeginn an besonders reaktiven Zentren und dem zweidimensionalen Weiterlaufen der Hydroxydreaktionszone entlang der Periklaskorngrenzen, unterscheidet sich bei den verschiedenen technischen Sintermagnesiten wohl graduell, nicht aber prinzipiell.

#### Zusammenfassung

Der Vorgang der Bildung von Magnesiumhydroxyd, der fallweise in der Praxis bei der Lagerung von Sintermagnesiten und auch bei basischen Zustellungen von Industrieöfen in Erscheinung treten kann, wurde zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Aus den Ergebnissen einerseits der Sekundär-Adsorption radioaktiver Isotope (Co<sup>60</sup> und Ag<sup>110</sup> wurden benützt) aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen, sowie der Adsorption von Wasserdampf und andererseits der röntgenoptischen sowie lichtoptischen Untersuchung werden die Bedingungen und der Mechanismus der Hydratbildung von Sintermagnesiten beschrieben. Die an reaktionsfähigen Zentren eingeleitete Hydratisierung läuft an den Phasengrenzflächen der Periklaskristalle/Bindemittel weiter. Durch den viel größeren Raumbedarf der entstehenden Mg(OH)<sub>2</sub>-Phase genügen bei den auftretenden dünnen Schichten, welche die Periklaskristalle umgeben, bereits wenige Prozente (bis zu 2% gebundenes Wasser), um das Gefüge des Magnesitsteines durch Ribbildung zu zerstören. Als Reaktionsziel beim Hydratisierungsvorgang läßt sich röntgenoptisch eindeutig der Brucit-Gittertyp nachweisen. Bis zum Erreichen dieses Endzustandes treten viele Zwischenzustände auf, die sich zum Teil in einer Linienverbreiterung andeuten.

#### Summary

Stored dead-burnt magnesite as well as basic linings of industrial furnaces will occasionally hydrate. The process of the formation of magnesium hydroxide was the object of these investigations.

From the results of the secondary adsorption of radio-active isotopes (Co<sup>60</sup> and Ag<sup>110</sup> were used) from their strongly diluted aqueous solution, and from those of the adsorption of water vapors on the one hand, and, on the other, from the results of X-ray and microscopic investigations conclusions as to the mechanism of hydration and the conditions under which it occurs were drawn. Hydration begins at the reactive centers, and once started, spreads over the surface of the periclase crystals. Owing to the expansion caused by the formation of Mg(OH)<sub>2</sub> in the shape of thin coatings enveloping the periclase crystals only a small percentage (up to 2%) of combined water will be sufficient to destroy the structure of the brick, due to the formation of cracks. The final result of the hydration is, as the X-ray analysis clearly proves, the brucite lattice type. Before this state is reached, many intermediate stages, as indicated by broader lines, are passed through.

#### Résumé

Le processus de la formation d'hydroxyde de magnésium dont la présence est constatée parfois lors du stockage de magnésie calcinée et des constructions basiques des fours industriels a été étudié. — Les conditions et le mécanisme de la formation d'hydrate de magnésie calcinée sont décrits et déduits des résultats d'une part de l'adsorption secondaire d'isotopes radioactifs (Co<sup>60</sup> et Ag<sup>110</sup> ont été employés) à partir des solutions aqueuses très étendues, ainsi que de l'adsorption de la vapeur, et d'autre part des recherches optiques et par des examens aux rayons X. L'hydratation commencée aux centres capables à réagir se poursuit aux surfaces où se rencontrent les phases des periclase/liant. — Par la place nécessaire de la phase Mg(OH)<sub>2</sub> en formation et les couches minces qui entourent les cristaux de periclase il suffit quelques pourcents (jusqu'aux 2% de l'eau liée) pour détruire la structure de la brique de magnésie par la formation de criques. L'examen aux rayons X fait discerner clairement le réseau-brucite. Avant d'arriver à cet état final on constate beaucoup de stades intermédiaires accusant partiellement un élargissement des lignes.

#### Literaturverzeichnis

- (1) Österr. Patentanmeldung A 1506—51  
Österr.-Amerik. Magnesit A. G. Radenthein, Kärnten.  
Österr. Patentanmeldung A 3701—51  
Österr.-Amerik. Magnesit A. G. Radenthein, Kärnten.  
Österr. Patentanmeldung A 5600—51  
Österr.-Amerik. Magnesit A. G. Radenthein, Kärnten.
- (2) G. F. Hüttig, Mh. Chemie 78 (1948), 1.
- (3) G. F. Hüttig, H. Schreiner, R. Klein, Kolloid-Z. 119 (1950), 157, sowie Mh. Chemie 81 (1950), 101.
- (4) Žagar, Kolloid-Z., dzt. im Druck.
- (5) F. M. Lea und R. W. Nurse, Journ. Soc. Chem. Ind., 58, 277.
- (6) F. Kahler, Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., bisher nicht veröffentlicht.

# Bestimmung des Wärmeverbrauches von Zementbrennöfen aus der Abgasanalyse bei Ölfeuerung

Von C. Kozłowski

(Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Wärmeverbrauch und Abgasanalyse; Aufstellung eines Nomogrammes für Heizölfeuerungen und Erläuterungen dazu.)

(Observations on the relation between heat consumption and the analysis of the waste gases; establishing of a nomograph for oil fired kilns, and explanations theoreto.)

(Remarques concernant les rapports de la consommation d'énergie thermique avec l'analyse des fumées établissement d'un nomogramme pour chauffage au fuel-oil et explications.)

Die Bestimmung des Wärmeverbrauches und somit auch des Brennstoffbedarfes ist nicht nur für die Errechnung der Wirtschaftlichkeit und des Kostenanteiles, sondern auch für die Beurteilung des Ofenganges ausschlaggebend. In diesen Fällen, wo es sich um Erkennung von Störungsursachen im Ofenbetrieb handelt, ist nicht die Kenntnis des durchschnittlichen, sondern diejenige des augenblicklichen Brennstoffverbrauches der Anlage ausschlaggebend. Nur so können die Ursachen der Schwankungen und die

Fehlerquellen ermittelt werden. Da die Mengen- und Heizwertbestimmung der Brennstoffe bei so kurzen Intervallen sehr ungenau ist und auch die rasche Auswirkung sowie Beurteilung von getroffenen Maßnahmen (wie z. B. Änderung der Rohmehlaufgabe, der Brennstoffaufgabe, Änderung der Zugverhältnisse, des Primärluftanteiles usw.) bei der großen Anzahl der mitwirkenden Faktoren aus den Mengemessungen nicht leicht möglich ist, leistet uns die Rauchgasanalyse und die sich aus ihr im Zusammen-

Tafel 1

## Österreichisches Heizöl schwer

### 1. Elementaranalyse

|                              | Schwechat | Moosbierbaum | Ziersdorf | Durchschnitt |
|------------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|
| Kohlenstoff, %               | 85,2      | 88,25        | 88,00     | 87,15        |
| Wasserstoff, %               | 12,11     | 10,88        | 11,43     | 11,47        |
| Sauerstoff <sup>*)</sup> , % | 2,64      | 0,25         | 0,15      | 1,01         |
| Verbr. Schwefel, %           | 0,05      | 0,57         | 0,38      | 0,33         |
| Stickstoff, %                | —         | —            | —         | —            |
| Asche, %                     | n. b.     | 0,05         | 0,04      | 0,04         |

<sup>\*)</sup> als Rest

### 2. Verbrennung

|   | Schwechat | Moosbierbaum | Ziersdorf | Durchschnitt |
|---|-----------|--------------|-----------|--------------|
| <b>Sauerstoffbedarf</b>   |           |              |           |              |
| Nm <sup>3</sup> /100 kg Heizöl                                      | 225,2     | 225,95       | 228,7     | 226,6        |
| <b>Verbrennungserzeugnisse</b>                                      |           |              |           |              |
| CO <sub>2</sub> (+SO <sub>2</sub> ) Nm <sup>3</sup> /100 kg Heizöl  | 159,2     | 165,2        | 164,8     | 163,1        |
| H <sub>2</sub> O Nm <sup>3</sup> /100 kg Heizöl                     | 135,5     | 121,8        | 128,1     | 128,5        |
| N <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /100 kg Heizöl                       | 852,6     | 854,2        | 864,2     | 857,0        |
| CO <sub>2</sub> (+SO <sub>2</sub> ) max,<br>(im trockenen Rauchgas) | 15,73     | 16,22        | 16,01     | 15,99        |

### 3. Heizwert

H<sub>u</sub> (wasserfreies Öl) kcal/kg 9.850 ± 1,5 %

CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> Luftüberschuß, Wärme- und Heizölverbrauch  
Bei Rohmaterial mit 76 - 78 % CaCO<sub>3</sub>

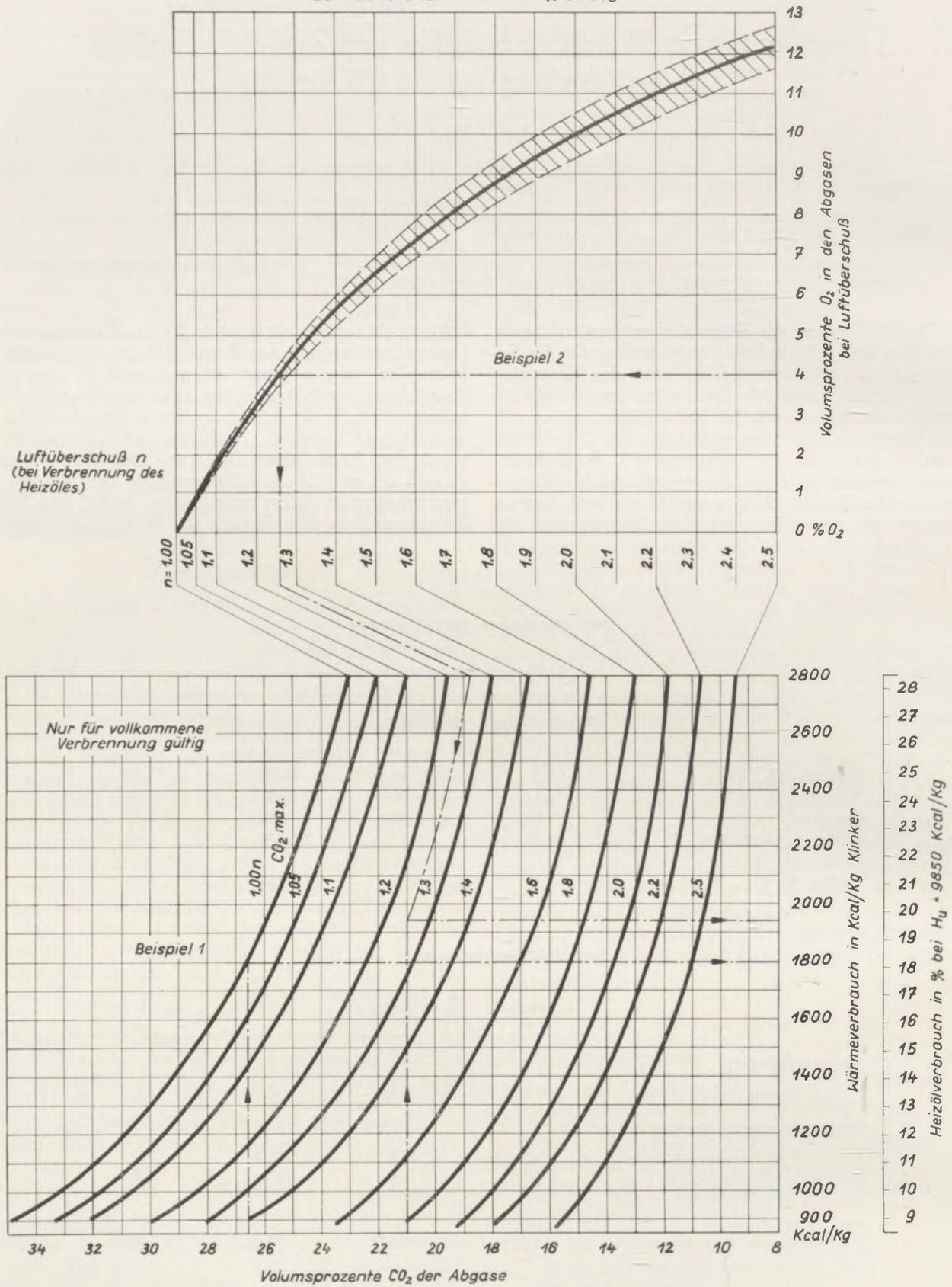


Abb. 1. Bestimmung des Wärmeverbrauchs aus der Abgasanalyse

Nur für Überschlagsrechnungen bestimmt

### Erläuterungen zum Gebrauch des Schaubildes

Die Zusammensetzung der Ofenabgase wird mittels geeigneter Apparate, wie z. B. Orsatapparat bestimmt und der  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$ -Gehalt in Volumsprozenten angegeben.

**Fall 1: Vollkommene Verbrennung, kein Luftüberschuß,  $n = 1,00$ .**

Analyse ergibt:  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , kein  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$ . Von  $\text{CO}_2$ -Skala im unteren Feld aufwärts bis Schnittpunkt mit Kurve  $n = 1,00$ .  $\text{CO}_2$  max., dann waagrecht ergibt Wärmeverbrauch in kcal/kg Klinker, sowie Heizölverbrauch bei  $H_u = 9.850$  kcal/kg.

Beispiel 1:  $\text{CO}_2 = 26,6\%$ ,  $\text{N}_2 = 73,4\%$ , ergibt 1800 kcal/kg Klinker, sowie 18,27% Heizölverbrauch bei  $H_u 9.850$ .

**Fall 2: Vollkommene Verbrennung, Luftüberschuß vorhanden.  $n > 1,0$ .**

Analyse ergibt:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ , kein  $\text{CO}$ . Von  $\text{O}_2$ -Skala im oberen Feld waagrecht bis Schnittpunkt mit Kurve, dann senkrecht abwärts gibt Luftüberschußzahl  $n$ , weiters entlang Leitlinie und  $n$ -Kurve bis Schnittpunkt mit zugehöriger  $\text{CO}_2$ -Kurve, dann waagrecht gibt Wärmeverbrauch.

Beispiel 2:  $\text{CO}_2 = 21,0\%$ ,  $\text{O}_2 = 4,0\%$ ,  $\text{N}_2 = 75\%$  zeigt Wärmeverbrauch 1940 kcal = 19,7% Heizöl  $H_u 9.850$ .

**Fall 3: Schlechte Verbrennung!** In diesem Fall muß  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  auf gute Verbrennung umgerechnet werden! Ist  $\frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2$  positiv, nach Formel:

$$\text{CO}_2' = \frac{100 (\text{CO}_2 + \text{CO})}{100 - \text{O}_2 + 3,8 \left( \frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2 \right)} \quad \text{N}_2' = 100 - \text{CO}_2'$$

Beispiel 3: Luftmangel, aber  $\text{O}_2$  teilweise vorhanden.

$$\text{CO}_2 = 25\% \quad \text{O}_2 = 1\% \quad \text{CO} = 4\% \quad \text{N}_2 = 70\%$$

$$\frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2 = 1 \quad \text{CO}_2' = \frac{100 (25+4)}{100-1+3,8 \cdot 1} = 28,2 \quad \text{N}_2' = 71,8 \quad \text{O}_2' = 0$$

Diese Werte geben mit Kurve  $n = 1,00$  Wärmeverbrauch 1540 kcal/kg.

Beispiel 4: Luftmangel, kein  $\text{O}_2$  wie Beispiel 3,  $\frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2$  positiv

$$\text{CO}_2 = 23\% \quad \text{CO} = 3\% \quad \text{N}_2 = 74\%, \text{ kein } \text{O}_2$$

$$\text{CO}_2' = \frac{100 (23+3)}{100+3,8 \left( \frac{3}{2} \right)} = 24,7\% \quad \text{N}_2' = 75,3\%$$

Wärmeverbrauch laut Kurve  $n = 1,0 = 2220$  kcal/kg

**Fall 4: Schlechte Verbrennung!** Ist  $\frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2$  negativ ( $n < 1$ ), nach Formeln:

$$\text{CO}_2' = \frac{100 (\text{CO}_2 + \text{CO})}{100 - \text{O}_2 - \left( \frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2 \right)} \quad \text{O}_2' = \frac{100 \left( \text{O}_2 - \frac{\text{CO}}{2} \right)}{100 - \text{O}_2 - \left( \frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2 \right)} \quad \text{N}_2 = 100 - \text{CO}_2' - \text{O}_2'$$

Beispiel 5:  $\text{CO}_2 = 25\%$ ,  $\text{O}_2 = 3\%$ ,  $\text{CO} = 2\%$ ,  $\text{N}_2 = 70\%$

$$\frac{\text{CO}}{2} - \text{O}_2 = -2, \quad \text{CO}_2' = \frac{2700}{97 - (-2)} = 27,3\%, \quad \text{O}_2' = \frac{100 (3-1)}{100-3-(1-3)} = \frac{200}{99} \\ = 2,02\% \quad \text{N}_2' = 100 - 27,3 - 2 = 70,7\%$$

Wie Fall 2 weitergeführt, gibt  $n = 1,11$  und weiters Wärmeverbrauch 1320 kcal/kg.

**Fall 5: Kontrolle der Gasanalyse, wenn Wärmeverbrauch bekannt:** z. B. bei 1.600 kcal Wärmeverbrauch  $n$ .  $\text{O}_2$  gemessen nach Ofen = 3,4% ergibt  $n = 1,2$  und  $\text{CO}_2$  muß sein 23,5%.



hang mit dem verwendeten Brennstoff ergebenden Funktionen große Dienste bei rascher Ermittlung des Wärmeverbrauches.

Schon A. Nilsson (1) erkannte, daß zwischen Klinkerausbeute, Kohlenverbrauch und der Zusammensetzung der Rauchgase ein zahlenmäßiger Zusammenhang besteht. Eine rechnerische Auswertung dieses Zusammenhanges zwecks Feststellung des augenblicklichen Brennstoffverbrauches aus der Rauchgasanalyse wurde zuerst von A. B. Helbig (2) ausgearbeitet und später von H. Kühl (3) und Heiser (4) auf einfache Formeln gebracht, wobei Kühl die Möglichkeit, daß die Flammengase neben Stickstoff und Kohlensäure auch Sauerstoff oder Kohlenoxyd, oder auch beide Gase nebeneinander enthalten, berücksichtigte. Spätere Arbeiten von G. Martin (5), A. Nilsson (6) und M. E. O. Chodorow (7) erleichtern die Auswertung durch Aufstellung von Tafeln. Erst die Arbeiten von H. Busmeyer (8) veranlaßten E. Schott (9) zur Aufstellung eines Nomogrammes, welches später von W. Anselm und A. Koch (10) bei Aufstellung eines „Anhaltzahlenblattes“ ausgewertet und mit entsprechenden Erläuterungen versehen wurde.

Diese Tabellen und Nomogramme beziehen sich auf Kohle als Brennstoff. Es wurden die Voraussetzungen zur Aufstellung solcher Abhängigkeitskurven für Ölfuerungen studiert und ein Nomogramm für Heizöl aufgestellt.

Das Heizöl aus den Raffinerien Korneuburg, Ladendorf, Lobau, Moosbierbaum, Klein- und Groß-Schwechat, Stadlau und Ziersdorf weist in seinen physikalischen Eigenschaften große Unterschiede auf. Diese sind sowohl zwischen den einzelnen Raffinerien als auch bei verschiedenen Lieferungen aus der gleichen Raffinerie sehr groß. Die nachstehende Tabelle zeigt die bei uns festgestellten Schwankungen:

Tabelle 1

Österreichisches Heizöl schwer

|                                   | von  | bis  | Mittel |
|-----------------------------------|------|------|--------|
| Dichte                            | 0,92 | 0,99 | 0,95   |
| Flammpunkt °C                     | 149  | 217  | 187    |
| Brennpunkt °C                     | 148  | 268  | 232    |
| Viscosität E <sup>0</sup> (50°C)  | 6,6  | 80   | 22,2   |
| Viscosität E <sup>0</sup> (100°C) | 1,8  | 4,7  | 2,9    |

Die Qualitätsschwankungen im Bereiche der einzelnen Raffinerien liegen ebenfalls, was den Flammpunkt und Brennpunkt anbelangt, in den oben angegebenen Grenzen. Die Viskositätsschwankungen lagen z. B. bei der Raffinerie Schwecat zwischen 6,6 und 31 E<sup>0</sup>, bei den Raffinerien Ziersdorf und Korneuburg zwischen 31 und 80 E<sup>0</sup>.

Es zeigte sich jedoch, daß die Schwankungen in der Elementarzusammensetzung und dem Heizwert der Öle (alle Werte auf wasserfreien Zustand bezo-

gen) nur gering sind (siehe Tafel 1). Die nachstehende Tabelle 2 verweist, daß Sauerstoffbedarf und Verbrennungserzeugnisse der in der Viskosität so verschiedenen Öle praktisch nur um ein bis zwei Relativprocente differieren und somit eine rechnerische und graphische Auswertung ohne weiteres zulassen.

Tabelle 2

Heizöl schwer

|   | Schwechat | Moosbierbaum | Ziersdorf |
|---|-----------|--------------|-----------|
| Viscosität E <sup>0</sup> (50°C)          | 12,5      | 24,4         | 67,2      |
| Sauerstoffbedarf, Nm <sup>3</sup> /100 kg | 225,2     | 225,95       | 226,7     |

## Verbrennungserzeugnisse:

|   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|
| CO <sub>2</sub> , Nm <sup>3</sup> /100 kg         | 159,2 | 165,2 | 164,8 |
| H <sub>2</sub> O (Dampf), Nm <sup>3</sup> /100 kg | 135,5 | 121,8 | 128,1 |
| N <sub>2</sub> , Nm <sup>3</sup> /100 kg          | 852,6 | 854,2 | 864,2 |
| CO <sub>2</sub> (+SO <sub>2</sub> ) max., Vol%    | 15,7  | 16,2  | 16,0  |
| (im trockenen Rauchgas)                           |       |       |       |

Der untere Heizwert der wasserfreien Öle liegt im Mittel bei 9850 kcal/kg, wobei die Schwankungen nur rd.  $\pm 1,5\%$  betragen. Da die Voraussetzungen für eine kurvenmäßige Auswertung dadurch als gegeben erscheinen, wurde das Nomogramm für ein Rohmaterial mit 76 bis 78 % CaCO<sub>3</sub> und einen Brennstoff, bestehend aus Heizöl schwer mit einem unteren Heizwert von 9850 kcal/kg, ausgearbeitet.

Das beigegefügte Nomogramm erlaubt, nach Ermittlung der Zusammensetzung der Ofenabgase (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO in Volumprozenten) mittels geeigneter Apparate, wie z. B. Orsat-Apparat, den augenblicklichen Wärmeverbrauch zu errechnen. Das Nomogramm wurde auf die gleiche Art, wie das Nomogramm von Anselm und Koch (10) für Kohle, mit Erläuterungen zum Gebrauch des Schaubildes versehen, um dadurch die Benützung zu erleichtern. Die Handhabung des Schaubildes ist einfach und praktisch und erlaubt, in wenigen Minuten Schlüsse auf den augenblicklichen Ofenzustand zu ziehen.

## Zusammenfassung

Die Voraussetzung zur Aufstellung eines Nomogrammes für die Wärmeverbrauchsberechnung wurden studiert, ein Nomogramm aufgestellt und mit Erläuterungen versehen. Die rasche und praktische Handhabung des aufgestellten Schaubildes ermöglicht in wenigen Minuten, Schlüsse auf den Wärmeverbrauch und den augenblicklichen Zustand des Ofens zu ziehen.

## Summary

Data have been studied for establishing a nomograph that permits to calculate the heat consumption from the waste gase analysis in oil fired cement rotary kilns. Explanations thereto have been added.

The simple and practical handling of this diagram makes it possible to draw conclusions as to the heat consumption and the instantaneous state of the kiln.

### Résumé

Les données pour établir un nomogramme du calcul de la dépense de chaleur sont étudiées; l'auteur fait un nomogramme et le commente; le service pratique et rapide du diagramme établi permet des conclusions immédiates concernant la consommation d'énergie thermique et le stade actuel du four.

### Literaturverzeichnis

- (1) A. Nilsson, Tonindustrie-Zeitung 29, 1872 (1905).
- (2) A. B. Helbig, Tonindustrie-Zeitung 30, 190 (1906).
- (3) H. Kühl, Tonindustrie-Zeitung 36, 415 (1912).
- (4) A. Heiser, Tonindustrie-Zeitung 37, 423 (1913).
- (5) G. Martin, Rock. Prod., Band 33 u. 34 (1930 u. 1931).
- (6) A. Nilsson, Tonindustrie-Zeitung 55, 901 (1931).
- (7) M. E. O. Chodorow, Rev. Mater. Nr. 343, 61 (1938).
- (8) H. Bußmeyer, Wärmewirtschaft i. d. Zementindustrie (1931).
- (9) E. Schott, Zement 21, 315, 349 (1932).
- (10) W. Anselm und A. Koch, Arbeitsring Zement Anhaltzahlen 5b, 3 (1941).

## Einige Beobachtungen an Trikalziumsilikat und Trikalziumaluminat

Von F. Trojer, Radenthein

*(Es werden einige mikroskopische Beobachtungen an Zementklinker wiedergegeben, die zu dem Schluß führen, daß es eine  $\beta$ - $C_3S$ -Phase gibt und daß das streifige  $C_3A$  z. T. auf eine zonare Bauweise desselben zurückzuführen ist.)*

*(A few microscopic observations of cement clinker are described which lead to the conclusion that there exists a  $\beta$ - $C_3S$  phase, and that the striated  $C_3A$  owes its origine partly to its zonal structure.)*

*(Quelques observations microscopiques du clinker de ciment permettant de conclure qu'il existe une phase  $\beta$ - $C_3S$  et que  $C_3A$  strié est dû à sa structure zonaire.)*

Trikalziumsilikat und Trikalziumaluminat sind wesentliche Bestandteile des Portlandzement-Klinkers (= PZ-Klinker). Ihre Untersuchung nahm im Schrifttum einen ganz breiten Raum ein. Die beiden Kristallphasen sind daher auch schon sehr gut bekannt. Trotzdem mögen über die beiden Phasen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, da sich in letzter Zeit besonders bezüglich Trikalziumsilikat =  $C_3S$  Unklarheiten ergeben haben.

Das  $C_3S$  kristallisiert (7) trigonal, ist daher optisch einachsig, mitunter auch schwach zweiachsig negativ mit  $\varepsilon = 1,717 \pm 0,003$  und  $\omega = 1,722 \pm 0,003$ . Es ist nur in einem engeren Temperaturbereich beständig und zerfällt über  $1900^\circ$  und unter etwa  $1250^\circ$  vielleicht bei  $1175^\circ C$  (1) in  $\alpha$ - $C_2S + CaO$  bzw.  $\alpha'$ - $C_2S + CaO$ . Inzwischen sind aber in der Literatur verschiedene Feststellungen und Vermutungen aufgetaucht, nämlich, daß das  $C_3S$  in dem angegebenen Temperaturbereich nicht allein eine, sondern zwei oder mehr Phasen bildet, es also mindestens  $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_3S$  gäbe (2) (3) (6).

Bei seinem kürzlichen Vortrag anlässlich der Zementtagung in Düsseldorf vom 14.—17. Mai 1952 berichtete G. Trömel vom Max-Planck-Institut, Düsseldorf, daß er mit Hilfe von Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an  $C_3S$  nicht zwei Phasen feststellen konnte.

Bei zahlreichen PZ-Klinker-Untersuchungen im Anschliff und im Pulverpräparat fand jedoch der Verfasser, daß die innere Beschaffenheit der  $C_3S$ -Individuen besonders in „langsam“ gekühlten Klinkern bemerkenswerte Abweichungen von der allgemein bekannten aufweisen kann.

500x



Abb. 1

Die Abb. 1 zeigt eine Mikroaufnahme eines langsam gekühlten PZ-Klinkers im Aufsicht nach Ätzung mit  $(NH_4)_2S_x$  (4) bei 500facher Vergrößerung. Dieses Ätzmittel ätzt im Anschliff nur das  $C_3S$ . Wir erkennen in der Abbildung große  $C_3S$ -Kristalle mit der so häufigen Kristallbegrenzung (0001) und einem oder zwei Rhomboedern (1101) und (1102). Auffallend an den  $C_3S$ -Kristallen ist aber die sehr starke polysynthetische Verzwilligung, die nach der Bildung der großen Kristalle entstand. Nun ist bekannt, daß Phasenumwandlungen in Paramorphosen sich häufig als innige Verzwilligungen manifestieren. Ein Musterbeispiel hierfür liefert ebenfalls eine Phase des PZ-Klinkers, das  $C_2S$ . Es liegt also hier offenbar eine Phasenumwandlung vor. Es war auch zu beobachten, daß die Umsäumungen der  $C_3S$ -Kristalle zur Gänze einheitlich und nicht verzwilligt sind. Diese Umsäumungen schieden sich aus der Restschmelze des PZ-Klinkers aus. In ihnen dürfte durch Mischkristallkomponenten die Umwandlung und damit die Ausbildung derartiger Zwillingslamellen verhindert worden sein. Randwirkungen spielen hierbei häufig auch eine Rolle. Zonare Ausbildung von  $C_3S$ -Kristallen sind wiederholt beobachtet worden.

1000x

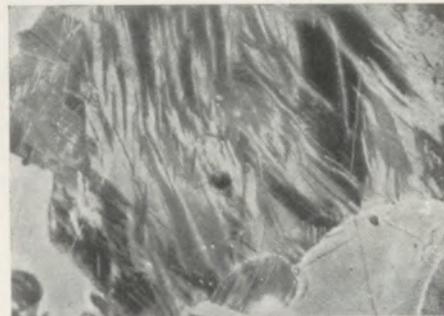


Abb. 2

Ganz gleiche Verhältnisse ergibt ein  $C_3S$  eines Zementansatzes aus einem Zementrotierofen. Die Abb. 2, eine 1000fache Vergrößerung, wurde ebenfalls nach Ätzung mit  $(NH_4)_2S_x$  hergestellt. Wieder ist das  $C_3S$  mit zahlreichen Zwillingslamellen nun in streifenweise gestörter Anordnung aufgefüllt.

Derartige Zwillingslamellierungen sind nur nach Ätzung erkennbar und am besten nach Ätzung mit

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ . Bei Verwendung von alkoholischer  $\text{HNO}_3$  (1%ig) lassen sich aus einem noch nicht ersichtlichen Grund derartige Feinheiten im inneren Aufbau der Kristalle nicht erkennbar machen. Offenbar ist die Ätzung mit alkoholischer  $\text{HNO}_3$  zu heftig.

Der Verfasser nimmt auf Grund dieser Feststellungen an, daß hier mit Sicherheit eine zweite Phase des  $\text{C}_3\text{S}$  vorliegt.

Als weiterer Beweis hierfür diene schließlich die folgende Beobachtung an einem  $\text{C}_3\text{S}$ -Zwilling desselben Klinkers: Ein einfacher  $\text{C}_3\text{S}$ -Zwilling, entstanden bei der Kristallisation unter Vermittlung der Schmelzphase und nachträglich während der Abkühlung umgewandelt, beinhaltet in den beiden Zwillingshälften getrennte Systeme polysynthetischer Verzwilligungen.

Nach Ätzung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  einheitlich „leer“ erscheinende  $\text{C}_3\text{S}$ -Kristalle zeigten stets die optischen Eigenschaften, wie sie oben angeführt wurden. Die optischen Eigenschaften dieser polysynthetisch verzwilligten Kristalle sind kaum exakt zu ermitteln. Sie zeigten kein einachsiges Achsenbild mehr, was an seiner Stelle entsteht, ist derzeit undeutbar. Sie besitzen eine durchschnittliche Lichtbrechung von 1,720, wobei über die Höhe der Doppelbrechung infolge der Feinheit der Lamellen nichts quantitativ ausgesagt werden kann, sie ist aber scheinbar niedriger als die der bekannten trigonalen Kristallphase. Der Wert der Lichtbrechung und das Fehlen von nachträglich ausgeschiedenen Einschlüssen könnte darauf hindeuten, daß es sich praktisch um ganz reines  $\text{C}_3\text{S}$ , also um keine Mischkristalle handelt. Es gibt daher zweifellos zwei  $\text{C}_3\text{S}$ -Phasen, eine wahrscheinlich trigonale  $\alpha$ -Phase und eine niedrig symmetrische  $\beta$ -Phase. Entsprechend der Brenntemperatur des PZ-Klinkers bei etwa 1450 bis 1550° C liegt der Umwandlungspunkt offenbar unter 1450° C, wahrscheinlich um etwa 1350°.

Das Trikalziumaluminat =  $\text{C}_3\text{A}$ , ein ebenfalls integrierender Bestandteil des PZ-Klinkers, kristallisiert kubisch.

Es ist daher isotrop mit  $n = 1,710 \pm 0,001$ . Bisweilen ist es spannungsdoppelbrechend. Sehr häufig tritt es nicht in reiner Form auf, sondern beinhaltet andere Komponenten des PZ-Klinkers in geringen Mengen in fester Lösung. Das  $\text{C}_3\text{A}$  wird im rasch gekühlten Klinker häufig in leistenförmigen Kristallen vorgefunden, die meist eine Streifung aufweisen. Dem



Abb. 3

Verfasser stand nun auch ein seltener Fall eines rasch gekühlten Klinkers zur Verfügung. Die Abb. 3 zeigt ein derartiges  $\text{C}_3\text{A}$  nach Ätzung mit destilliertem Wasser (5). Durch die Ätzung mit destilliertem Wasser wird das  $\text{C}_3\text{A}$  gefärbt (Interferenzerscheinung). Die Färbung des  $\text{C}_3\text{A}$  fiel hier leider nicht bei allen Kristallen in einer für die Schwarzweiß-Photographie wünschenswerten Farbtonung aus, so daß die leistenförmigen Kristalle im rechten Teil der Abbildung zwischen den  $\text{C}_4\text{AF}$ -Dendriten gegenüber dem  $\text{C}_3\text{S}$  keine Helligkeitsunterschiede aufweisen. Diese  $\text{C}_3\text{A}$ -Kristalle zeigten im Auflicht nach der Ätzung eine hellgelbgrüne Färbung. Hingegen ist das  $\text{C}_3\text{A}$  im linken oberen Bildteil genügend deutlich. An diesen Kristallen ist ein sehr schöner zonarer Aufbau zu erkennen.

1000x



Abb. 4

Die Abb. 4 bei 1000facher Vergrößerung gibt weitere  $\text{C}_3\text{A}$ -Kristalle desselben Klinkers wieder. Abermals sind schöne zonare  $\text{C}_3\text{A}$ -Kristalle zu erkennen, die große  $\text{C}_2\text{S}$ - und  $\text{C}_3\text{S}$ -Kristalle umschließen. Entsprechend der zonaren Streifung ist anzunehmen, daß das  $\text{C}_3\text{A}$  hier wahrscheinlich eine würfelige Kristallform besitzt. Man kann sich lebhaft vorstellen, daß die eingeschlossenen  $\text{C}_3\text{A}$ -fremden Phasen unter Umständen so groß sein können, daß nur einzelne Zonen in Erscheinung treten, wie dies die Abb. 3 im rechten Teil wiedergibt.

Es drängt sich daher stark die Vermutung auf, daß  $\text{C}_3\text{A}$ -Kristalle, welche im geätzten Zustand eine Parallelstreifung aufweisen, zonar ausgebildete Kristalle sind.

Dagegen scheinen nicht alle mit  $\text{H}_2\text{O}$  ätzbaren leistenförmigen, streifigen Kristalle der PZ-Klinker dem kubischen  $\text{C}_3\text{A}$  anzugehören. Ein Teil dieser Kristalle ist deutlich anisotrop und gerade auslöschend, wie ein Pulverpräparat davon im Durchlicht zeigen kann.

Da die Lichtbrechung des zonaren kubischen  $\text{C}_3\text{A}$  vom obigen Wert nicht abweicht, ist anzunehmen, daß die zonare Bauweise auf Wachstumsunterbrechungen zurückzuführen ist.

### Zusammenfassung

Das  $\text{C}_3\text{S}$  kristallisiert in zwei Modifikationen, wobei die Tieftemperaturform etwa zwischen 1350—1175° beständig ist und gewöhnlich in polysynthetisch verzwilligten Kristallen in Erscheinung tritt.

Die Phasenumwandlung kann sehr wahrscheinlich durch Lösungsgenossen unterbunden werden. Das  $\beta$ - $C_3S$  bildet sich bei langsamer Abkühlung und ist daher im Zementklinker selten vorhanden.

Das streifige  $C_3A$  ist zum Teil zonar aufgebautes  $C_3A$  und tritt nur in rasch gekühlten Klinkern auf. Wenn die zonare Bauweise nicht immer überzeugend zu beobachten ist, so liegt das hauptsächlich daran, daß nur Kristallteile Zwickel ausfüllen, die von anderen Kristallphasen noch freigelassen wurden.

#### Summary

$C_3S$  crystallizes also in a second modification, the low temperature form being constant at about 1350 to 1175° and is usually present as polysynthetic twins. The phase transformation is very probably impeded by components in solution.  $\beta$ - $C_3S$  forms during slow cooling and is, consequently, only rarely present in cement clinker.

The striated  $C_3A$  is partly  $C_3A$  of zonal structure, and occurs only in clinkers that have been cooled rapidly. If the zonal structure cannot always be clearly observed, this is mainly due to the interstices not occupied by other crystal phases being filled by only partly developed crystal phases.

#### Résumé

$C_3S$  cristallise également dans une deuxième modification, la forme de basse température étant stable (constant) environ à 1350—1175° et se présente généralement en cristaux jumelés polysynthétiques. La transformation des phases peut être probablement empêchée par des constituants en solution.  $\beta$   $C_3S$  se forme au refroidissement lent, et, par conséquent, se trouve rarement au clinker de ciment.  $C_3A$  strié est du  $C_3A$  en structure zonaire et sa présence n'est constaté que dans le clinker brusquement refroidi. Le fait que parfois la structure zonaire ne peut être observée clairement est dû principalement à la circonstance que des interstices non occupés par d'autres phases cristallines sont remplis par des cristaux développés seulement partiellement.

#### Literaturverzeichnis

- (1) J. Zawadzki und J. Gotlieb, Bull. inter. acad. polon. sci., Cl. sci. math. Ser. A, 1940—1946, 32-4 (1948).
- (2) R. W. Nurse, Investigation of  $C_2S$  and  $C_3S$ . Paper published to the 21th Congress of Industrial Chemistry, held at Brussels, 11th—19th Sept. 1948.
- (3) K. Spangenberg, Tonindustrie (1951) 21/22 Seite 378—384.
- (4) F. Trojer, Radex-Rundschau (1948) 1/2 Seite 27—37.
- (5) B. Tavasci, ZeiB-Nachrichten, 2. Folge (1936) Heft 2.
- (6) J. W. Jeffery, Acta cryst. Copenhagen (1952) Seite 26—35.
- (7) H. O'Daniel u. E. Hellner, N. Jahrb. Min. (1950) Seite 108—111.

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Elektroden-Teilkreisradius bei Elektroöfen

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit-A.G. Radenthein hat auf Grund von Umfragen und Nachforschungen festgestellt, daß bei Lichtbogenöfen bezüglich des Verhältnisses von Elektroden-Teilkreisdurchmesser zum Wannendurchmesser prinzipielle Unterschiede zu bestehen scheinen. Übereinstimmend mit der Erfahrung von Herrn Dipl.-Ing. Frings, DEMKA Nederlandsche Staalfabrieken Utrecht, wurde festgestellt, daß in Amerika bewußt kleinere Teilkreishalbmesser bevorzugt werden, wobei der Grund dafür in besseren Arbeitsbedingungen zu suchen wäre.

Untenstehende Prinzipzeichnung, welche uns von Herrn Ing. Frings freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, zeigt die Elektroden-Teilkreise im Verhältnis zum Wannendurchmesser an einem europäischen und einem amerikanischen Lichtbogenofen.

im Verhältnis zum Durchmesser der Lichtbogenöfen regelt. Es wird wohl in der Fachliteratur (Edelstahlerzeugung von Sommer-Pollak, Seite 111) eine Häufigkeitskurve über die angewendeten Teilkreisdurchmesser gezeigt, doch ist aus dieser Kurve zu entnehmen, daß ein unbedingter Zusammenhang nicht besteht.

Jedenfalls hängt der Teilkreis-Durchmesser von den Spannungsverhältnissen ab, die auf der Sekundärseite des Transformators auftreten. Es wird sehr zweckmäßig sein, bei relativ höheren Spannungswerten den Teilkreisdurchmesser etwas zu vergrößern. Der schwächste Punkt am Elektroofendeckel, das sogenannte Herzstück, kann ebenfalls bei vergrößertem Teilkreisdurchmesser an Stabilität und damit auch an Lebensdauer gewinnen. In allen diesen Fällen gelan-

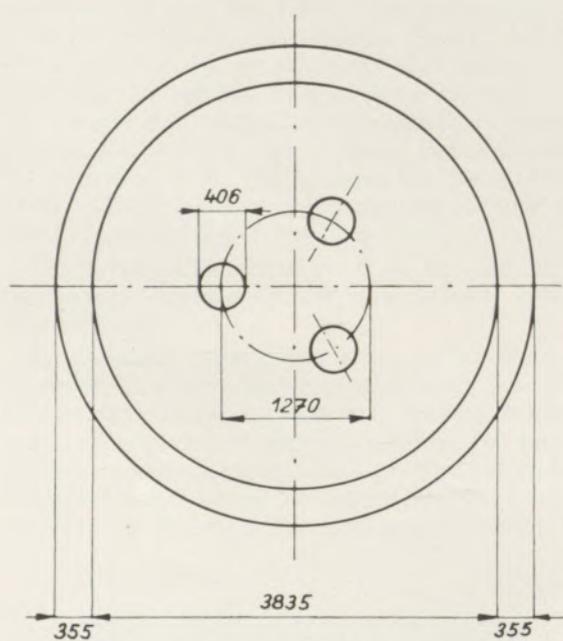


Abb. 1. Demka 25 t Elektroöfen

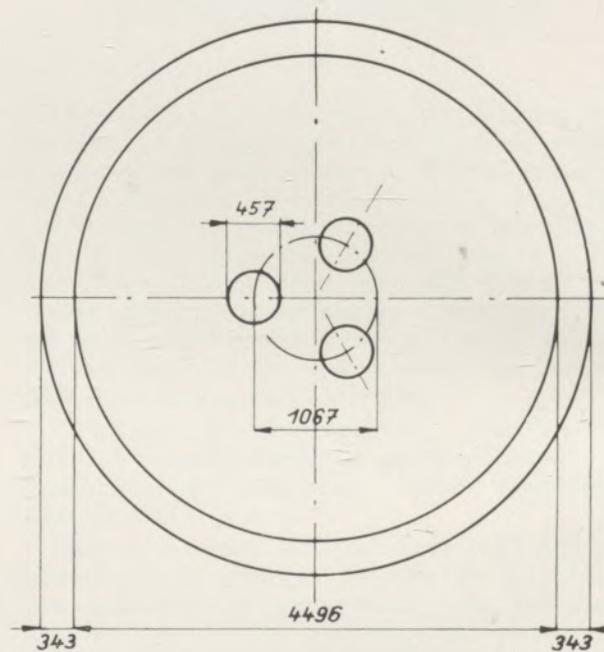


Abb. 2. Kanadischer 50 t Elektroöfen

Da uns diese Tatsache sehr bemerkenswert erschien, baten wir einen namhaften österreichischen Stahlwerker, zu dieser Frage Stellung zu nehmen, welche wir mit nachstehenden Zeilen zur allgemeinen Kenntnis bringen.

„Soweit bekannt, besteht keine allgemein anerkannte Beziehung, welche die Elektroden-teilkreise

gen dann die Elektroden und damit auch der Lichtbogen näher an die Seitenwand der Ofenwanne, welche dadurch einer erhöhten Beanspruchung unterliegen müßte; tatsächlich ist diese aber nicht sehr groß, weil während des Niederschmelzens der in dieser Periode relativ lange und starke Lichtbogen von dem noch nicht abgeschmolzenen Schrott umhüllt wird, da dieser unter der Elektrode in Form eines Kraters zusammen-

schmilzt und die Wirkung des Lichtbogens auf die Seitenwand nicht so zur Geltung kommt. Wenn der ganze Schrott niedergeschmolzen ist, wird allgemein die Sekundärspannung von 200—270 Volt auf 120—150 Volt erniedrigt und damit auch die mit der Länge und Stärke des Lichtbogens zusammenhängende thermische Strahlung auf die nun ungeschützte Seitenwand herabgesetzt.

Daß auf dem Festland bzw. Österreich tatsächlich größere Teilkreisdurchmesser verwendet werden, ist zutreffend; es ist jedoch nicht einzusehen, daß durch einen kleineren Elektroden-teilkreis ein schnelleres Niederschmelzen erzielt werden sollte, da bei den in Deutschland und Österreich in Verwendung stehenden Öfen die Bedienungsmannschaften gezwungen sind, den noch nicht geschmolzenen Schrott von den Seitenwänden gegen die Ofenmitte hin in das schon teilweise geschmolzene Bad zu schieben. Es ist nach unseren Erfahrungen noch nie vorgekommen, daß wegen des bei uns üblichen größeren Teilkreisdurchmessers in der Mitte des Herdes ein noch nicht geschmolzener Schrott liegengeblieben wäre.

Ferner werden alle größeren Öfen (etwa von 30 t aufwärts) meist mit drehbaren Ofenwannen ausge-

rüstet. Man kann dann besonders bei sehr kleinen Elektrodendurchmessern, wie sie in Amerika bevorzugt verwendet werden, die ganze Ofenwanne nach dem ersten Niederschmelzen, wobei die kleinen Elektroden enge Schmelzkanäle im Schrott verursachen, um 60° verdrehen, wodurch man noch festen Schrott leicht niederschmilzt. Natürlich wird man hier, um Wärmeverluste vorzubeugen, mit einer Elektroden-einstellung beginnen, die um 60° gegen die Abgießstellung verdreht ist, da man andernfalls zweimal den Deckel lüften müßte.

Im übrigen sind ja alle Öfen konstruktiv so eingerichtet, daß man die Elektroden auf leichte Art verschieben kann, und zwar entweder radial auseinander oder bei Bedarf gegebenenfalls radial gegen die Mitte zusammen. Es wird also jeder Stahlwerker seine Ofenanlage beobachten müssen und auf Grund seiner Betriebsverhältnisse (verwendeter Schrott, Ofendurchmesser, Spannungsverhältnisse im Deckel, Steingüte usw.) eventuell notwendige Änderungen an der Elektrodenstellung bzw. am Teilkreis vornehmen lassen.“

O. Krifka, Kapfenberg.

## AUS DER LITERATUR

### Praktische Untersuchung der Eigenschaften und Auswahl feuerfester Steine für Zementrotieröfen

„Revue des Matériaux“ veröffentlichte in Heft 440 (1952), 132 und Heft 441 (1952), 173 einen Artikel von J. Comte, der infolge seiner umfassenden Behandlung der Zustellung von Zementrotieröfen erwähnt werden soll.

Ohne auf die verschiedenen Verfahren der Herstellung von Portlandzementklinker näher einzugehen, wird das Instrument der Erzeugung, der Rotieröfen, hinsichtlich der Temperaturbeanspruchung seiner feuerfesten Auskleidung einer kritischen Betrachtung unterzogen. Der Verfasser teilt den Weg, den das Rohmaterial bzw. der gebrannte Klinker durchläuft, in gewisse Zonen ein und fixiert die in den einzelnen Zonen auftretenden Beanspruchungen für das feuerfeste Material. Man unterscheidet demnach:

1. Einlaufzone,
2. Trockenzone,
3. Zersetzungs- oder Kalzinierzone,
4. Sinterzone,
5. Abkühlungszone,
6. Auslaufring des Ofens,
7. Ofenkopf,
8. Klinkerabsturz,
9. Kühler.

Es ist selbstverständlich, daß der feuerfesten Zustellung der Sinterzone das größte Augenmerk zugewendet wurde. Neben anderen Anforderungen, die an die Steine gestellt werden, ist die Ansatzbildung als eine Hauptbedingung herausgestellt; ohne Ansatz wäre kein gegenwärtig bekanntes feuerfestes Material in der Lage, auf die Dauer der Temperaturbeanspruchung zu widerstehen, denn die von der General Refractories Company in dieser Richtung durchgeführten Versuche zeigten, daß mit Ausnahme von Magnesitsteinen die Schmelztemperaturen der verschiedenprozentig  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schamotte- bzw. Alumina-Steine tiefer liegen als die Brenntemperatur des Klinkers. Nur die Fähigkeit, einen Ansatz zu bilden, bzw. diesen nach einem eventuellen Abspringen wieder zu erneuern, ermöglicht überhaupt den Drehofenbetrieb. Der Autor behandelt ferner die überaus komplexe Ansatzbildung und kommt zu dem Schluß,

daß der Ansatz nur durch eine Reaktion zwischen dem sauren oder halbsauren Stein mit dem vorwiegend basischen Klinkermaterial entstehen kann. Die (basischen) Magnesitsteine bilden darin eine Ausnahme, sie reagieren in der Regel mit dem Klinker nicht. In diesem Falle würde durch ein rein physikalisches Haften der Klinkerteilchen an der Steinoberfläche — analog dem Agglomerationsvermögen der Teilchen untereinander — der Ansatz gebildet werden.

In der Beurteilung der für die Sinterzone geeigneten feuerfesten Baustoffe wird vom Verfasser der ungebrannte Magnesitstein als der bestgeeignete angeführt. Dies ist aus dem einen Grund bemerkenswert, da in der Stahlindustrie der chemisch gebundene Magnesitstein in der Zustellung von gewissen Ofenteilen bereits seit einiger Zeit mit gutem Erfolg verwendet wird; es sind also schon Bestrebungen vorhanden, welche die Einführung dieses Steines auch in der Zementindustrie zum Ziele haben. Das Résumé des ersten Teiles ist jedenfalls die Feststellung, daß die wirtschaftlichsten Steine meist auch die teuersten wären und daß für die Zustellung der hochtemperaturbeanspruchten Sinterzone nach Möglichkeit basische Steine zu verwenden seien.

Im zweiten Teil der Arbeit wird vor allem die feuerfeste Zustellung der zwischen Sinterzone und Ofenkopf liegenden Abkühlzone besprochen. Die Länge dieser Zone ist bei den einzelnen Öfen, selbst bei ein und demselben Ofen, je nach der Art des Brenners bzw. der Schärfe der Flamme, verschieden. Von dem verwendeten Stein wird ein Minimum an Wärmeleitfähigkeit und ein Maximum an Temperaturwechselbeständigkeit gefordert. Dem Auslaufring des Ofens ist hinsichtlich seiner mechanischen Beanspruchung besonderes Augenmerk zuzuwenden, da in Anbetracht der Ofenneigung das Auslaufende des Ofens durch den Schub des Futters sowie durch Abrieb stark beansprucht wird.

Den Abschluß der Arbeit bildet eine übersichtliche Tabelle, in welcher die Beanspruchungen in den einzelnen Zonen sowie das nach Ansicht des Verfassers bestgeeignete Zustellungsmaterial zusammengefaßt sind.

424<sup>u</sup>

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 7

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1952



### INHALT

|   | Seite |
|---|-------|
| Basische feuerfeste Materialien in der Glasindustrie<br><i>Von R. G. Abbey, Philadelphia</i> . . . . .                                    | 275   |
| Refractory Trends in the Glass Industry<br><i>By R. G. Abbey, Philadelphia</i> . . . . .  | 275   |
| Ferrolegierungen (III)<br><i>Von L. Schmidt und F. Harms</i> . . . . .  | 283   |
| Thermischer Wirkungsgrad und Abgastemperatur beim<br>Kalkbrennen mit Hochofen-Gichtgas<br><i>Von H. Eigen, Remscheid-Lenney</i> . . . . . | 293   |
| Beitrag zur Schwefelbestimmung in hochprozentigen Nickelstählen<br><i>Von K. Swoboda</i> . . . . .  | 299   |
| Für den Praktiker: Vermauerung von Elektroofenwänden<br>durch Kombination . . . . .   | 303   |
| Aus der Literatur: Erzmikroskopisches Praktikum . . . . .   | 305   |

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Basische feuerfeste Materialien in der Glasindustrie

Von R. G. Abbey, Philadelphia

### Refractory Trends in the Glass Industry

By R. G. Abbey, Philadelphia

*(Beanspruchung der Öfen in der Glasindustrie; feuerfeste Zustellung der Schmelzwanne; Bedeutung und Entwicklung der basischen Gitterung mit ungebrannten Magnesitsteinen; Einfluß des Kammergewölbes und der Kammerseitenwände auf den Verschleiß der basischen Gittersteine; Haltbarkeit der basischen Gitterung und der basischen Gewölbe.)*

*(Service conditions to which refractories are subjected in furnaces of the glass industry; refractory lining for tanks; importance and development of basic checkerwork made of unburned magnesite brick; influence of the crown and the chamber side walls upon the wear of basic checkerbrick; service life of basic checkerwork and basic crowns.)*

*(La sollicitation des fours de verreries; la construction réfractaire de la cuve; l'importance et le développement de l'empilage basique exécuté en briques de magnésie liées chimiquement; l'influence des chambres de régénération à l'usure des briques d'empilages basiques; durée des empilages basiques.)*

Die Lebensdauer eines Glaswannenofens wurde während der letzten zehn Jahre nahezu verdoppelt. Ofenreisen von mehr als zwei Jahren sind als ganz normal anzusehen, sogar bei Glasöfen, die mit einer Schmelzfläche von 0,5 m<sup>2</sup> oder weniger, pro Tonne Glas arbeiten. Die wesentlichen, dies ermöglichenden Faktoren waren bessere Ofenkonstruktion, besonders geeignetes feuerfestes Material und sorgfältige Kontrolle der Verbrennungsvorgänge.

Eine wirksame Beheizung ist wesentlich von dem verwendeten feuerfesten Steinmaterial abhängig, dessen erfolgreicher Beitrag in dieser Hinsicht wiederum von einem angemessenen, aber nicht übermäßig großen Volumen des Verbrennungsraumes abhängt, denn ein Gewölbe, welches zu hoch oder zu tief liegt, wird auf jeden Fall den Wirkungsgrad der Verbrennung erniedrigen. Der Verstaubung des Möllers im Ofen

The life of the continuous glass melting furnace has been nearly doubled during the past decade. Campaigns in excess of two years are becoming quite common even with steady melting rates of five square feet or less of melting area per ton of glass produced. The principal contributing factors have been better design, improved refractories, and careful attention to combustion control.



Fig. 1

Teil eines Glaswannenofens mit Brenner aus elektrisch geschmolzenem Mullit

Melting section of a glass tank furnace with electrocast mullite flux blocks



Fig. 2

Durch Verschleiß glockenförmig erweiterte, in Silika zugestellte Brennermündung

Silica-built gas port mouth enlarged by wear to approximate bell shape

Promotion of efficient combustion is a secondary function of refractories, and their successful contribution in this respect must depend upon an adequate, but not excessive, volume as provided by design. Thus, a melter crown which is too high, or too low, will reduce combustion efficiency. Retention of batch in the furnace has long

wurde lange Zeit hindurch besonderes Augenmerk geschenkt und dieses Problem zumindest teilweise durch die Entwicklung von verbesserten Chargiermethoden und Spezialvorrichtungen gelöst.

Für die Zustellung von Gewölben und Seitenwänden von Schmelz- und Arbeitswannen verbleiben Silikasteine, da ihre Volumsbeständigkeit bei Temperaturen über Rotglut sowie ihre hohe Warmdruckfestigkeit von Vorteil sind und ihre Feuerfestigkeit ausreicht. Darüber hinaus ist noch die Verwendung der sogenannten super-duty-Silikasteine, die einen gegenüber den normalen Silikasteinen um  $30^{\circ}$  C erhöhten Erweichungspunkt haben, möglich, wenn die Betriebstemperatur in diesen Bereich fallen sollte.

Abb. 1 zeigt einen typischen Ausschnitt aus einem Schmelzwannenofen, in dem Durchfluß, Seitenwand, Brennerpfeiler und Brennergewölbe aus elektrisch geschmolzenem Mullit bestehen. Dieses Material hat



Fig. 3

Verschleiß der Brenneröffnungen durch Abschmelzen des Silikamaterials

Wear of ports and sidewalls by melting away of the silica lining

sehr zu der langen Lebensdauer des Glasofens beigetragen, obwohl etwas erhöhte Brennstoffkosten daraus erwachsen. Doch hilft diese Zustellungsart einen Verschleiß, wie er in Abb. 2 und 3 gezeigt wird, zu verhindern, obwohl allein die Beachtung der ärodynamischen Prinzipien, nämlich den Brenner mit glockenförmig erweiterter Mündung auszubilden, auch von einigem Nutzen gewesen wäre.

Bodenplatten können vorzeitig erodieren, besonders wenn aus Versehen Eisen mit dem Abfallglas chargiert wird, wie es während des letzten Krieges oft geschehen ist. In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, daß laut Berichten aus Europa, Flaschenglasfabriken eine Lebensdauer des Bodens bis zu dreißig Jahren erreichten, indem sie die Bodenplatten mit einer einfachen Schar von gebrannten Magnesitsteinen bedeckten. Es wird behauptet, daß die nach oben gekehrte Fläche des Magnesit-



Fig. 4

Chargieröffnungen eines Glaswannenofens  
Batch charging openings of a glass tank furnace

been recognized as a desirable objective, and has been partially accomplished by the use of improved charging methods and accessory equipment.

Silica brick remain the logical choice for crowns and breast walls of the melter and refiner, because of their volume stability above red heat and their high hot load strength. So-called super silica has a fusion point of approximately  $50^{\circ}$  F. above standard silica and may offer advantages when the operating temperatures fall in that range. Fig. 1 illustrates a typical melting section, with electrocast mullite flux blocks and breast walls, including port jambs and arches. This material has contributed greatly to the extended life of glass furnaces, although at a somewhat increased cost for fuel. It helps to correct the type of difficulty illustrated in Figs. 2 and 3, although adherence to aerodynamic principles, to the extent

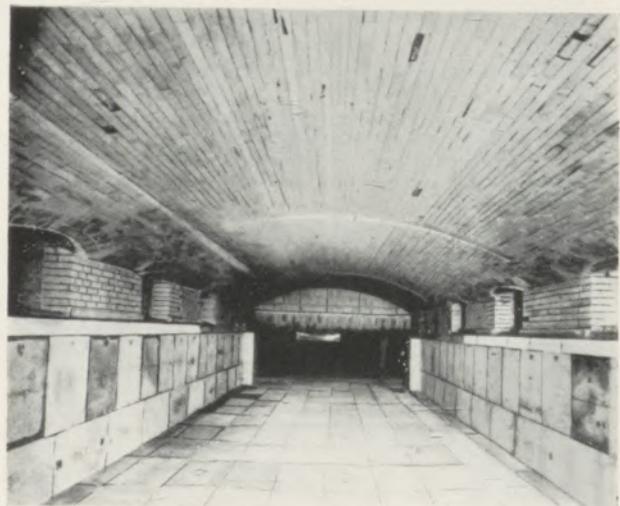


Fig. 5

Innenansicht eines neu ausgekleideten Glaswannenofens  
mit Blick gegen die Chargierseite  
Interior view of a newly lined glass tank furnace  
(view towards charging side)



Fig. 6

Vergleich des Verschleißes an chemisch gebundenen Magnesit-Chromsteinen und an Spezialschamotte- und Silikasteinen  
Comparison of wear on chemically bonded magnesite chrome bricks and on alumina-silica bricks

steines sich mit einer reinen Glasschicht überziehe und der Stein dadurch nicht in Lösung gehe. Das gelegentliche Auswechseln von einigen wenigen Steinen kann leicht zwischen den Ofenreisen geschehen.

Um den Flugstaubverlust zu reduzieren, wurden die Methoden der Möllerchargierung verbessert, wodurch die Lebensdauer der Gittersteine erhöht wurde. Abb. 4 und 5 zeigen Beispiele dieser Bestrebungen, nämlich ein gleichmäßiges Zuführen des Möllers und dessen teilweises Sintern zu erreichen, bevor er die Brenneröffnungen passiert.

In den Jahren 1930 wurden zahllose Versuche mit Gittersteinen durchgeführt, da diese nahezu ständig die Ursache von Ofenstillständen waren. Die Ergebnisse eines der ersten Versuche werden in Abb. 6



Fig. 8

Gitterung, deren Kanäle infolge der Reaktion zwischen dem feinen Silika-Flugstaub und den Magnesiumsilikatsteinen verstopft sind

Checkerwork of a glass tank furnace the flues of which are plugged due to the reaction of the fine silica carryover on the magnesium-silicate bricks

of approximating bell mouth orifices, would also be of assistance.

Bottom blocks may erode prematurely, especially when iron is inadvertently charged with cullet into the furnace, as sometimes occurred during the recent war. Of interest in prolonging bottom life is the report from Europe that flat glass manufacturers have obtained up to thirty years of service from one set of bottom blocks by covering them with a single course of burned magnesite splits. It is claimed that the exposed surface of the magnesite brick is coated with clear glass and does not go into solution; that occasional replacements of a few protective splits are readily made between campaigns.

Methods of charging batch have been improved to reduce carryover, and thus prolong the checker life. Figs. 4 and 5 illustrate examples of these efforts, both of which tend to create a more uniform feed rate,



Fig. 7

Gitterkammer eines Glaswannenofens. Kanäle nicht verstopft, im Vordergrund deutlich sichtbarer Verschleiß durch flüssige Schlacke vom super-duty Schamottegewölbe

Checkerwork of a glass tank furnace; the flues are not plugged. In the foreground wear caused by drip of super duty fireclay bricks is clearly visible

and a partial sintering of the batch before the latter passes between the ports.

The mid-1930's saw numerous tests of checker brick as checkers were almost invariably the cause of shut-downs. The results of an early test are illustrated in Fig. 6, showing three chemically bonded magnesite-chrome brick, alternately, with alumina-silica brick between them. The second brick from the left illustrates the effect of silica drip from the superstructure on a basic brick. The lower portion has been cut so badly in two places that the necessity for eliminating the drip is obvious. A minimized effect of superduty fireclay drip is illustrated in Fig. 7. While the checker openings were not plugged, the condition is one of degree, and a relatively small increase in operating temperatures might readily have led to serious difficulty.

gezeigt; man sieht drei chemisch gebundene Magnesitchromsteine abwechselnd mit hochtonerdehaltigen Schamottesteinen. Der zweite Stein von links zeigt die Wirkung des Auftropfens von abgeschmolzener Silika aus dem Gewölbe auf einen basischen Stein. Der untere Teil des Steines ist so stark abgeschmolzen, daß die Notwendigkeit, dieses Abtropfen auszuschalten, auf der Hand liegt. Ebenso wird in Abb. 7 die Wirkung des Auftropfens von hochtonerdehaltigen Übermauerungssteinen gezeigt. Wenn auch die Öffnungen des Gitterwerks noch nicht verstopft sind, ist jedoch zu befürchten, daß ein relativ kleines Ansteigen der Betriebstemperatur möglicherweise zu ersten Schwierigkeiten führen könnte.

Abb. 8 zeigt das Ergebnis der Reaktion zwischen feinem quarzhaltigem Flugstaub und feuerfesten Steinen aus Magnesiumsilikat (Forsterit), die einen theoretischen Erweichungspunkt von  $1550^{\circ}\text{C}$  besitzen.



Fig. 9

Vollkommen verstopfte Gitterung eines Glaswannenofens  
in saurer Zustellung  
Entirely plugged checkerwork of a glass tank furnace  
with acid bricks

Diese Steine, die das Kammergewölbe und die Seitenöffnungen unter dem Brenner 2 und 3 bildeten, waren ausgesprochen verglast und abgeschmolzen. Von den Gittersteinen behauptete man, sie würden zum Zusetzen neigen, wo doch tatsächlich die Übermauerung die Schlackenbildung verursachte (siehe Abb. 3).

So könnten viele Fälle angeführt werden, in denen man die Gittersteine als Grund für das Verstopfen der Kanäle ansah, während die wahre Ursache jedoch im Abtropfen des Gewölbes gefunden wurde.

In den meisten Fällen bleibt die abtropfende Schlacke in den oberen Lagen der Gitterung noch flüssig und erstarrt erst in den unteren Lagen, wobei sie zahlreiche Schichtquerschnitte verstopft. Der Temperaturabfall in den verengten Querschnitten verursacht weitere Kondensation von flüchtigen Bestandteilen (Alkalien) und verstärkt die zum Zusetzen führenden Bedingungen. Beobachtungen dieser Art führten zu jenen falschen Empfehlungen, daß chemisch gebundene Magnesitchromsteine nur unter Gewölben aus ähnlichem Material eingebaut werden sollten.



Fig. 10

Gitterkammer mit basischem Gewölbe  
Regenerator with basic superstructure

Fig. 8 shows the results of slag formed by reaction between fine silica carryover and a magnesium silicate brick with a theoretical fusion point of  $2810^{\circ}\text{F}$ . These brick formed the superstructure, and the walls under No. 2 and No. 3 ports were quite thoroughly glazed. Oddly enough, the checkers were indicted for becoming plugged, when the real culprit was the superstructure which caused the slag build-up shown in Fig. 3.

There are many instances of checkers being blamed for a plugged condition which was caused by slag from the superstructure. In most cases the slag remained fluid in the upper part of the setting, but froze in the lower portion and plugged numerous passages. The decrease in temperature in the blocked flues caused condensation of volatile alkalis and accentuated the plugged condition. Such experiences led to the unqualified recommendation that chemi-



Fig. 11

Glattschichtgitterung aus chemisch gebundenen Magnesit-Chromsteinen mit basischem Gewölbe und Schamotteseitenwänden  
Basketweave checkerwork made of chemically bonded magnesit-chrome bricks under a basic superstructure and fireclay sidewalls

Welchen Vorteil eine solche Konstruktion bietet, wird in Abb. 10 gezeigt, in welcher der Brennerschacht Nr. 2 am oberen Ende des Bildes zu sehen ist. Das in der Gitterkammer verwendete Regeneratormaterial waren chemisch gebundene Chrommagnesitsteine. Der Gaszug Nr. 2 hatte eine Lebensdauer von sechs Jahren aufgewiesen, während der Brenner Nr. 3 nur 4½ Jahre in Betrieb gestanden hatte. Die Trennungslinie im Gewölbe ist gut sichtbar, doch gibt es keinen augenfälligen Unterschied in dem Aussehen der Steinoberfläche. Tatsächlich sehen die betreffenden Steinoberflächen wie neu aus, im Gegensatz zu dem Schamottemauerwerk mit den scharf ausgeprägten Fugen, wie in Abb. 7 gezeigt.

Abb. 11 zeigt eine neue Gitterungsart für chemisch gebundene Steine, die sogenannte Glattschichtgitterung, verlegt unter einem Gewölbe aus chemisch gebundenen Chrommagnesitsteinen. Die über dem Gitter-



Fig. 12

Dieses Bild zeigt den Zustand einer Kammer, deren Seitenwände mit nicht-basischem Material zugestellt sind, nach einem Betriebsjahr

This picture shows the condition of a regenerative chamber the sidewalls of which are built of non-basic material, after one year of service

terwerk liegenden Seitenwände bestehen aus hochwertigen Schamottesteinen und die Fehlanwendung dieses Materials ist aus der nach einem Betriebsjahr aufgenommenen Abb. 12 ersichtlich; die übliche Reaktion zwischen Flugstaub und alumino-silikahältigem Material hat bereits stattgefunden. Ein Teil der Schmelze ist seitwärts abgefließen und hat eine große Zahl von Schachtöffnungen verstopft, was man im oberen Teil der Abb. 13 ersehen kann. Dieselbe Abbildung zeigt die Bedeutung der Setzart der Gittersteine, welche praktisch keine Veränderung aufweisen.

Abb. 14 zeigt eine Kammer eines basisch gegitterten Ofens, der ebenso ein Jahr in Betrieb stand, worauf er wegen Absatzschwierigkeiten abgestellt werden mußte. Es ist daraus ein anderes Beispiel von Verunreinigung und Erosion durch Schlacke von alumino-silika-hältigen Steinen zu ersehen, dieses



Fig. 13

Dieselbe Kammer wie in Bild 12, teilweise ausgegittert. Man sieht, daß der größte Teil der Gitterung in einwandfreiem Zustand ist

The same regenerator as shown in fig. 12; the checkerwork is partly removed and, the perfect condition of the remaining portion is clearly to be seen

cally bonded magnesite-chrome checker brick be installed only under superstructures of similar material.

An example of the benefits of such construction is shown in Fig. 10, with the opening of No. 2 port at the top of the photograph. The material used in the regenerator illustrated was actually chemically bonded chrome-magnesite brick, and No. 2 port has been in operation for six years, while No. 3 port has seen only four and one-half years of service. The dividing line in the crown is quite visible, yet there is no appreciable difference in the appearance of the working surfaces. In fact, these exposed surfaces are substantially the same as when newly installed, in contrast with the severely penciled joints between superduty fireclay brick illustrated in Fig. 7.

Fig. 11 shows a new installation of chemically bonded magnesite-chrome brick, in a basketweave setting, under a superstructure of chemically bonded



Fig. 14

Gitterkammer eines Glaswannenofens, der nach einem Betriebsjahr wegen Arbeitsmangel abgestellt wurde  
Regenerator of a glass tank furnace after one year of operation, which was shut down for lack of business

Mal in dem Übergang Kammer—Brennerschacht. Ein kleiner erstarrter Schmelzfluß zwischen Seitenwand und der ersten Längsschar der Gitterung ist entstanden, während der ausgezeichnete Zustand des Gewölbes an dem unveränderten Aussehen der Mörtelfugen unter Beweis gestellt ist.

Die Ergebnisse eines weiteren Betriebsjahres mit derselben Gitterung werden in Abb. 15 gezeigt. Trotz der starken Flugstaubablagerung wurde keine Zunahme des Ofendruckes beobachtet.

Abb. 16 zeigt denselben Ausschnitt der Gitterkammer, jedoch nachdem man mit der Kante einer Schaufel die Oberfläche leicht abgekratzt hatte, und läßt somit die Leichtigkeit klar erkennen, mit der die Staubablagerungen entfernt werden können. Einige Betriebe verfolgen die Praktik, die Oberfläche nach jeder Ofenreise mit Drahtbürsten abzubürsten und finden übereinstimmend, daß, wenn überhaupt, so doch nur sehr wenig Mauerwerk einem Verschleiß unterliegt. Die Ergebnisse des angeführten Beispiels, welches durch zahllose andere Zustellungen mit chemisch gebundenen Gittersteinen belegt ist, gibt dem Benützer dieses Materials die Gewähr, daß die Zustellungs- und Materialkosten tatsächlich gesenkt werden können und die Produktion nicht mehr durch Reparaturen in der Gitterkammer unterbrochen werden muß.

Zwei oder drei vereinzelte Fälle von weniger zufriedenstellender Haltbarkeit bei besonders engen Öfen (3,80 bis 4,20 m Schmelzwannenbreite) sollen nur dazu dienen, die Notwendigkeit einer zweckmäßigen Konstruktion und eines hinreichenden Volumens für die Aufnahme der Rauchgase betonen. Wenn aus irgendwelchen Gründen, z. B. aus Platzbeschränkung oder andere Faktoren die notwendige Änderung nicht durchgeführt wird, spricht jede Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Flamme bis in die Gitterkammern reicht, wobei dort natürlich Temperaturen auftreten, die denen im Ofenraum selbst nicht viel

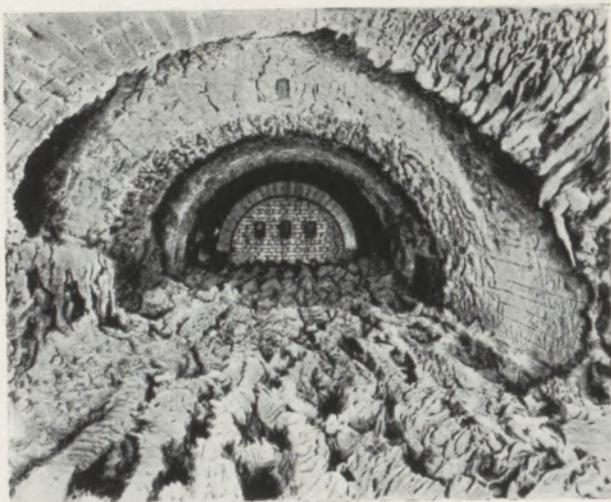


Fig. 15

Große Mengen von Flugstaub lagern auf den obersten Scharen der Gitterung, die dadurch aber nicht verstopft wurde

Great quantities of carryover are deposited on the top courses of the checkerwork, but no plugging was caused thereby



Fig. 16

Die gleiche Gitterkammer. Ein Teil des abgelagerten Staubes wurde mit einer Schaufel vorsichtig entfernt

The same regenerator. A portion of the deposited carryover has been carefully removed with a shovel

chrome-magnesite brick. The upper regenerator side-walls are superduty fireclay, and the disadvantage of such material in this service is readily apparent in Fig. 12, taken after one year of operation. The usual reaction between batch dust and alumina-silica materials has taken place. Some of the slag has worked sidewise and plugged a number of checker openings, the condition being more apparent in the top portion of Fig. 13. Yet this same illustration shows the main portion of the checker setting in practically perfect condition.

Fig. 14 shows a furnace which had also been in operation for one year, after which it was shut down for lack of business. It offers another example of contamination with slag from an alumina-silica refractory, this time in the port sill. A small puddle has resulted between the wall and the first longitudinal course of checker brick, while the excellent condition of the crown is indicated by the presence of mortar marks at the brick joints.

The results after another year of service with the same regenerator materials is shown in Fig. 15. In spite of the heavy dusting which occurred, no increase in furnace pressure was experienced.

Fig. 16 shows the same portion of the regenerator after the edge of a shovel had been lightly dragged over the surface, and illustrates the ease with which the dust deposit may be removed. Some operators observe the practice of wire-brushing the surfaces after each campaign and invariably find that little, if any, brickwork has been lost. The example offered by many proved and time-tested installations of chemically bonded basic brick thus assures the user of such material that his labor and material costs will actually be reduced and that production will not be interrupted by regenerator failures.

Two or three isolated instances of less satisfactory performance with extremely narrow furnaces

nachstehen. Erhöhte Temperaturen fördern die Absorption von CaO-hältigem Flugstaub an der Feuerseite, was in einer erhöhten Dehnung und verstärktem Spalling zum Ausdruck kommt.

Eine Blechummantelung, die während des Pressens dem Stein aufgedrückt wird und mit diesem eine Einheit bildet, erhöht die Lebensdauer des Mauerwerkes. Diese Bleche oxydieren bis zu einer in das Mauerwerk reichenden Tiefe von ungefähr 5 cm und wachsen feuerseitig am Steine an. Darüber hinaus verschweißen die Bleche in einem kurzen Bereich miteinander, was ebenfalls die Stabilität des Mauerwerkes erhöht. Betriebliche Untersuchungen haben ergeben, daß durch die Blechummantelung die Erosion- und Spallingverluste um etwa 50 % herabgesetzt werden.

Die bei chemisch gebundenen Steinen meist angewandte Glattschachtgitterung kann gegebenenfalls abgeändert werden, um kleinere Schachtweiten zu erhalten, wenn der Flugstaubangriff ungewöhnlich stark sein sollte. Trockener Flugstaub, der ohne zu reagieren die Öffnungen des basischen Gitterwerkes passiert, greift die Tragsteine aus Schamotte bei Temperaturen über 800° C ernstlich an. Kleine Schachtweiten sind das einzige Mittel, diese Temperaturen genügend zu senken; sie sind möglich, da die glatten Seitenwände jedes einzelnen senkrechten Schachtes die der Rostgitterung eigenen turbulenten Strömungseffekte ausschalten. Gitterungen mit 110—120 mm Schachtweite haben sich als vorteilhaft erwiesen und die Abgastemperaturen in den für Schamotte ungefährlchen Bereich verlegt.

Der zusätzliche betriebliche Vorteil, die Gitterung länger als eine Ofenreise zu benützen, wird durch Glattschachtgitterung mit chemisch gebundenen Gittersteinen erreicht. In einer großen Anzahl von Betrieben erreichte die Haltbarkeit zwei Ofenreisen zu je 18 Monaten. In einem anderen Falle mußten nach 26 Monaten Betriebszeit lediglich die zwei obersten Lagen des Gitterwerkes erneuert werden, worauf eine weitere, längere Betriebsperiode vorausgesetzt werden konnte. Der in Frage stehende Ofen hat nun 10 Monate dieser zweiten Periode hinter sich, steht also nach insgesamt 36 Monaten noch in Betrieb. Die Mühe der Heißreparaturen in den Gitterkammern und der damit zusammenhängende Ausfall der Produktion werden durch die Verwendung basischer Gittersteine ausgeschaltet, so daß die höheren Anschaffungskosten ohne weiteres in Kauf genommen werden können.

### Zusammenfassung

Das vordringlichste Problem der ff. Zustellung in der Glasindustrie ist die Ausgitterung der Kammern bei regenerativ beheizten Glasschmelzöfen. Auf Grund wissenschaftlicher Überlegungen und praktischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich ein chem. geb. Magnesitstein zufolge seiner Feuerfestigkeit, seiner Temperaturwechselbeständigkeit und seines basischen Charakters für diesen Verwendungszweck am besten eignet. Seine mechanische Festigkeit bleibt auch durch die während des Betriebes erfolgende Durchsinterung erhalten. Als Verlegungsart

(12 ft. to 14 ft. melter width) serve only to emphasize the need for proper design and adequate volume for combustion. When space restrictions or other factors prevent the needed changes there is every likelihood that flame will be carried over into the regenerator, with resulting temperatures approximating those in the furnace itself. Elevated temperatures promote absorption of the calcium oxide carryover at the hot face, resulting in expansion and attendant spalling.

Steel envelopes, which are locked in place during the pressing operation and form an integral part of the brick, serve to prolong the life of the structure under such conditions. Adjacent steel plates are oxidized to a depth of approximately two inches and absorbed into the brick at the fire face; back of that point the plates are welded together for a short distance, thus adding to the stability of the brickwork. Service tests indicate that the steel plates reduce erosion and spalling losses by approximately fifty percent.

Basketweave checker settings of chemically bonded magnesite-chrome brick may sometimes be modified advantageously to provide smaller openings when flame carryover is unduly severe. Dry carryover, which passes harmlessly through the openings in basic checkers, severely erodes the fireclay supporting brick at temperatures in excess of 1500° F. Smaller openings afford the only means of reducing these temperatures satisfactorily because the continuous walls of each vertical flue eliminate the turbulence and mixing action inherent in standard, or „pigeon hole“ checkers. Openings which are 4½ inches to 5 inches square have proved feasible and have reduced temperatures within safe limits for fireclay brick.

The additional advantage of service through more than one campaign is possessed by basketweave settings of chemically bonded basic brick. Two campaigns of eighteen months each have been realized at a number of plants; in another instance the operator merely replaced the top two courses after a twenty-six month campaign and anticipates an additional three years of service. The furnace has completed ten months of that period for a total of thirty-six months to date.

Thus the plague of hot repairs to checkers, and attendant interrupted production, can be eliminated and the higher initial cost may well be disregarded forever.

der Gitterung hat sich die stehende Glattschachtgitterung bewährt.

Im Falle eines basischen Kammergewölbes tritt weder ein Verschleiß des Gewölbes noch der basischen Gitterung im üblichen Sinne auf; lediglich der sich an der obersten Lage der Gitterung absetzende Flugstaub führt im Laufe von Betriebsjahren doch zu einem allmählichen Zusetzen der Schächte. Er kann jedoch leicht entfernt werden, worauf die Gitterung meist ohne Reparaturen abermals längere Perioden betriebsbereit bleibt.

### Summary

The most important problem in connection with refractory installations of the glass industry is the checkerwork of glass tank furnaces with regenerative heating. Research and actual trials showed that chemically bonded magnesite brick are owing to their refractoriness, their resistance to temperature fluctuations and their basic nature the material best suited for this application. Their mechanical strength is not impaired by the sintering process they undergo during operations. Basket weave checkerwork has given good results.

If basic material is used neither the crown nor the checkerwork are subject to what is commonly understood by the term „wear“. Only dust deposited on the uppermost courses of the checkerwork will cause clogging of the flues after years of service. These deposits can easily be removed, so that the checkerwork will again be in condition for an extensive period of service without necessity for repairs.

### Résumé

Le problème le plus urgent de la construction réfractaire des fours à bassins de verreries c'est l'empilage des chambres de régénération. Des recherches scientifiques et des examens pratiques ont démontré qu'une brique de magnésie liée chimiquement s'est avérée plus avantageuse pour cette utilisation grâce à sa résistance au feu et aux variations de température et par son caractère basique. La résistance aux sollicitations mécaniques n'est pas réduite par le frittage pendant la marche du four. Le maçonnerie effectué en empilage de surface continue a donné des résultats excellents. L'usure de la construction basique des chambres, de la voûte et des empilages est normale. Seulement, après une marche de four de quelques années les rangs supérieurs de l'empilage seront remplis et obstrués d'un dépôt d'escarbilles. Ce dépôt sera facilement enlevé sans aucune réparation sur quoi l'empilage basique continuera le service pour une période plus longue.

## Ferrolegierungen

Von L. Schmidt und F. Harms

Teil III.

*(Vanadinminerale, -erze und Lagerstätten, vanadinhaltige Eisenerze, Vanadinerzförderung, Eigenschaften des reinen Vanadins, Ferrovandinsorten und -eigenschaften, Vanadinsäure aus Eisenerzen, Vanadinroheisen, Windfrischverfahren zur Gewinnung von Vanadinschlacke, Ergebnisse; Rinnen- und Drehtrommelfrischen, Vanadinsäure aus Schlackenkonzentraten, Herstellung des Ferrovandins aus Vanadinsäure: elektrothermisches, silicothermisches und aluminothermisches Verfahren, Betriebsbeispiel und Daten für die Durchführung des aluminothermischen Verfahrens, Betriebsbeispiel und Daten für die Herstellung technischer Vanadinsäure, Vanadin als Stahllegierungselement, Art des Zusatzes und der Wirkung, legierungstechnische Eigenschaften des Vanadins, Zusammensetzung und Eigenschaften der wichtigsten Vanadinstähle, Austauschbarkeit zwischen Vanadin, Molybdän und Wolfram, deutsche Verbrauchszahlen.)*

*(Vanadium minerals and ores, deposits, iron ores containing vanadium, vanadium ore mining, properties of pure vanadium, kinds of ferro-vanadium and their properties, vanadic acid obtained from iron ores, vanadium pig iron, production of vanadium slag, results, vanadic acid obtained from slag concentrates, ferro-vanadium obtained from vanadic acid: electro-thermic, silico-thermic, alumino-thermic methods, data regarding the alumino-thermic method, data on the production of commercial vanadic acid, vanadium as an alloying element for steel, kind of addition and its effects, alloying properties of vanadium, composition and properties of the most important vanadium steels, interchangeability between vanadium, molybdenum and tungsten, German consumption figures.)*

*(Les minerais et les gisements de vanadium; les minerais de fer vanadiques; exploitation du vanadium; caractéristiques du vanadium pur; types et qualités de vanadium ferrique; acide vanadique à base de minerais de fer; fonte au vanadium; affinage au vent pour la fabrication du laitier, élaboration de vanadium ferrique à partir de l'acide vanadique: procédés électrothermiques, silicothermiques et aluminothermiques; exemple et data pour l'opération du procédé aluminothermique, exemple et data pour la fabrication industrielle de l'acide vanadique, le vanadium comme élément d'alliage d'acier. Type d'addition et l'effet, caractéristiques d'alliage du vanadium; composition et qualités des aciers au vanadium les plus importants; interchangeabilité entre le vanadium, le molybdène le tungstène; consommation en Allemagne.)*

### V. Abschnitt: Ferrovandin.

Die Anwendung des Vanadins in der Stahlmetallurgie begann etwa um die Jahrhundertwende. Ursprünglich benützte man es vorwiegend in Amerika als zusätzliches Desoxydationsmittel bei der Herstellung hochwertiger Baustähle besonders im Kraftfahrzeugbau, deren Festigkeitseigenschaften es erfahrungsgemäß günstig beeinflusste, ohne jedoch die Ursache hierfür näher zu kennen. Als man dann zunehmend Einblick in die Art der Wirkung des Vanadins als eines hervorragenden Sonderkarbidbildners gewann, gab man seine Verwendung als Desoxydationsmittel zugunsten einer solchen als Legierungselement vollständig auf. Hiezu trug allerdings auch das Nachlassen der Ergiebigkeit der damals allein ausgebeuteten südamerikanischen Erzvorkommen bei. Infolge der nach dem ersten Weltkrieg steil ansteigenden Verwendung des Vanadins in hochwertigen Bau-, Werkzeug- und besonders Schnellarbeitsstählen und der sie begleitenden Erschöpfung der vanadinreichen leicht verhüttbaren Erze stieg der Preis des Ferrovandins außerordentlich, so daß es heute zu den teuersten Legierungsmitteln zählt.

Obwohl das Vanadin der Häufigkeit seines Vorkommens nach in der äußeren Erdkruste mit 0,015 % an 13. Stelle unter den Metallen (unmittelbar nach dem Chrom) nicht zu den seltenen Elementen zählt und in geringer Konzentration in vielen Mineralien anzutreffen ist, eignen sich von diesen doch nur wenige zum Abbau als Vanadinerz infolge geringen Gehaltes, schwieriger Aufbereitung und Anreicherung durch komplexen Aufbau, sowie der Kleinheit und

der schwer zugänglichen Lage verstreuter Vorkommen.

Die als Vanadinerz wichtigsten Mineralien sind: Patronit,  $VS_4$  mit freiem S, verwachsen mit verschiedenen Mineralien, daher Gehalten an  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Fe, Ni, und Mo in Asphalt; Roscoelith, Muskowit mit teilweisem Ersatz des  $Al_2O_3$  durch  $V_2O_3$ ; Carnotit,  $2 K_2(UO_2)_2(OH)_2(VO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ; Vanadinit,  $Pb_5ClV_3O_{12}$ ; Descloizit,  $PbZnOHVO_4$ ; Mottramit,  $PbCuOHVO_4$ ; Volbortith,  $CuCaOHV_4$ .

Ferner kommt Vanadin in geringen Mengen in verschiedenen Eisenerzen vor.

Die wichtigsten Vanadinerzlagerstätten liegen in Peru: Minas raga (Dep. Junie), als wichtigste Lagerstätte der Welt (Patronit, Konzentrate mit 20 % V), Nord-Rhodesien: Brocken Hill, Südwest-Afrika: Otawi-Bergland, Tsumele-Grube, U.S.A.: Colorado (Roscoelith und Carnotit, 2 % Vanadin), sowie vanadinarme Erze auch an verschiedenen anderen Orten in Mexiko.

An vanadinhaltigen Eisenerzen sind zu nennen:

Ural-Magnetite mit bis zu 0,7 % V,  
Minette mit rund 0,07 % V,  
Schwedische Magnetite mit 0,1 bis 0,2 % V,  
Erze in Salzgitter mit bis zu 0,3 % V.

Eine Zusammenstellung der Zusammensetzung der wichtigsten vanadinhaltigen Eisenerze gibt H. Zieler (1).

Die Förderung der einzelnen Länder an Vanadin-erz in t Rein-Vanadin betrug

|                    | Ant.a.d.WErz. |           |           |              |
|--------------------|---------------|-----------|-----------|--------------|
|                    | 1938<br>t     | 1939<br>t | 1940<br>t | 1940<br>in % |
| Peru               | 826           | 1016      | 1254      | 39,2         |
| Nord-Rhodesien     | 374           | 384       | 380       | 11,9         |
| Südwest-Afrika     | 557           | 514       | 428       | 13,4         |
| U.S.A.             | 732           | 900       | 948       | 29,6         |
| Mexiko             | 180           | 184       | 57        | 1,8          |
| Welt-erzeugung rd. | 2700          | 2900      | 3200      |              |

In Deutschland wurden 1943 etwa 2600 t Rein-Vanadin fast ausschließlich aus Eisenerzen erzeugt.

Vor ihrer Verhüttung auf Ferrovanadin oder Vanadinmetall bedürfen die Vanadinerze durchwegs einer weitgehenden Aufbereitung und Anreicherung, die in vielen Fällen mit der anderer, in ihnen enthaltener Metalle Hand in Hand geht und in der Endstufe meist auf thermischem oder naß-chemischem Wege erfolgt. Die Herstellung des Ferrovanadins erfolgt dann auf elektrothermischem, meist aber auf aluminothermischem Wege.

Reines Vanadin ist ein hellgraues, gut verformbares Metall, das zu den Übergangsmetallen gehört, mit Atomgewicht 50,95, Atomradius 1,316 Å, Dichte 6,07, Schmelzpunkt 1726° C, das im kubisch-raumzentrierten Gitter kristallisiert und keine Phasenumwandlung besitzt. Es zeichnet sich chemisch durch hohe Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff aus und vermag bereits bei niedrigen Temperaturen größere Mengen von Wasserstoff aufzunehmen. Ferrovanadin zeigt silberglänzenden Bruch mit würfeligem, strahligem oder feinkörnigem Gefüge. Für seine Bewertung ist in erster Linie sein Reinheitsgrad bezüglich Kohlenstoff und der Stahlschädlinge maßgebend.

In Deutschland finden vorwiegend Ferrovanadinsorten mit 50 bis 60 % V und mit rund 80 % V Verwendung, die auf aluminothermischem Wege hergestellt werden. Nachstehend sind die Richtwerte ihrer Zusammensetzung in Gewichtsprozenten angegeben:

| V  | C    | Si  | Mn   | P    | S    |
|----|------|-----|------|------|------|
| 55 | 0,10 | 1,5 | 0,20 | 0,05 | 0,05 |
| 80 | 0,10 | 1,5 | 0,20 | 0,05 | 0,05 |
| 80 | 0,20 | 2,0 | 0,20 | 0,30 | 0,05 |

In Amerika sind Ferrovanadinsorten mit 35 bis 55 % V, max. 0,5 % C und max. 3,5 % Si gangbar. Eine Zusammenstellung der tatsächlichen Zusammensetzungen der in deutschen Edelstahlwerken verwendeten Ferrovanadine aus der Zeit vor dem zweiten Weltkrieg geben B. Matuschka und F. Cless

(2), eine solche amerikanischer Ferrovanadinanalysen findet sich im Bericht der 41. Hauptversammlung der ASTM (3).

Die Dichte eines Ferrovanadins mit 55 % V beträgt 6,6, sein Schmelzpunkt rd. 1450° C, die eines solchen mit 80 % V 6,3, sein Schmelzpunkt rund 1600° C. Der niedrige Schmelzpunkt des ersteren begünstigt die Auflösung im Stahlbad. Das 80%ige Ferrovanadin löst sich schwer und bleibt wegen seiner geringen Dichte beim Zusetzen leicht in der Schlacke hängen.

Vanadinsäure  $V_2O_5$  in Form von Briketts wird mit Erfolg zum Legieren von Stählen mit bis zu 0,30 % V verwendet. Vanadinsäure ist ein braunes Pulver mit der Dichte 3,36, Schmelzpunkt 658° C, giftig und stark schleimhautreizend, weshalb Schutz durch Atemmaske erforderlich ist.

In den europäischen Ländern, die neben einer größeren Stahlindustrie über keine eigenen Vanadinerze, aber vanadinhaltige Eisenerze verfügen, d. i. Schweden, Rußland, und vor allem Deutschland, hat man bereits vor dem zweiten Weltkrieg versucht, letztere zur Vanadinerzeugung heranzuziehen. In der Folge wurden in Deutschland Verfahren entwickelt, die es ermöglichten, den gesteigerten Vanadinbedarf während des zweiten Weltkrieges weitgehend aus im eigenen Lande verhütteten Eisenerzen zu decken. Wenngleich diese Verfahren gegenwärtig in technisch-wirtschaftlicher Hinsicht der Erzeugung von Ferrovanadin aus importierten Erzen, trotz des hohen Preises derselben, unterlegen sind, so werden sie gegenwärtig in Deutschland aus finanz- und volkswirtschaftlichen Gründen doch wieder ausgeübt.

Die Verfahren zur Herstellung von Vanadinsäure aus Eisenerzen bestehen in der Erzeugung vanadinreicher Schlacken als Ausgangsprodukt für die chemische Verarbeitung auf Vanadinsäure zur weiteren Verhüttung auf Vanadin. Erfahrungsgemäß wird im Hochofen ein überwiegender Teil des Erzvanadins vom Roheisen aufgenommen. Die hohe Sauerstoffaffinität des Vanadins ließ nun vermuten, daß es möglich sein müsse, bei geeigneter Schlacken- und Temperaturführung das Vanadin durch Frischen als Oxyd in der Schlacke anzureichern. Die erste Anregung zu einem solchen Verfahren gab R. v. Seth (4) (5), der im Jahre 1924 auf Grund von Versuchen vorschlug, vanadinhaltiges Roheisen im sauren Konverter auf Vanadinschlacke zu verblasen. Daraufhin wurden in Deutschland von H. Zieler bei den Röchling'schen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen Verblaseversuche an Vanadinroheisen vorgenommen, über

| Cu   | Al  | N    | Pb   | Zn   | As   |
|------|-----|------|------|------|------|
| 0,10 | 1—2 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,01 |
| 0,10 | 1—2 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,01 |
| 2,0  | 1—3 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,01 |

die er erstmalig im Jahre 1934 berichtet (1) und sie in der Folge zu einem technisch brauchbaren Verfahren weiter entwickelte (6) (7) (8). Auch andere deutsche Hüttenwerke griffen dieses Verfahren auf und beteiligten sich an seiner Weiterentwicklung. Ferner wurden Frischversuche an Vanadinroheisen im

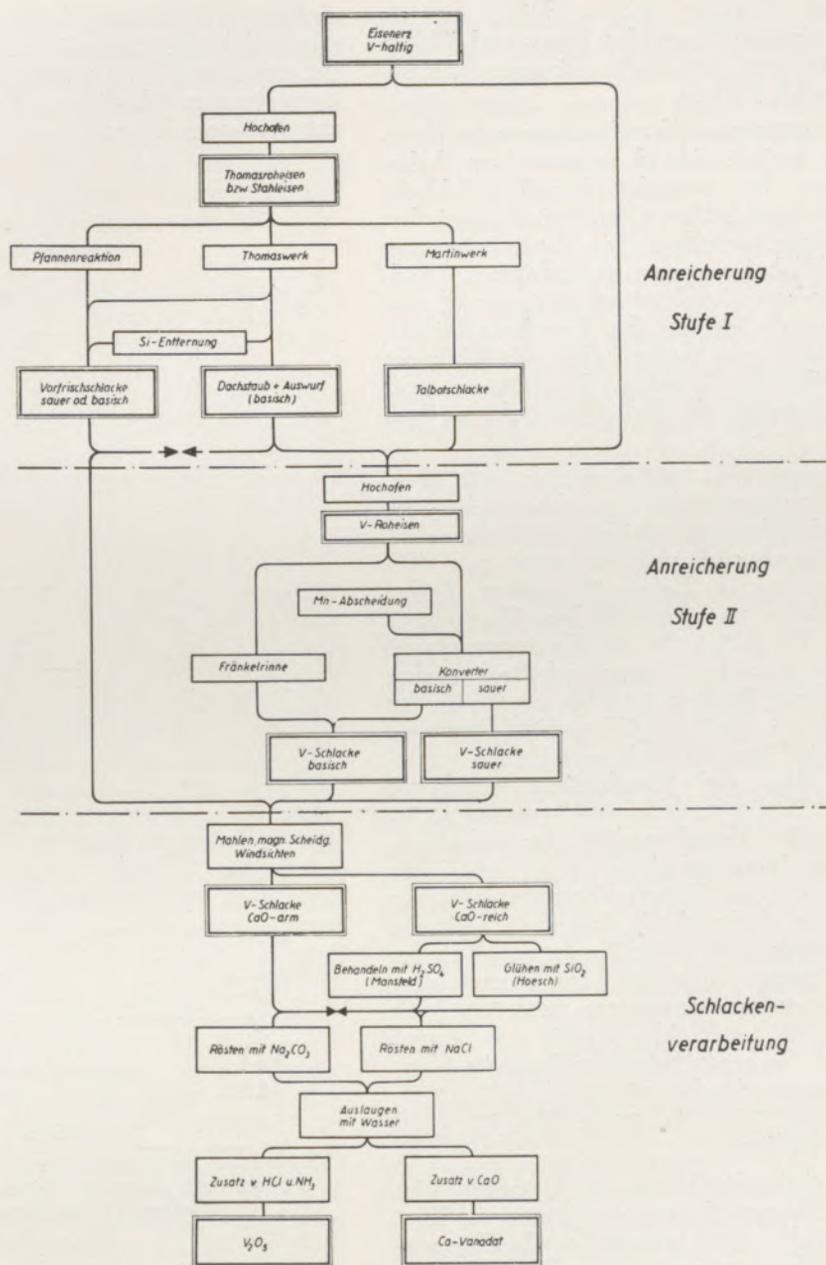


Abb. 1

Drehofen und in der Rinne durchgeführt. Eine Übersicht über die Anreicherungsmöglichkeiten des Vanadins im Roheisen gibt E. Houdremont (9), die in Abb. 1 veranschaulicht ist. Ferner findet sich eine zusammenfassende Darstellung der Erzeugung von Vanadinroheisen und dessen Verblasen bei R. Durrer (10). Über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Vanadinsäuregewinnung durch Windfrischen in Deutschland liegt schließlich ein ausführlicher Bericht von W. Bading (11) vor, auf den im Nachstehenden mehrfach zurückgegriffen ist.

Wie Abb. 1 zeigt, besteht eine Mannigfaltigkeit möglicher Verfahren und Verfahrenskombinationen, die vom vanadinhaltigen Eisenerz zum Endprodukt Vanadinsäure oder Kalziumvanadat (CaO · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

führen. Die jeweilige Zweckmäßigkeit eines bestimmten Weges wird hierbei nicht allein durch seine metallurgische und technische Vollkommenheit, sondern auch durch gesamtbetriebliche und -wirtschaftliche Umstände bedingt.

Vanadinschlacke stellt im Rahmen der einzelnen Hüttenbetriebe stets ein Nebenprodukt dar, durch dessen Gewinnung das jeweilige Haupterzeugnis technisch und wirtschaftlich nicht oder nur sehr wenig belastet werden darf. Auch mußte die Vanadinschlackengewinnung bisher stets nachträglich in bereits bestehende Betriebe und Erzeugungsprogramme eingefügt werden, die ihr ursprünglich nicht Rechnung trugen. Metallurgisch wird ihre rationelle Durchführung besonders durch eine schwankende Mölle-

rungsbasis und Koksgüte beeinträchtigt, die ein gleichzeitiges Konstanthalten der Eisen- und Schlackenzusammensetzung innerhalb längerer Zeitabschnitte unmöglich machen.

Bei der Erzeugung von Vanadinroheisen im Hochofen ist eine geringe Schlackenmenge bzw. hohes Möllerausbringen bei möglichst basischer Schlacke und dementsprechend heißem Ofengang für ein hohes Vanadinausbringen vorteilhaft. Die Vanadinsäure des Erzes wird im Hochofen vorerst zu niedrigeren Oxydstufen mit basischem Charakter reduziert, so daß eine saure oder neutrale Schlacke das Vanadinausbringen im Hochofen herabsetzt. Ferner sollen mit Rücksicht auf das nachfolgende Verblasen der Silizium- und auch der Mangangehalt des Roheisens nicht zu hoch liegen.

Das aus Minette mit durchschnittlich 0,07 % V erschmolzene Roheisen enthält 0,1 bis 0,15 % V. Um den Vanadinegehalt zu erhöhen, setzt man dem Möller Konverterauswurf und Dachstaub zu. Wie Untersuchungen von H. Zieler (7) ergaben, finden sich beim Verblasen von gewöhnlichem Thomasroheisen mit 0,1 bis 0,2 % V im Konverterauswurf 10—15 % des gesamten Vanadinegehaltes wieder, wobei die größeren Brocken 0,15 bis 0,8 % V, der feine Dachstaub 1,1 bis 1,2 % V enthält. Letzterer kann, wenn sein Vanadinegehalt mindestens 1,0 % beträgt, unmittelbar auf Vanadinsäure verarbeitet werden. Durch Zusatz von Konverterauswurf steigt allerdings auch der Phosphorgehalt des Roheisens, der in normalen Thomasroheisen 1,8 bis 2,2 % beträgt, auf 3 bis 4 % an. Höhere Phosphorgehalte als die letztgenannten sind nach W. Bading (12) für das Verblasen ungünstig. Ein unter Zusatz von Konverterauswurf erblasenes Roheisen besaß hinter dem Mischer eine Zusammensetzung von rund 3,0 % C, max. 0,2 % Si, rd. 1,0 % Mn, 3,5 bis 4 % P und rund 0,35 % V. Es ergab beim Verblasen im Konverter eine Vanadinschlacke mit 15 % SiO<sub>2</sub>, 7 % CaO, 2,9 % MgO, 26 % Fe, 20 % Mn, 8,7 % V und 12,2 % Granalien.

Das metallurgische Verhalten des Vanadins beim Verblasen von Thomasroheisen wurde von A. Körber (12) untersucht. Der kennzeichnende Chargenverlauf ist in Abb. 2 wiedergegeben. Wie man daraus entnimmt, beginnt die Vanadinverbrennung ebenso wie die des Siliziums und Mangans bereits unmittelbar mit dem Einsetzen des Blasens, wobei die Silizium- und Manganverbrennung intensiver ist als die des Vanadins. Letzteres verbrennt nicht unmittelbar zu Vanadinsäure, sondern vorerst zu niedrigeren, basischen Oxyden, die von der sauren Schlacke, die anfangs durch das Voreilen der Siliziumverbrennung entsteht, aufgenommen werden. Basische Schlacken vermögen nur Vanadinsäure aufzunehmen und nur in dem Maße, in dem sich diese beim Blasen nach und nach aus den niedrigeren Oxyden bildet. Sie wird bei höherem Kohlenstoffgehalt der Schmelze und mit steigender Temperatur zunehmend, wieder in basische Oxydstufen rückreduziert. Daher müßte man, um der Schmelze das Vanadin möglichst weitgehend zu entziehen, bei basischer Schlackenführung mit einer sehr großen Schlackenmenge bei möglichst

niedriger Temperatur arbeiten und den Kohlenstoffgehalt der Schmelze möglichst weit herunterblasen, mit dem Erfolg einer großen Menge niedrig vanadin-konzentrierter Schlacke und eines sauerstoffreichen, unbrauchbaren Eisens.

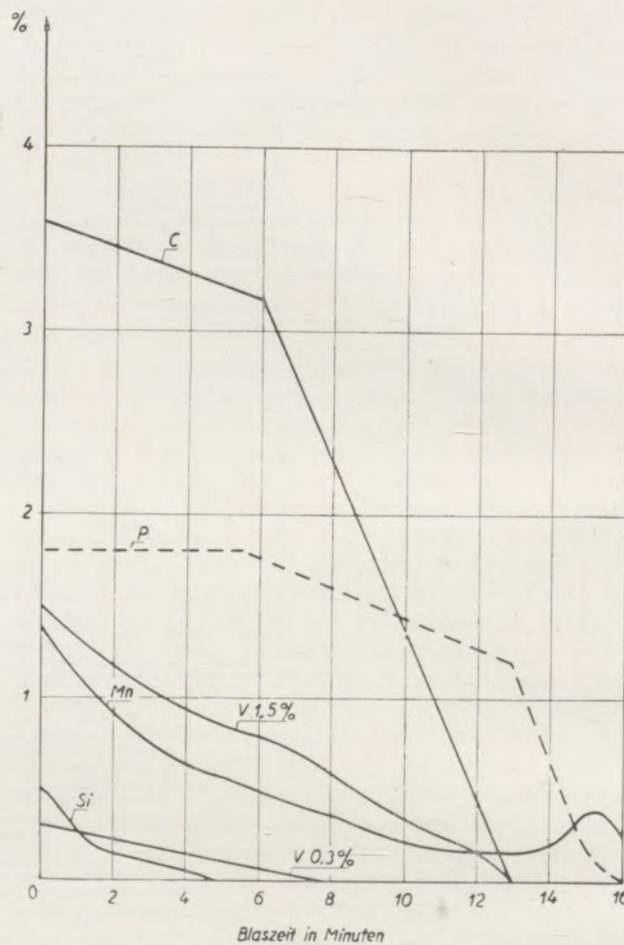


Abb. 2

Schematischer Konzentrationsverlauf beim Verblasen von Roheisen mit hohem (1,5%) und geringem (0,3%) Vanadinegehalt im Thomaskonverter

Unter den Windfrischverfahren zur Gewinnung von Vanadinschlacke hat sich aus den oben genannten Gründen vor allem das Verblasen des Roheisens im sauren oder neutralen, mit Schamotte zugestellten Konverter bewährt. Hierbei bläst man das Roheisen ohne Kalkzuschlag auf Vanadinschlacke vor, wobei das Manganoxydul und die basischen Vanadinoxide von der durch die Siliziumverbrennung entstandenen Kieselsäure gierig aufgenommen werden. Bei einem im Verhältnis zum Vanadinegehalt niedrigen Siliziumgehalt des Roheisens und einem nicht zu hohen Mangangehalt desselben, bildet sich bei kaltem Gang des Verblasens, d. h. bei kaltem Roheisen oder bei Kühlung der Charge mittels Schrott oder Erz, eine krümelige, reaktionsträge und an basischen Metalloxyden stark übersättigte Schlacke, die sich durch Abkratzen leicht vom Metallbad trennen läßt. Die Haltbarkeit des Schamottefutters des Vorblaskonverters beträgt bei dieser Arbeitsweise etwa 5000 Chargen.

Ist das Roheisen heiß und wird nicht gekühlt, so bildet sich eine dünnflüssige und daher reaktionsfähige Schlacke, die infolge der Gleichgewichtseinstellung mit dem Metallbad eine geringe Vanadinkonzentration und schlechte Ausbeute ergibt, sich nur schlecht vom Metallbad trennen läßt und für eine Weiterverarbeitung wenig geeignet ist. Als günstig für die Vanadinschlackengewinnung wird ein Verhältnis  $Si : V \leq 1 : 2$  angegeben.

Um den unnötigen Phosphorumlauf, der sich bei der Vanadinanreicherung des Roheisens durch Zumöllerung hochphosphorhaltiger Thomasschlacke ergibt und um das für das Verblasen ungünstige Ansteigen des Phosphorgehaltes im Eisen über 4 % zu vermeiden, ist es vorteilhaft, aus normalem, nicht angereichertem Thomasroheisen vorerst das Vanadin im mit Schamotte zugestellten Vorblaskonverter möglichst weitgehend herunterzufrischen und sodann das Vorblaseisen im basischen Konverter fertig zu blasen oder es in den Mischer zurückzuführen. Beim Vorblasen entsteht eine dünnflüssige Silikatschlacke, die man mit dem gesamten Konverterinhalt in eine Pfanne ausleert. Durch Ankippen derselben läßt man die Schlacke in einen Schlackentopf abfließen. Sodann bläst man das Roheisen entweder im normalen Thomaskonverter fertig oder bringt es in den Mischer zurück. Im ersteren Fall darf nur ein Teil der Vorblasschlacke abgekippt werden, da ein Rest als  $SiO_2$ - und  $MnO$ -Träger für die Schlackenbildung beim Fertigblasen benötigt wird; im letzteren Fall kann die gesamte Schlacke abgekippt werden. Im ersteren Fall werden aus einem Roheisen mit etwa 0,5 % Si rund 2 % Schlacke gewonnen mit einer Zusammensetzung von 1,5 bis 2 % V, 30 bis 45 %  $SiO_2$ , 0,5 bis 0,8 %  $CaO$ , 15 bis 20 % Fe, 15 bis 30 % Mn und 0,1 bis 0,8 % P; im letzteren Fall erhält man etwa 10 % des Roheisengewichtes an Vanadinschlacke. Diese phosphorarme Vanadinschlacke wird entweder als Vanadinträger vermöllert oder unter Umständen auch unmittelbar auf Vanadinsäure verarbeitet.

Die Vanadinausbeute aus einem Thomasroheisen mit 0,1 bis 0,17 % V ist bei letzterem Verfahren umgekehrt proportional dem Siliziumgehalt desselben und beträgt bei 0,2 % Si etwa 90 %, bei 1,0 % Si etwa 20 %. Bei höherem Siliziumgehalt des Roheisens empfiehlt es sich, die Charge beim Verblasen mittels Walzzunder, Erz oder kleinstückigem Schrott zu kühlen.

Auch ein höherer Mangangehalt des Roheisens ist für das Vanadinausbringen ungünstig, da das Vanadin dann dem Windsauerstoff gegenüber mit dem höherem Gehalt an leichter oxydierbarem Mangan und die Vanadinoxyde in der Schlacke der Kieselsäure gegenüber mit dem höheren Angebot an (basischem) Manganoxydul konkurrieren müssen, wobei die Chargentemperatur bei verlangsamter Vanadinverbrennung ansteigt und einer Übersättigung der Schlacke an Basen sowie auch der bei niedriger Temperatur höheren Gleichgewichtskonzentration an ihnen entgegenwirkt, wenn nicht kräftig gekühlt wird. Eine Möglichkeit der Manganabscheidung aus dem Roheisen vor dem Verblasen ergibt sich aus der großen Affinität des Mangans zum Schwefel. Gibt man auf das Roheisen

vor dem Einfließen in die Transportpfanne Schwefel-eisen oder Schwefelkies auf, so scheidet sich unlösliches Mangansulfid aus, das man vor dem Abfüllen in den Mischer abziehen kann. Nach Abrösten läßt sich das entstandene Manganoxyd als Manganträger verwerten. Praktische Anwendung hat dieses Verfahren bisher nicht gefunden.

Im großen Durchschnitt beträgt bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren das Vanadinausbringen im Hochofen 60 bis 66 % und im Stahlwerk bis zum fertigen Schlackenmehl 70 bis 85 %.

Weitere Möglichkeiten einer Vanadinschlackengewinnung, die auch versuchsweise ausgeführt wurden, ergeben sich durch Erzfrischen in der unbeheizten oder beheizten Rinne oder Pfanne. Das Frischmittel wird entweder auf die Oberfläche des Roheisens gestreut oder, was sich wegen der größeren Berührungsfläche zwischen beiden als günstiger erwiesen hat, die Rinne mit Walzzunder ausgekleidet. Doch ist die Vanadinausbeute in beiden Fällen gering.

Erwähnt seien schließlich noch das Frisch- bzw. Drehtrommelverfahren (13) und das Verfahren der Stürzelberger Hütte (14). Nach dem Ersteren wird in einer mit drei Düsenböden versehenen Drehtrommel das im Kupolofen vorgeschmolzene Vanadinroheisen unter Zugabe von Walzzunder kontinuierlich verblasen. Hierbei sinkt der Vanadinegehalt des Eisens von 0,7 % auf 0,0140 und es entsteht eine Schlacke mit rund 10 % V, 2 % P und 30 % Mn. Die Leistung der Versuchsanlage betrug 25 bis 30 t/h Roheisen. Der Wunde Punkt dieses Verfahrens ist die geringe Haltbarkeit der Düsenböden. Das letzte Verfahren besteht im Erschmelzen eines vanadin- und phosphorreichen Roheisens im Drehflamofen mittels Kohlenstaubfeuerung und dessen thermischer und nachchemischer Weiterverarbeitung auf Vanadinsäure und Phosphat unter Einschaltung eines Frischens im sauren Kleinkonverter.

Zur Weiterverarbeitung auf Vanadinsäure oder Kalziumphosphat werden die Vanadinschlacken gemahlen und mittels eines Magnetscheiders von Eisengranalien befreit. Der Vanadinegehalt der zur Verarbeitung gelangenden Schlacken liegt meist über 5 %, doch können auch bereits solche mit mehr als 1 % V verarbeitet werden.

Nähere Angaben über die Herstellung von Vanadinsäure aus Schlackenkonzentraten in Deutschland macht G. Volkert (15).

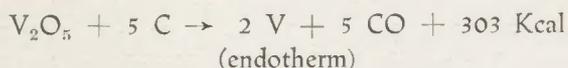
Vorerst wird das Schlackenmehl durch Rösten mit Kochsalz oder Soda bei 800° C in Drehrohröfen oder gasbeheizten Etagenöfen zu wasserlöslichem Natriumvanadat  $NaVO_3$  oxydiert. Das Rösten kann entweder unter hohem Alkalizusatz bei hohem Ofendurchsatz aber geringer Vanadiumausbeute erfolgen, oder unter vermindertem Alkalizusatz bei geringem Durchsatz und hoher Ausbeute. Wichtig ist eine rasche Abkühlung des Röstgutes, da andernfalls durch Rückläufigkeit der Röstreaktionen das gebildete  $NaVO_3$  unter Sauerstoffabgabe in wasserunlösliche Verbindungen übergeht (16). Sodann wird das Röstgut mit Wasser ausgelaugt, Phosphorsäure und Kieselsäure durch Ätzkalk, und hierauf aus der klaren Lösung die Vanadinsäure durch Schwefel- oder Salzsäure bei einem

pH-Wert von 2,8 bis 3,2 gefällt. Die ausgefällte Vanadinsäure wird mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, um den schädlichen Einfluß eines Natriumgehaltes bei der nachträglichen alumino-thermischen Reduktion zu vermeiden.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Ferrovandin kommen nur technische Vanadinsäure  $V_2O_5$  oder Eisenvanadat  $FeVO_4$  in Betracht, beide als Konzentrate mit einem Reinheitsgrad von etwa 90 %, in welchen die Stahlschädlinge Schwefel, Phosphor, Blei, Zink, Arsen u. a. bereits bei der Anreicherung auf chemischem Wege abgeschieden wurden.

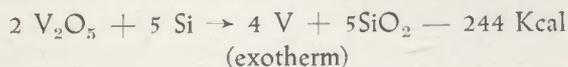
Die Herstellung des Ferrovandins erfolgt teils elektrothermisch, teils aluminothermisch. Für das metallurgische Verhalten des Vanadins sind hierbei vor allem seine hohen Affinitäten zu Sauerstoff (molare Bildungswärme von  $V_2O_5 = -437$  Kcal), Kohlenstoff und Stickstoff (mittlere Bildungswärme von  $VN = -78$  Kcal) sowie der hohe Schmelzpunkt des reinen Vanadins ( $1726^\circ C$ ) maßgebend. Die Schmelztemperatur eines Ferrovandins mit 55 % V beträgt rund  $1450^\circ C$ , die eines solchen mit 80 % V rund  $1600^\circ C$ .

Für die elektrothermische Herstellung des Ferrovandins sind grundsätzlich zwei Wege gangbar, nämlich die Reduktion mittels Kohlenstoff und die mittels Silizium, beide im Niederschachtofen. Die Reduktion mittels Kohlenstoff nach der Formel



stößt vor allem wegen der hohen Kohlenstoffaffinität des Vanadins und des sich hieraus ergebenden hohen Kohlenstoffgehaltes des Produktes (bis zu 20 % C) auf erhebliche Schwierigkeiten. Nichtsdestoweniger wurde und wird dieses Verfahren durch die Vanadium Corporation of America ausgeübt und von K. Arndt (17) beschrieben. In einem mit Kohlenstoffsteinen ausgekleideten Ofen mit 4000 KVA Leistung wird das stark zerkleinerte Erz zwischen drei dicht beieinanderstehenden Graphitelektroden reduziert, wobei ein Ferrovandin mit 7 bis 8 % C entsteht, das sodann durch Aufgeben von  $V_2O_5$  auf die Schmelze auf etwa 1 % C gefrischt wird. Zum Schluß wird das Vanadinoxid in der Frischschlacke durch Aufgeben von Aluminium in das Metallbad rückreduziert.

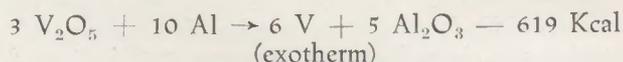
Bei der silikothermischen Reduktion der Vanadinsäure nach der Formel



die ebenfalls vorwiegend in Amerika durchgeführt wird, entsteht zuerst ein Zwischenprodukt mit rund 8 % Si, welches sodann mit Vanadinsäure auf rund 1 % Si gefrischt wird. Durch die Kohlenelektroden tritt eine Aufkohlung der Schmelze auf etwa 0,5 % C ein. Der Ofen ist mit Magnesit zugestellt. Zwecks Bildung einer gut flüssigen Kalksilikatschlacke wird Ätzkalk und Flußpat zugesetzt. Verwendet man als Einsatz  $FeO \cdot VO_3$ , so steigt der Ferrosilizium- und Kalkbedarf. Nach H. Dannel (18) beträgt der Ener-

gieverbrauch bei diesem Verfahren 7500 bis 9000 kWh/t Legierung, wovon auf das Rohschmelzen 4000 bis 5000 kWh/t und auf das Raffinieren 3500 bis 4000 kWh/t entfallen. Bei einer Variante des Verfahrens wird zuerst Eisen in Form von reinem zerkleinertem Schrott eingeschmolzen, sodann  $V_2O_5$  und zuletzt Ferrosilizium und gebrannter Kalk zugesetzt. Nach Verflüssigung der Schlacke, d. i. nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden, wird diese gezogen und erneut FeSi und CaO nachgesetzt, nach einer weiteren Stunde die Raffinierschlacke gezogen und das Metall abgestochen. Die Schlacke enthält noch bis zu 1 % V, das erzeugte Ferrovandin 35 bis 40 % V. Das Ausbringen aus dem Erz beträgt bei diesem Verfahren etwa 75 %, von welchen beim Raffinieren noch etwa weitere 25 % verlorengehen. Nähere Angaben über die Durchführung dieser Verfahren finden sich bei Coutagne (19) und R. Durrer (10). Da die Angaben aus einer Zeit stammen (etwa 1928), in welcher das Vanadin als Legierungselement noch nicht so hoch bewertet wurde wie gegenwärtig, ist anzunehmen, daß diese Verfahren inzwischen entsprechend vervollkommen wurden. Veröffentlichungen hierüber liegen allerdings nicht vor.

Dem aluminothermischen Verfahren, das wegen seines verhältnismäßig hohen Ausbringens in Deutschland ausschließlich, in anderen Ländern, darunter Amerika, vielfach angewandt wird, liegt die Reaktionsgleichung



zugrunde. Als Beispiel für seine Durchführung ist nachstehend die Arbeitsweise eines deutschen Werkes während des Krieges wiedergegeben, die sich als aluminothermisches Verfahren mit elektrothermischer Nachbehandlung kennzeichnen läßt.

Zur Herstellung gelangte ein Ferrovandin mit 50 bis 60 % V, 45 bis 35 % Fe, 1 bis 2 % Si, max. 1 % Al sowie max. 0,5 % C, 0,1 % P, 0,1 % S, 0,1 % As und 0,3 % Cu. Als Schmelzgerät diente ein Einphasen-Elektroofen mit einem mit Sintermagnesit unter Zusatz von Wasserglas ausgekleideten Tiegel von 1700 mm oberem, 1550 mm unterem lichtigem Durchmesser und 640 mm Höhe mit einer Abstichöffnung am Rande des Bodens. Die zum Einsatz gelangenden Rohstoffe, die eine möglichst gleichmäßige Körnung besitzen sollen, werden in einer Mischtrommel etwa 20 Minuten lang gründlich gemischt.

Der Einsatz für eine Charge besteht aus

2400 kg technisch reiner Vanadinsäure mit  
53,5 % V = 95,5 %  $V_2O_5$

700 kg kleinstückigem Eisenschrott mit  
max. 0,3 % C (Nagelspitzen)

1300 kg Aluminiumschnitzel und -granalien

600 kg Ätzkalk (rund 95 % CaO) und etwa

200 kg Putzmetall vorhergehender Chargen.

Die Zusammensetzung der Aluminiumschnitzel beträgt 92 bis 94 % Al, 3 bis 4 % Mg, 1 bis 2 % Cu, 1 bis 2 % Fe, rund 1 % Mn, rund 0,5 % Zn; die

der Granalien 99 % Al. Die Ausgangsstoffe sollen möglichst rein sein, da die Schwermetalle quantitativ in das Ferrovanadin übergehen.

Vorerst wird nur ein Teil des Einsatzes in den Ofentiegel gefüllt und mittels Zündpille oder elektrisch gezündet. Die Reaktion verläuft sodann bei einer Temperatur von über 2000° C. Entsprechend dem Niederschmelzen des Einsatzes wird laufend nachgefüllt, bis die gesamte Charge niedergeschmolzen ist, was etwa 1½ Stunden dauert. Die Einsatzmenge ist so bemessen, daß die Charge den Tiegel eben füllt. Sodann erfolgt unmittelbar das elektrothermische Nachschmelzen zwecks vollständiger Scheidung von Metallschmelze und Schlacke und Reduktion der Schwermetalle in der Schlacke. Hierbei taucht die Graphitelektrode in die Schlacke. Die Arbeitsspannung beträgt 130 V, die Stromstärke etwa 5000 A, die Schlackentemperatur etwa 1600° C. Während der Stromzufuhr werden noch weitere 85 kg Aluminiumgranalien und gegen Ende noch rund 25 kg Koks auf die Schlacke aufgegeben. Das Ende der Reduktion erkennt man an der hellgrauen Farbe der erkalteten Schlackenprobe, durch die das Fortschreiten des Prozesses laufend kontrolliert wird. Die Nachbehandlung erfordert etwa 1½ Stunden. Die Zusammensetzung der Endschlacke beträgt etwa 80 bis 85 %  $Al_2O_3$ , 5 bis 10 %  $CaO + MgO$  und 0,4 % V. Nach Abschalten der Stromzufuhr werden Metall und Schlacke gemeinsam in ein Gießbett abgestochen. Der Guß ist nach 48 Stunden erkaltet, worauf sich Metall und Schlacke leicht voneinander trennen lassen. Eine Charge ergibt etwa 2 t Ferrovanadin und 3 t Schlacke. Der Metallblock wird unter einem Fallwerk vorerst auf etwa Faustgröße zerkleinert. Nach Sortierung von Hand wird eine Analysenprobe genommen. Schlackenhaltige Stücke werden wieder vermöllert. Die gemahlene Schlacke findet Verwendung bei der Tonerdezementherzeugung.

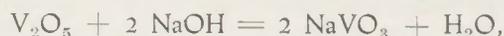
Beim Abtrennen der Charge entsteht ein aus kleinen Staubteilchen bestehender Qualm, der mittels eines Ventilators abgesaugt und in einem Staubfilter niedergeschlagen wird. Dieser Flugstaub enthält etwa 15 % V. Er wird für sich oder mit anderen Vanadinsäureträgern auf Vanadinsäure weiterverarbeitet.

Nach dem beschriebenen Verfahren werden für die Herstellung von einer Tonne Ferrovanadin mit einem mittleren Gehalt von 57,5 % V bzw. einer Tonne Reinvanadin durchschnittlich benötigt:

|                       | für Ferrovan./t | für Reinvan./t |
|-----------------------|-----------------|----------------|
| Vanadinsäure kg       | 1100            | 2000           |
| Schrott kg            | 320             | 580            |
| Aluminiumschnittel kg | 590             | 1070           |
| gebrannter Kalk kg    | 275             | 500            |
| Sintermagnesit kg     | 55              | 100            |
| Koks kg               | 11              | 20             |
| Energie kWh           | 1100            | 2000           |
| Elektroden kg         | 8,25            | 15             |

Das Möllerausbringen beträgt bei Rein-Vanadin rund 16 %, bei Ferrovanadin 29 %.

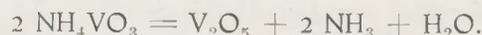
Das Verfahren zur Herstellung der technischen Vanadinsäure besteht in einem Auslaugen der Vanadinsäure aus ihren Trägern mittels Natronlauge als wasserlösliches Natriumvanadat nach der Gleichung



Fällung der Vanadinsäure mittels Ammoniumchlorid als Ammoniumvanadat nach der Gleichung



und Zersetzen des Ammoniumvanadats durch Glühen bei 500 bis 600° C nach der Gleichung



Das Auslaugen erfolgt in drei Stufen unter Verwendung der bei der nachfolgenden Stufe entstandenen Ablauge, die jeweils einem Sammelbehälter entnommen wird, als Auslaugungsmittel. Der Zusatz der Frischlauge erfolgt in der zweiten Stufe. In der ersten Stufe wird dem jeweiligen Vanadinsäureträger (Flugstaub) durch dreistündiges Kochen mit der Ablauge aus der zweiten Stufe unter Rühren, nachfolgendes Abstehenlassen über Nacht und Abfiltrieren der entstandenen  $NaVO_3$ -Lösung als sogenannte erste Lauge der größte Teil des Vanadinsäuregehaltes entzogen. Der schlammförmige Filterrückstand, der noch größere Mengen nichtaufgeschlossener Vanadinsäure enthält, wird in der zweiten Stufe mit 50%iger frischer Natronlauge und der fünffachen Menge Ablauge aus der dritten Stufe (3. Lauge) übergossen, unter Rühren drei Stunden gekocht, über Nacht abstehen gelassen und die entstandene Lösung als zweite Lauge abfiltriert. Der verbliebene Rückstand wird in der dritten und letzten Stufe mit Wasser begossen, nochmals unter Rühren drei Stunden gekocht und dann die dritte Lauge abfiltriert. Der Rückstand wird entwässert, getrocknet und dient als Einsatz im aluminothermischen Verfahren.

In der ersten Lauge werden auf 1700 Liter 250 kg Ammoniumchlorid zugesetzt und in einem eisernen Rührwerk zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Den entstandenen Niederschlag von Ammoniumvanadat läßt man absetzen und wäscht ihn zweimal mit Wasser aus. Dem Waschwasser werden die letzten Reste von Vanadin durch Kochen mit Eisensulfat als Eisenvanadat entzogen, welches entweder unmittelbar verhüttet oder wiederum mit Natronlauge aufgeschlossen wird. Das Ammonvanadat der ersten Lauge wird getrocknet und sodann durch Glühen bei 500 bis 600° C in einem Drehofen mit Nikrothermeinsatz zu Vanadinsäure zersetzt. Der Durchmesser des Einsatzes beträgt 250 mm, seine Länge 3 m, die Ofenleistung 150 kg  $V_2O_5$  pro 24 Stunden.

Ein Verfahren zur Reduktion der Vanadinsäure durch Wasserstoff wird von E. J. Kohlmeyer und C. H. Fourgnier (20) beschrieben. Während Vanadinsäure allein durch Wasserstoff nur zu niedrigeren Oxydstufen, nicht aber zu Metall reduziert wird, gelingt letzteres quantitativ bei Anwesenheit leichter reduzierbarer Oxyde solcher Metalle, die mit Vanadin Mischkristalle bilden, wie Eisen, Nickel und

Kupfer, bei einer Temperatur von etwa 1530° C. Der Vorteil dieses vorläufig nur laboratoriumsmäßig durchgeführten Verfahrens liegt in der Möglichkeit der Herstellung vollkommen kohlenstoff- und aluminiumfreier Vanadinlegierungen; sein Nachteil in der hohen, von außen her zu erzeugenden Arbeitstemperatur und den werkstofflichen Schwierigkeiten bei betriebsmäßigem Arbeiten mit Wasserstoff bei dieser Temperatur.

Ferrovandin findet ausschließlich in der Metallurgie des Eisens als Legierungsmittel Verwendung. Der Zusatz des Ferrovandins beim Legieren erfolgt stets in dem bereits desoxydierten und möglichst gut entgasten Stahl, womöglich auf Rotglut vorgewärmt, entweder kurz vor dem Abstich im Ofen oder beim Abstich in der Pfanne. Vanadinsäure wird nach E. Sommer und H. Pollak (21) im basischen Elektrofen auf die Karbid Schlacke aufgegeben und mittels Koks und Ferrosilizium in das Bad reduziert. Hierbei beträgt die Vanadinausbeute 80—95 %. Die verhältnismäßig leichte Reduzierbarkeit der Vanadinsäure bzw. der Vanadinoxyde durch Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiges Eisen dürfte zum Teil auf der hohen Affinität des Vanadins zu Kohlenstoff beruhen. Infolge seiner hohen Affinität zu Stickstoff ist Vanadin auch ein wirksames Denitrierungsmittel.

Als Legierungselement gehört das Vanadin zu den das  $\gamma$ -Gebiet des Eisens abschnürenden Elementen und ist als ausgesprochener Sonderkarbidbildner gekennzeichnet durch seine hohe Affinität zu Kohlenstoff, außerdem auch zu Stickstoff und Sauerstoff.

Im ternären System Fe-V-C, dessen Diagramm in letzter Fassung von F. Wever, Ar. Rose und H. Eggers entworfen wurde und in den Werken (22) (23) und (24) ausführlich besprochen ist, tritt durch Kohlenstoff eine Erweiterung des  $\delta$ -Gebietes ein. Die maximale Löslichkeit des Vanadins im  $\gamma$ -Eisen beträgt bei 750° C etwa 0,35 % V und 0,7—0,9 % C, bei 900° C etwa 2 % V und 0,6 % C und bei 1100° C etwa 2,2 % V und 0,25 % C. Bei Raumtemperatur ist Vanadin im  $\alpha$ -Eisen neben dem Kohlenstoff bis etwa 0,1 % löslich. Bei höheren Temperaturen können Vanadin und Kohlenstoff im  $\alpha$ -Eisen bis etwa 0,1 % nebeneinander in Lösung bestehen. Die Temperatur der  $AC_1$ -Umwandlung wird durch Vanadin nicht beeinflusst. Die eutektoide Konzentration liegt bei rund 0,34 % V und 0,65 % C.

In der Karbidphase tritt das Vanadin ausschließlich als Sonderkarbid VC auf. Es zeichnet sich durch hohe Härte aus, kristallisiert im Kochsalzgittertypus und neigt in hohem Maße zur Defektgitterbildung, d. h. es bleiben vielfach Gitterplätze des Kohlenstoffes unbesetzt (25). Aus letzterem Grunde ergeben die chemischen Untersuchungen aus Stahl isolierter Vanadinkarbid eine durchschnittliche Zusammensetzung entsprechend der Formel  $V_4C_3$  (17,6 % C); jedoch treten auch noch kohlenstoffärmere Formen des Vanadinkarbides auf. In der Praxis rechnet man mit 0,16 % C für die Bindung von 1,040 V zu Vanadinkarbid. Als selbständige isolierte Phase vermag das Karbid VC Sauerstoff und Stickstoff an Stelle von Kohlenstoff in das Gitter aufzunehmen beziehungsweise mit den isotopen Verbindungen VO und

VN Mischkristalle zu bilden. Ob solche auch im Stahl auftreten, ist noch nicht festgestellt. Löslichkeit zwischen VC und  $Fe_3C$  besteht praktisch nicht, so daß es im Stahl zur Bildung von  $Fe_3C$  erst dann kommen kann, wenn ein Überschuß über die zur vollständigen Abbindung des Vanadins zu Karbid benötigten Kohlenstoffmenge vorhanden ist. Diese Eigenschaft unterscheidet das Vanadin wesentlich von den zur Mischkarbidbildung mit dem Eisen neigenden Sonderkarbidbildnern Chrom, Molybdän und Wolfram. Andererseits ist Vanadin in den Mischkarbiden dieser Elemente bis zu etwa 5 % löslich (26).

Hinsichtlich seines Einflusses auf das umwandlungskinetische Verhalten des Stahles zeichnet sich das Vanadin den übrigen Sonderkarbidbildnern gegenüber, ausgenommen Titan, durch die große Lösungs- und Ausscheidungsträgheit seines Karbides aus. Diese beruht nicht so sehr auf einer besonderen Diffusions-trägheit des Vanadins selbst in den Modifikationen des Eisens, als vielmehr auf seiner hohen Affinität zu Kohlenstoff. Infolge der starken Affinitätskräfte ist anzunehmen, daß auch im gelösten Zustand ein verhältnismäßig großer Anteil der V- und C-Atome zu (thermisch instabilen) VC-Molekeln vereinigt sind, die als solche im Eisengitter nicht diffundieren können, so daß C und V sich gegenseitig an der Diffusion behindern. Im  $\alpha$ -Eisen ist die mögliche Konzentration freier Kohlenstoffatome erheblich geringer als im  $\gamma$ -Eisen, so daß sich der Kohlenstoff in letzterem erheblich stärker diffusionsverzögernd auf das Vanadin auswirken kann, als im ersterem. Bezüglich der im  $\gamma$ -Eisen gelösten VC-Molekeln muß angenommen werden, daß der Kohlenstoff in ihnen, trotz seiner Bindung, seine Austenit-stabilisierende Wirkung mehr oder minder beibehält. Sie verschwindet erst nach Bildung größerer Karbidkomplexe.

Die bereits in Teil I, Radex-Rundschau 1/52, Seite 25, besprochene Auswirkung gelöster und ungelöster Sonderkarbid auf das Umwandlungsverhalten des Stahles (Erhöhung bzw. Verringerung der Härtebarkeit) tritt beim Vanadinkarbid besonders stark in Erscheinung. Um das Vanadinkarbid vollständig in Lösung zu bringen, bzw. den Austenit karbidkeimfrei zu machen, bedarf es der Anwendung von Temperaturen über 1000° C oder langer Glühzeiten. Feine Verteilung fördert das Inlösengehen des Karbides.

Bei isothermischer Abschreckung erhöht gelöstes Vanadinkarbid die Anlaufzeit in der Perlitstufe und führt zu einem ausgeprägten Bereich erhöhter Austenitstabilität zwischen Perlit- und Zwischenstufe, während es die Temperaturlage der maximalen Geschwindigkeit der Perlitbildung gegenüber unlegiertem Stahl nicht merklich beeinflusst. Ferner verbreitert es bei untereutektoiden Stählen den Bereich des Auftretens der voreutektoiden Ferritausscheidung bis in den oberen Teil der Zwischenstufe hinein, d. i. bis etwa 450° C, wobei es zu einer Überschneidung von Perlit- und Zwischenstufe kommt. Hierbei tritt eine merkliche Härtesteigerung („Härtebuckel“ beim Stirnabschreckversuch) in Erscheinung, die möglicherweise auf eine Ausscheidung von Vanadinkarbid aus übersättigtem Ferrit zurückzuführen ist.

Infolge der Ausscheidungs- und Koagulationsfähigkeit des beim Martensitzerfall entstehenden Vanadinkarbides zeigen die Vanadinstähle ausgesprochene Anlaßbeständigkeit bis etwa 600° C, die auf einer bei etwa 500° C beginnenden Ausscheidungshärtung durch Vanadinkarbid aus übersättigtem Ferrit beruht und unter Umständen zu einem Härteanstieg in diesem Temperaturintervall gegenüber niedrigeren Anlaßtemperaturen führen kann. Das Auftreten und Ausmaß der Ausscheidungshärtung und damit der Anlaßbeständigkeit ist unabhängig vom Vorhandensein bzw. der Menge des vor dem Abschrecken im Austenit gelösten Vanadinkarbides, also vom Vanadinegehalt und der Höhe der Abschrecktemperatur. Hand in Hand mit der Ausscheidungshärtung geht, wie stets, eine entsprechende Verminderung der Zähigkeit des Stahles, eine Anlaßversprödung, die sich in verringerter Bruchverformung, und besonders in der Kerbschlagzähigkeit äußert. Vanadin wirkt auch bei der Primärkristallisation des Stahles kornverfeinernd, eine Eigenschaft, die wahrscheinlich auf einer impfenden Wirkung von entweder in flüssigem Stahl unlöslichen oder sich im Erstarrungsintervall ausscheidendem Vanadinitrid beruht.

Unter den legierungstechnischen Eigenschaften des Vanadins werden praktisch vorwiegend zwei ausgenutzt: 1. seine gegen Überhitzung unempfindlich machende und kornverfeinernde Wirkung, und 2. die Härte und Beständigkeit seines Karbides und die sich daraus ergebende Schneidfähigkeit, Verschleißfestigkeit und Warmhärte des Vanadinstahles, während die Anlaßbeständigkeit und Warmfestigkeit der Vanadinstähle in vielen Fällen unausgenutzt bleibt oder nicht in erster Linie maßgebend für den Vanadinzusatz ist.

In den Vergütungsstählen wird Vanadin nie allein, sondern stets in Verbindung mit anderen, durchvergütungs- und festigkeitserhöhenden Elementen (Mangan, Chrom, Molybdän) zwecks Verhinderung der Grobkornbildung durch Überhitzen beim Schmieden und Schweißen angewandt, wobei man bewußt auf seine durchhärtungssteigernde und festigkeitserhöhende Wirkung verzichtet, teils um der sie bedingenden höheren Härtetemperatur, teils einer Versprödung durch Ausscheidungseffekte aus dem Wege zu gehen. Hierbei hält man einesteils den Vanadinegehalt solcher Stähle nicht nur aus Sparsamkeitsgründen so niedrig, als zu einer sicheren Vermeidung der Versprödungsgefahr, andernteils so hoch, als zur Verhinderung einer Überhitzbarkeit erforderlich ist, d. i. zwischen 0,08 und 0,15 %. Bei mehrfach mit Karbidbildnern, vor allem mit Molybdän legierten Vergütungs- und Baustählen für höchste Festigkeiten kann man unter Ausnutzung der festigkeitssteigernden Wirkung mit dem Vanadinegehalt höher, etwa bis zu 0,25 % gehen, da der Gefahr einer Anlaßversprödung bereits durch einen verhältnismäßig geringen Molybdängehalt in wirksamster und wirtschaftlich günstigster Weise begegnet wird. Bei Baustählen, bei welchen es auf erhöhte Warmfestigkeit ankommt, wählt man zweckmäßig einen Vanadinegehalt von 0,3 bis 0,6 %, gegebenenfalls neben einem geringen Molybdänzusatz; bei dauerstandfesten Stählen bis etwa 500° C neben

ähnlichen Gehalten an Molybdän, Chrom und eventuell Wolfram, einen Vanadinegehalt von 0,3 bis 1,0 %. Bei solchen Nitrierstählen, bei welchen es nicht so sehr auf höchste Nitrierhärte, sondern vorwiegend auf eine tiefere, nicht zu spröde Nitrierschicht neben hoher Kernfestigkeit und vor allem möglichsste Verzugsfreiheit nach dem Nitrieren (Kurbelwellen!) ankommt, wählt man neben Chrom- und einem geringen Molybdänzusatz (0,2—0,3 %) zweckmäßig einen Vanadinzusatz von etwa 0,20 %, vornehmlich um höheren Anlaßtemperaturen beim Vergüten vor dem Nitrieren anwenden und dadurch einem späteren Verzug durch langsamere Abkühlung nach dem Anlassen begegnen zu können. Die Steigerung der Nitrierhärte durch Vanadin kommt hierbei nur in geringem Ausmaß zur Geltung, da das Vanadin beim Nitrieren bereits weitgehend an Kohlenstoff gebunden vorliegt.

Die ausgedehnteste Anwendung findet das Vanadin in den Werkzeugstählen. Die üblichen Gehalte liegen hier zwischen 0,1 und 1,5 % V, bei den Schnellarbeitsstählen zwischen 0,5 und 2,5 % V, in Ausnahmefällen bis zu 5 % V. Nur in den seltensten Fällen sind die Stähle mit Vanadin allein legiert, sondern meistens zusammen mit einem oder mehreren Sonderkarbidbildnern, vor allem mit Chrom. Geringe Vanadinzusätze zu übereutektoiden Stählen haben meistens den Zweck, die Überhitzungsempfindlichkeit abzuschwächen und beim Härten die Restaustenitbildung zu verhindern, leider im Sinne einer Verminderung der Härterempfindlichkeit. Höhere Vanadinzusätze zu diesen Stählen ergeben infolge der Auswirkung der hohen Härte des Vanadinkarbides höchste Schneidfähigkeit und Härte bei genügender Zähigkeit und dadurch höchste Verschleißfestigkeit. Bei diesen Stählen äußert sich auch die Fähigkeit des Vanadins, Wolfram bis zu 100 % zu ersetzen (Ziehringe, Riffelstähle).

Bei den eutektoiden und schwach untereutektoiden Stählen erhöhen geringe Vanadinzusätze die Zähigkeit (Kaltschlagwerkzeuge), wobei diese einesteils auf die höhere Anlaßbeständigkeit des vanadinhaltigen Martensits und die Möglichkeit der Anwendung einer höheren Anlaßtemperatur ohne größeren Härteabfall, andernteils auf die geringe Enthärtung infolge des Vanadinzusatzes zurückzuführen ist. Ein geringer Vanadinzusatz (etwa 0,15 %) erfüllt denselben Zweck in den untereutektoiden Dauerstählen (etwa 0,4 % C). Den siliziumlegierten Dauerstahl (etwa 1,4 % Si) für erhöhte Härtetemperatur schützt es außerdem vor der Grobkornbildung. Chromstähle mit 0,30—0,60 % C, 0,40—1,0 % V und 4 bis 10 % W sind als Warmarbeitsstähle bekannt, wobei die durch Vanadin erhöhte Anlaßbeständigkeit bzw. Warmfestigkeit sowie der teilweise Ersatz von Wolfram durch Vanadin für dessen Anwendung ausschlaggebend sind. In den Schnellarbeitsstählen, die ursprünglich auf der Basis Chrom-Wolfram aufgebaut waren, ist das Vanadin heute ein schlechthin unentbehrliches Legierungselement, dessen günstigste Wirkung je nach Zusammensetzung und Beanspruchungsart zwischen etwa 1 und 3 % V liegt. Wichtig für den Erfolg des Legierens mit Vanadin ist es, den

Kohlenstoffgehalt dem Vanadengehalt anzupassen, wobei 1 % V eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um 0,16 % erfordert. Die bereits erwähnte weitgehende Austauschbarkeit zwischen Wolfram und Vanadin ist besonders bei den Schnellarbeitsstählen von großer wirtschaftlicher und volkswirtschaftlicher Wichtigkeit. Wie weit man bei einem solchen Austausch unter Einbeziehung des Molybdäns gehen kann, zeigt der Analysenvergleich zwischen einem älteren Schnellstahl mit 18—20 % W und 1,0 bis 1,5 % V und einem neuzeitlichen, etwa leistungsgleichen „Dreierstahl“, mit 3,0 % W, 2,8 % Mo und 2,5 % V (oder in Atom-%: 6,25 bis 7,0 % W und 1,1 bis 1,64 % V, insgesamt 7,35 bis 8,64 A-%, gegenüber 0,93 % W, 1,65 % Mo und 2,7 % V, insgesamt 5,28 A-%). Bei einem Preis von 49,— DM/kg W, 49,— DM/kg V und 17,— DM/kg Mo beträgt der Preisunterschied durch die Legierungskosten etwa 6,3 DM/kg Stahl zugunsten des Dreierstahles.

Ferner findet Vanadin als Legierungsmittel für Stahlguß weitgehende Anwendung. Zweck und Ausmaß seines Zusatzes sind die gleichen wie bei den Walz- und Schmiedestählen. Hierzu tritt noch die bereits erwähnte verfeinernde Wirkung auf das Gußgefüge.

Schließlich wird das Vanadin häufig als wirksames Mittel zur Gefügeverfeinerung und Erhöhung der Verschleißfestigkeit in hochwertigem Grauguß angewandt, wobei die Verwendung des billigeren, hochkohlenstoffhaltigen Ferrovanadins möglich ist.

In Nichteisenmetallen wird, wie eingangs erwähnt, Vanadin nicht als Legierungselement angewandt. Hingegen sind zurzeit in den U.S.A. Untersuchungen der Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von reinem Vanadin als Werkstoff im Gange.

Über den Bedarf bzw. Verbrauch der Stahlindustrie an Vanadin, der der Gesamterzeugung gleichzusetzen ist, liegen seit 1940 keine weltumfassenden, statistischen Angaben vor. Wegen der weitgehenden Austauschbarkeit zwischen Vanadin, Wolfram und Molybdän läßt sich ein Einzelbedarf an diesen Elementen kaum angeben, um so mehr, als die mit den politischen Ereignissen im Zusammenhang stehende Versorgungslage seit 1939 stark schwankt und regional völlig unausgeglichen ist und so die einzelnen Länder gezwungen sind, sich der Lage jeweils in der für sie möglichen Weise, häufig unter Preisgabe unmittelbarer Wirtschaftlichkeit, anzupassen.

Als krasses Beispiel, wie stark sich die diesbezüglichen Verhältnisse ändern können, seien nachstehend

die perzentuellen Anteile des Verbrauches an Wolfram, Molybdän und Vanadin am Gesamtverbrauch an diesen Legierungselementen in Deutschland in den Jahren 1943 und 1950 gegenübergestellt (27):

| Anteil am Gesamtverbrauch<br>% | Legierungselement |    |    |
|--------------------------------|-------------------|----|----|
|                                | W                 | Mo | V  |
| 1943                           | 34                | 13 | 53 |
| 1950                           | 55                | 29 | 16 |

Im Jahre 1950 betrug der Verbrauch an Vanadin im Bundesgebiet Deutschland rund 300 t bei einer Gesamtproduktion an Rohstahl von rund 12 Millionen Tonnen, von denen 293.000 t auf Elektro Stahl als Hauptverbraucher entfielen.

#### Literaturverzeichnis

- (1) Zieler, H., Stahl-Eisen 54/1934, S. 614.
- (2) Matuschka, B. u. F. Cless, Stahl-Eisen 56 (1936), S. 763/64.
- (3) Bericht der 41. Hauptversammlung der ASTM., Vgl. Stahl-Eisen 58 (1938), S. 1167.
- (4) Seth, v. R., Jernkontorets Ann. 108 (1924), S. 561, Vgl. Metall u. Erz 22 (1925), S. 219.
- (5) DRP Nr. 409487 vom 15. 1. 1924.
- (6) Zieler, H., Stahl-Eisen 55 (1935), S. 962.
- (7) Zieler, H., Stahl-Eisen 58 (1938), S. 749/55.
- (8) Zieler, H., Stahl-Eisen 62 (1942), S. 395/400.
- (9) Houdremont, E., Stahl-Eisen 58 (1938), S. 1196.
- (10) Durrer, R., „Metallurgie des Eisens“, 3. Aufl. 1943.
- (11) Bading, W., Stahl-Eisen 66/67 (1947), S. 137/49.
- (12) Körber, A., Stahl-Eisen 56 (1936), S. 433/44.
- (13) Stahl-Eisen 63 (1943), S. 706
- (14) Eulenstein, F. und A. Krus, Stahl-Eisen 57 (1937), S. 6/12.
- (15) Volkert, G., Stahl-Eisen 68 (1948), S. 268/71.
- (16) Trömel, G. und H. Geschold, Archiv Eisenhüttenw. 19 (1948), S. 119/24.
- (17) Arndt, K., „Techn. Elektrochemie“, Stuttgart 1929, S. 139.
- (18) Dannel, H. in Ullmann, „Enzyklopädie der techn. Chemie“, Bd. 4 1929, S. 317/18.
- (19) Coutagne.
- (20) Kohlmeyer, E. G. und C. H. Fourgnier, Archiv Eisenhüttenw. 12 (1938/39), S. 323.
- (21) Sommer, F. und H. Pollak, „Elektrostahlerzeugung“, Düsseldorf 1950.
- (22) Hougardy, H., „Die Vanadinstähle“, Berlin 1934.
- (23) Houdremont, E. E., „Handbuch der Sonderstahlkunde“, Berlin 1943.
- (24) Rapatz, F., „Die Edelmetalle“, Berlin 1951.
- (25) Krainer, H. und C. Konopicky, Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 2 (1947), S. 166.
- (26) Mitsche, R. und E. M. Onitsch, Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 92 (1945), S. 13/25.
- (27) Stahl-Eisen 71 (1951), S. 219 und 484/85.

# Thermischer Wirkungsgrad und Abgastemperatur beim Kalkbrennen mit Hochofen-Gichtgas

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

(Ermittlung der Nutzwärme, des Mindestwärmeverbrauches, des maximalen thermischen Wirkungsgrades und der Abgastemperatur beim Kalkbrennen mit Hochofengichtgas; praktischer Wirkungsgrad höchstens 62%; tatsächliche Abgastemperatur bei guter Ofenisolierung und fehlendem Falschluftritt an der Gicht mindestens 440 Grad C; Bestätigung der Rechnung durch Betriebszahlen zahlreicher Kalkschachtöfen mit Hochofengichtgasbeheizung; höhere Investitions- und Brennstoffkosten als beim koksbeheizten Kalkschachtöfen.)

(Determination of the amount of useful heat, minimum heat consumption, maximum thermal efficiency and temperature of the waste gases of blast furnace gas fired lime shaft kilns; practical efficiency at most 62 per cent; actual waste gas temperature at the throat at least 440 centigrades provided good kiln insulation and no access of false air; verification of the results of the calculation by operating data; higher investment and fuel costs than those of the coke-fired lime shaft kiln.)

(Détermination de la chaleur utile, de la consommation d'énergie thermique minima, de l'efficacité maximale thermique et de la température des gaz d'échappement à la calcination de la chaux avec chauffage au gaz de haut fourneau; efficacité thermique 62% au maximum; température effective des gaz d'échappement au gueulard au moins 400° C en tenant compte d'une isolation efficace du four et l'absence d'accès d'air frais; des dépenses plus élevées d'installation et des combustibles en comparaison avec le four à chaux chauffé à coke.)

## Einführung

Kürzlich wies der Verfasser darauf hin, daß der moderne koksbeheizte Kalkschachtöfen bereits einen thermischen Wirkungsgrad von 80 % im Dauerbetriebe erreicht habe, während der thermische Wirkungsgrad der üblichen gasbeheizten Kalkschachtöfen nur 50 bis 60 % betrage (1). In einer gleichzeitig erschienenen Veröffentlichung wird demgegenüber der thermische Wirkungsgrad beim Kalkbrennen mit Hochofengichtgas zu 76, 78 bis 80 %, und in einem Falle sogar zu 82 % angegeben (2). Die folgende Arbeit soll unter Verwertung aller bisher bekannten Betriebszahlen eine Klärung dieser wichtigen Frage bringen.

## A) Nutzwärme

Beim Kalkofen bezeichnet man als thermischen Wirkungsgrad den prozentualen Anteil der Nutzwärme (Kalzinierungswärme) am tatsächlichen Wärmeverbrauch. Die Nutzwärme je kg Kalk kann aus der Kalkanalyse berechnet werden (3). Sie kann aber auch aus dem CO<sub>2</sub>-Gehalt des trockenen Kalksteins s und dem CO<sub>2</sub>-Gehalt des trockenen Kalkes k nach

folgenden, vom Verfasser entwickelten Formeln bestimmt werden:

$$\text{Nutzwärme} = 968,5 \cdot \left( \frac{100-k}{100-s} - 1 \right) \text{ kcal/kg Kalk} \quad [1]$$

$$\text{Nutzwärme} = 968,5 \cdot \left( 1 - \frac{100-s}{100-k} \right) \text{ kcal/kg Kalkstein} \quad [2]$$

Formel 2 wird angewandt, wenn lediglich der Wärmeverbrauch je kg Kalkstein bekannt ist und daher zur Ermittlung des thermischen Wirkungsgrades die Nutzwärme je kg Kalkstein bestimmt werden muß.

Die Nutzwärme kann aus den Abb. 1 und 2 abgelesen werden.

Das auch heute noch in der Praxis nicht selten angewendete Verfahren, bei der Berechnung des thermischen Wirkungsgrades von 760 kcal Nutzwärme je kg Kalk oder 425 kcal Nutzwärme je kg Kalkstein auszugehen, führt zu ganz falschen Ergebnissen, wie die Beispiele der Abb. 1 und 2 zeigen.

$$* 760 \cdot \frac{56,07}{44,00} \text{ (Mol-Verhältnis)}$$

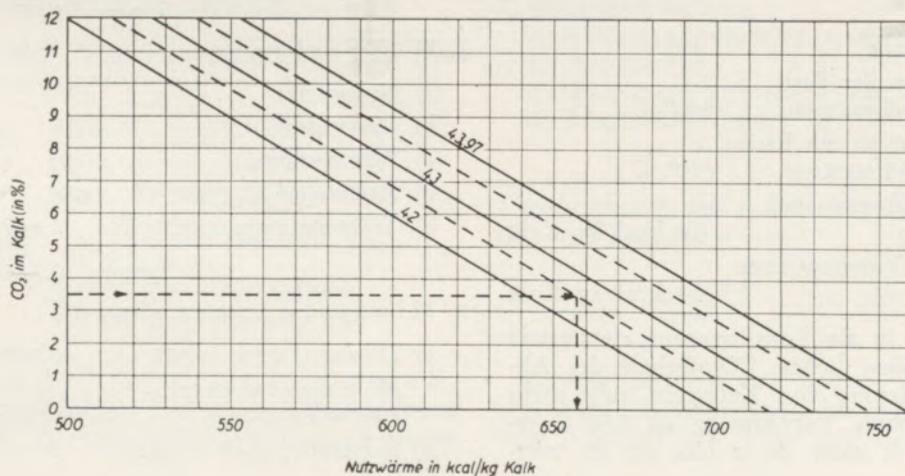


Abb. 1

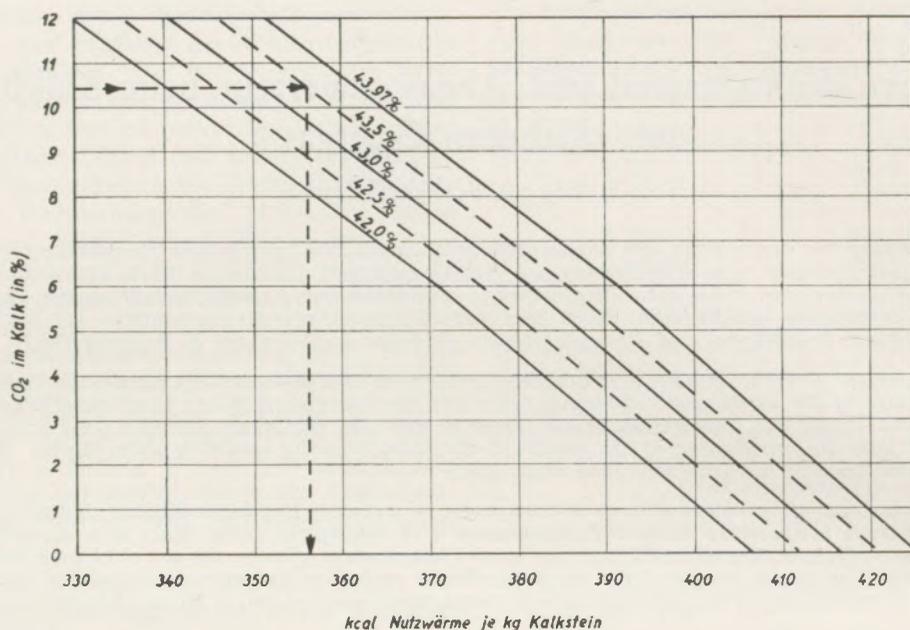


Abb. 2

Je unreiner ein Kalkstein ist, um so mehr liegt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Kalksteins unter dem Höchstwert von 43,97 %.

### B) Der thermische Wirkungsgrad beim Kalkbrennen mit Hochofengichtgas

Welcher höchste thermische Wirkungsgrad kann beim Kalkbrennen mit Hochofengichtgas erreicht werden? Der folgenden Untersuchung liegen nachstehende Betriebsdaten zugrunde:

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| $\text{CO}_2$ im trockenen Kalk      | 2,0 %  |
| $\text{CO}_2$ im trockenen Kalkstein | 43,1 % |

Analyse des feuchten Gichtgases:

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| $\text{CO}$                 | 30 % |
| $\text{H}_2$                | 2 %  |
| $\text{CO}_2$               | 8 %  |
| $\text{N}_2$                | 59 % |
| $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf | 1 %  |

|   |                 |
|---|-----------------|
| Vorwärmung des Gichtgases durch Abgas auf         | 200° C          |
| Lufttemperatur                                    | 0° C            |
| Kalkabzugstemperatur                              | 80° C           |
| Abgastemperatur an der Basis der Vorwärmezone     | 900° C          |
| Kalksteintemperatur an der Basis der Vorwärmezone | 850° C          |
| Wandverluste der Brenn- und Kühlzone              | 40 kcal/kg Kalk |
| Wandverluste der Vorwärmezone                     | 30 kcal/kg Kalk |

Das mit 900° C in die Vorwärmezone eintretende Abgas kann bei dem hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Abgases eine Kalzinierung von Kalkstein nicht mehr bewirken. Eine höhere Vorwärmung als 850° C erreicht der Kalkstein nicht, da es hier auf die mitt-

lere Steintemperatur ankommt, die mit der Oberflächentemperatur nicht identisch ist, und außerdem ein Temperaturgefälle Abgas—Stein besteht.

Betrachtet man den Teil der Schüttsäule, der die Brenn- und Kühlzone umfaßt, als eine Einheit, so kann in analoger Weise, wie der Verfasser dies schon für den koksbeheizten Kalkschachtofen durchgeführt hat (4), für diese Einheit eine Wärmebilanz aufgestellt und der unbekannt, beim maximalen thermischen Wirkungsgrad eintretende Wärmeverbrauch  $x$  je kg Kalk berechnet werden.

(Hochofengichtgas wird nachstehend abgekürzt „HG“ bezeichnet.)

### Wärmebilanz der Brenn- und Kühlzone

|  | kcal/kg Kalk        |
|--|---------------------|
| 1. Wärmeeingang:                           |                     |
| a) Wärmeverbrauch (Verbrennungswärme)      | 1,000 x             |
| b) Eigenwärme HG (200° C)                  | 0,070 x             |
| c) Kalksteinwärme (850° C)                 | 388                 |
| Summe                                      | 1,07 x + 388        |
| 2. Wärmeabgang:                            |                     |
| a) Nutzwärme                               | 699                 |
| b) Kalkwärme                               | 15                  |
| c) Wandverluste                            | 40                  |
| d) Kalkstein- $\text{CO}_2$ (900° C)       | 172                 |
| e) Verbrennungsgas (900° C)                | 0,5684 x            |
| Summe                                      | 0,5684 x + 926      |
| 3. Mindestwärmeverbrauch:                  |                     |
| a) Lösung: $1,07 x + 388 = 0,5684 x + 926$ |                     |
| Mindestwärmeverbrauch $x$                  | = 1073 kcal/kg Kalk |
| b) Kontrolle: $1148 + 388 = 610 + 926$     |                     |

Zur Wärmebilanz, die einen Mindestwärmeaufwand von 1073 kcal/kg Kalk bei Verbrennung mit Luftfaktor 1,0 ergibt, nachstehende

### Erläuterungen:

$$1 a: 0,30 \text{ Nm}^3 \text{ CO zu } 3020 = 906 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$0,02 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \text{ zu } 2570 = 51 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$\text{unt. Heizwert HG} = 957 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$1 b: 1,0 \cdot 200^0 \cdot 0,333 = 67 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$67 : 957 = 0,070 \text{ kcal}$$

Wärmeinhalt / kcal Heizwert

$$1 c: M = \frac{100 - 2,0}{100 - 43,1} = 1,722 \text{ kg}$$

tr. Stein/kg Kalk

$$2 a: 968,5 (M - 1) = 699 \text{ kcal/kg Kalk}$$

$$2 b: 1,0 \cdot 80^0 \cdot 0,187 = 15 \text{ kcal/kg Kalk}$$

$$2 d: \frac{56,07}{44,00} = 1,2743$$

(Mol-Verhältnis)

$$1,2743 (M - 1) = 92,0 \%$$

freies CaO

$$0,92 \cdot 0,40 = 0,368 \text{ Nm}^3$$

CO<sub>2</sub>/kg Kalk

$$0,368 \cdot 900^0 \cdot 0,520 = 172 \text{ kcal/kg Kalk}$$

$$2 e: 2,38 (0,30 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 0,02 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2)$$

$$= 0,762 \text{ Nm}^3$$

Luftbedarf/Nm<sup>3</sup> HG

Verbrennungsgasmenge je Nm<sup>3</sup> HG bei Luftfaktor 1,0:

$$0,30 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2 \text{ aus CO}$$

$$0,08 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2 \text{ aus CO}_2$$

$$0,38 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2 \text{ insgesamt}$$

$$0,59 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 \text{ aus HG}$$

$$0,60 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 \text{ aus } 0,762 \text{ Nm}^3 \text{ Luft}$$

$$1,19 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 \text{ insgesamt}$$

$$0,02 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{O aus H}_2$$

$$0,01 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{O aus H}_2\text{O}$$

$$0,03 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{O insgesamt}$$

Also 1,60 Nm<sup>3</sup> Verbrennungsgas/Nm<sup>3</sup> HG. Die fühlbare Wärme bei 900<sup>0</sup> C ist

$$0,38 \cdot 900^0 \cdot 0,520 = 178 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$1,19 \cdot 900^0 \cdot 0,331 = 355 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$0,03 \cdot 900^0 \cdot 0,403 = 11 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$\text{Wärmeinhalt} = 544 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ HG}$$

$$544 : 957 = 0,5684 \text{ kcal Wärmeinhalt}$$

je kcal Heizwert HG

Die vorstehende Untersuchung zeigt als Ergebnis, daß es möglich ist, mit einem Wärmeaufwand von 1073 kcal/kg Kalk auszukommen, wenn täglich

24 Stunden ununterbrochen Kalkstein gegicht und Kalk gezogen, das Gichtgas auf 200<sup>0</sup> C vorgewärmt und vor allem der Luftfaktor genau auf 1,0 gehalten wird. Da diese Voraussetzungen im praktischen Betriebe niemals ganz zu erfüllen sind, müssen die praktischen Wärmeaufwandszahlen höher als 1073 kcal/kg Kalk mit 2 % Rest-CO<sub>2</sub> liegen. Das Maximum des thermischen Wirkungsgrades ist

$$\frac{699}{1073} \cdot 100 \% = 65,1 \%$$

Aus Sicherheitsgründen — um Luftmangel unbedingt zu vermeiden — werden die Gichtgas-Kalkschachtöfen mit etwa 10 % Luftüberschuß gefahren. Dadurch erhöht sich die Verbrennungsluftmenge um 0,76 Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup> HG und dieser Luftüberschuß führt 0,076 · 900<sup>0</sup> · 0,334 = 23 kcal/Nm<sup>3</sup> HG zusätzlich ab, so daß die Verbrennungsgaswärme sich von 544 auf 567 kcal/Nm<sup>3</sup> HG erhöht und in die Wärmebilanz unter 2 e) 0,5925 x einzusetzen ist. Es ergibt sich für 10 % Luftüberschuß ein Mindestwärmeaufwand von 1127 kcal/kg Kalk und das Maximum des thermischen Wirkungsgrades stellt sich für diesen der Praxis entsprechenden Fall auf

$$\frac{699}{1127} \cdot 100 \% = 62,0 \%$$

Es sind somit in der Praxis mindestens 1127 : 0,920 = 1225 kcal/kg freies CaO erforderlich.

### C) Die Abgastemperatur

Beim Luftfaktor 1,0 und 1073 kcal Wärmeaufwand je kg Kalk fallen neben 0,368 Nm<sup>3</sup> Kalkstein-CO<sub>2</sub>, 1,806 Nm<sup>3</sup> feuchtes Verbrennungsgas an. Die Abgaswärme, die auf die Abgasmenge von 2,17 Nm<sup>3</sup> kg Kalk entfällt, läßt sich wie folgt berechnen:

Wärmebilanz in der Vorwärmezone

#### 1. W ä r m e z u g a n g

|   | kcal/kg Kalk |
|---|--------------|
| a) Kalkstein-CO <sub>2</sub> (900 <sup>0</sup> C) (s. oben) | 172          |
| b) Verbrennungsgas (900 <sup>0</sup> C) (s. oben)           | 610          |
| <b>Summe</b>  | <b>782</b>   |

#### 2. W ä r m e a b g a n g

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| a) Kalksteinvorwärmung (s. oben)    | 388        |
| b) Wandverlust                      | 30         |
| c) Wasserverdampfung (17 g/kg Kalk) | 10         |
| d) Abgaswärme (Saldo)               | 354        |
| <b>Summe</b>                        | <b>782</b> |

Beim Austritt aus dem Steinspiegel hat das Abgas also eine Temperatur von

$$\frac{354}{2,17 \cdot 0,37} = 440^0 \text{ C}$$

Arbeitet der Ofen mit Saugzug und ist der Ofenkopf nicht mit luftdichter Schleuse versehen, so tritt kalte Falschluff zum Abgas und die Temperatur ver-

mindert sich um etwa 30° C je Prozent O<sub>2</sub> im Abgas. Hierdurch wird beim Betriebsmann der Eindruck erweckt, als sei die geringere Abgastemperatur ein Zeichen besserer Wärmewirtschaft; es darf daher der O<sub>2</sub>-Gehalt des Abgases bei der Betrachtung der Abgastemperatur nicht außer Betracht bleiben, sondern es muß dann die wahre Abgastemperatur berechnet werden. Auch wird die Temperatur des aus dem Steinspiegel ausgetretenen Abgases durch Strahlung und Konvektion der nicht isolierten Belichtungseinrichtung stark herabgesetzt, weil ein hohes Temperaturgefälle besteht.

Wird mit Luftüberschuß gefahren, so steigt die Abgastemperatur an und kann unter Umständen 500° C überschreiten.

Das trockene Abgas des mit maximalem thermischem Wirkungsgrad fahrenden Gichtgas-Kalkofens enthält 37,5 % CO<sub>2</sub> und 62,5 % N<sub>2</sub>. Bei Zutritt kalter Falschlufft am Ofenkopf liegt der CO<sub>2</sub>-Gehalt entsprechend niedriger.

Von der Abgaswärme (354 kcal/kg Kalk) werden nur 75 kcal/kg Kalk durch die Vorwärmung des Gichtgases im Rekuperator zurückgewonnen. Daß auch dann noch 279 kcal Abgaswärmeverlust verbleiben, ist auf das hohe Verhältnis zwischen Abgas-

menge und Gichtgasmenge sowie den Falschluffzutritt zum Abgas zurückzuführen.

#### D) Betriebszahlen

Tafel 1 enthält eine Zusammenstellung von Betriebszahlen, die den Arbeiten von K. Guthmann (2), E. Baumgartner (5), K. Hofmann und E. Peetz (6) entnommen sind. Der in Spalte 4 angegebene thermische Wirkungsgrad wurde vom Verfasser geprüft, indem aus Wärmearaufwand (Spalten 2 und 3) und Wirkungsgrad (Spalte 4) die angebliche Nutzwärme berechnet wurde (Spalten 5 und 6), wobei sich teilweise Nutzwärmen ergaben, die entweder dem praktisch nicht erreichbaren Höchstwert (760 kcal/kg Kalk bzw. 425 kcal/kg Kalkstein) entsprachen oder diesen sogar noch überschritten. In die Spalten 7 und 8 wurden die wirklichen Nutzwärmen eingetragen, und zwar bei Kladnow 330 kcal/kg Kalkstein, da es sich um Hochofenkalk mit 15 % CO<sub>2</sub>-Gehalt handelt (s. Abb. 2), und bei Salzgitter die Nutzwärmen, die sich bei 43 % CO<sub>2</sub> im Kalkstein und 3,4 bzw. 7,0 % Rest-CO<sub>2</sub> für Kalk ergeben. Bei Ebbew Vale, Corby und den drei Doppelöfen wurde mit nur 2 % CO<sub>2</sub> im Kalk gerechnet; sollten diese Öfen entgegen dieser Annahme Hochofenkalk

Tafel 1

| 1                          | 2              | 3           | 4                    | 5              | 6           | 7                   | 8           | 9                       | 10                      | 11                |
|----------------------------|----------------|-------------|----------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Standort oder Bezeichnung  | Wärmearaufwand |             | Angebl. Wirkungsgrad | Also Nutzwärme |             | Wirkliche Nutzwärme |             | Wirklicher Wirkungsgrad | CO <sub>2</sub> im Kalk | Bemerkungen       |
|                            | je kg Kalk     | je kg Stein |                      | je kg Kalk     | je kg Stein | je kg Kalk          | je kg Stein |                         |                         |                   |
| Berechnung H. Eigen        | 1127           | 654         | —                    | —              | —           | 699                 | 405         | 62%                     | 2,0%                    | 10% Luftüberschuß |
| Kladno                     | —              | 632         | 67%                  | —              | 423         | —                   | 330         | 52%                     | 15%                     | Hochofenkalk      |
| Ebbew Vale<br>desgl. Corby | 1685           | 980         | —                    | —              | —           | 700                 | 407         | 42%                     | 2%                      |                   |
| Aßling                     | —              | 650         | 80%                  | —              | 520         | —                   | 397         | 61%                     | 2,6—<br>4,4%            | Versuchsbetrieb   |
| 3 Doppelöfen               | 1200<br>—1500  | —           | 58%                  | 696—<br>870    | —           | 700                 | —           | 47%<br>58%              | 2,0                     |                   |
| Ring-Schachtofen           | 1000           | —           | 76%                  | 760            | —           | 560                 | —           | 56%                     | 10,0                    |                   |
| Salzgitter<br>1942         | 1220           | —           | —                    | —              | —           | 642                 | —           | 53%                     | 3,4%                    | Stahlwerkskalk    |
| Salzgitter<br>1944         | 1020           | —           | —                    | —              | —           | 546                 | —           | 53%                     | 7,0%                    | Luftalarme        |

mit 10 bis 20 %  $\text{CO}_2$ -Gehalt erzeugt haben, so müßte der thermische Wirkungsgrad der Spalte 9 entsprechend herabgesetzt werden. Unklar sind die Verhältnisse beim Ringschachtofen; sicher ist nur, daß die Nutzwärme auf keinen Fall 760 kcal/kg Kalk sein kann, sondern wesentlich geringer ist.

Die berichtigten thermischen Wirkungsgrade der Spalte 9 lassen erkennen, daß die mit Hochofengichtgas betriebenen Kalkschachtofen einen thermischen Wirkungsgrad von im Durchschnitt etwa 53 % aufweisen und der maximale Wirkungsgrad von 62 % in keinem Falle überschritten worden ist.

Bereits im Jahre 1926 hat der bekannte Wärmefachmann A. Schack die Grenzen des thermischen Wirkungsgrades beim Kalkbrennen mit Hochofengichtgas klar erkannt und darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von kaltem Gichtgas höchstens ein thermischer Wirkungsgrad von 57 % und bei Vorwärmung des Gichtgases auf  $350^\circ\text{C}$  höchstens ein Wirkungsgrad von 65 % erreichbar ist, und zwar ist er zu diesen richtigen Ergebnissen auf andere Weise gekommen als der Verfasser (7). Schack berechnete für den koksbeheizten Kalkschachtofen seinerzeit einen maximalen thermischen Wirkungsgrad von 70 %, wobei er irrtümlicherweise annahm, daß die unvollständige Verbrennung sich beim koksbeheizten Ofen nicht werde nennenswert verringern lassen. Inzwischen haben aber schon mehrere koksbeheizte Kalkschachtofen der Bundesrepublik einen Wirkungsgrad von 80 % erreicht und sind von der technisch erreichbaren absoluten Grenze von 84,5 % nicht mehr weit entfernt.

Ein Kennzeichen der mit Hochofengichtgas beheizten Kalkschachtofen sind die sehr hohen Abgastemperaturen, die etwa  $300^\circ\text{C}$  höher liegen als die der modernen koksbeheizten Kalkschachtofen (1). Die

hohen Öfen in Salzgitter zeigten Abgastemperaturen von  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  (6) bei 3 %  $\text{O}_2$ -Gehalt im Abgas, und K. Guthmann berichtet über Abgastemperaturen von 250 bis  $500^\circ\text{C}$  (2). Daß die Abgastemperatur und der hohe Abgaswärmeverlust nicht durch Bau höherer Öfen gesenkt werden können, hat A. Schack schon 1926 richtig erkannt (7) und geht auch aus dem Wärme-Temperatur-Schaubild klar hervor. A. Schack wies damals schon darauf hin, daß die Abgastemperaturen um so höher werden, je höher der Luftüberschuß gewählt wird; es steigt dadurch die Abgasmenge je kg Kalk an der Basis der Brennzone, und das Mißverhältnis zwischen Wärmeangebot und -nachfrage in der Vorwärmezone wird noch krasser.

#### E) Vergleich mit dem koksbeheizten Kalkschachtofen

Abb. 3 zeigt einen Vergleich zwischen dem vom Verfasser früher beschriebenen koksbeheizten Kalkschachtofen (8) (4) und dem gichtgasbeheizten Kalkschachtofen in Salzgitter (6). Beide Öfen brennen Kalkstein 80—200 mm; die Nutzhöhe des koksbeheizten Ofens ist 18,8 m, die des gichtgasbeheizten Ofens 24 m. Der Rest- $\text{CO}_2$ -Gehalt des Kalkes des Gichtgasofens lag mit 3,4 % über dem des Mischfeuerofens. Um diesen Unterschied auszugleichen, ist der Wärmeaufwand in Abb. 3 (links) nicht auf Kalk, sondern auf freies  $\text{CaO}$  bezogen worden, wobei  $\text{MgO}$  dem  $\text{CaO}$  gleichgesetzt worden ist, da sein Anteil nur unbedeutend ist. Der Wärmeaufwand des Mischfeuerofens beträgt 955 kcal/kg freies  $\text{CaO}$ , der des Gichtgasofens 1460 kcal/kg freies  $\text{CaO}$ , wobei die Rückgewinnung von Abgaswärme im Rekuoperator schon berücksichtigt ist.

Im Ruhrgebiet wird zurzeit mit einem betrieblichen Verrechnungspreis von 10.— DM je Million kcal

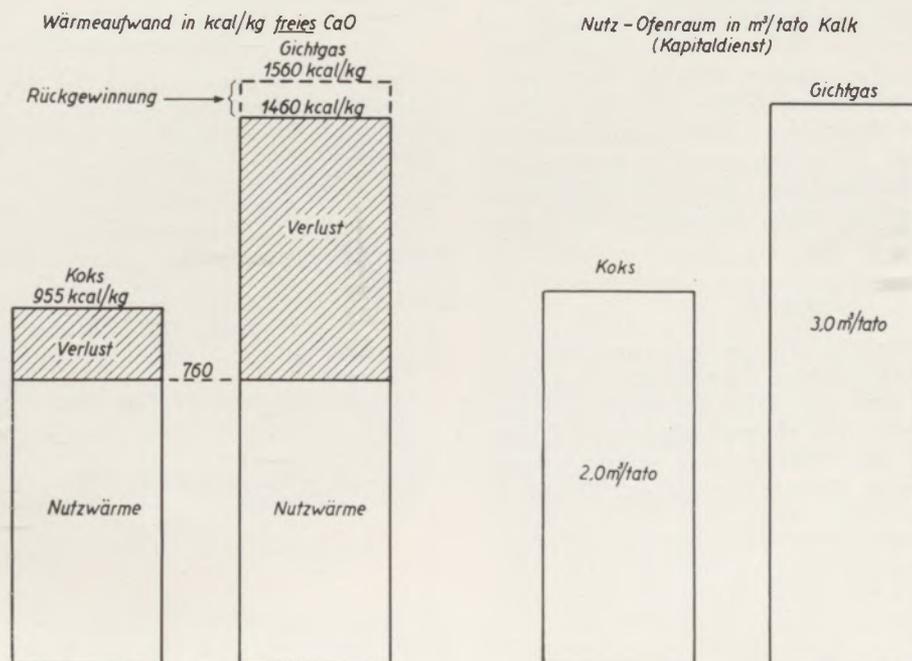


Abb. 3

Gichtgas-Heizwert gerechnet. Gichtgas kann also wärmewirtschaftlich mit Koks nur in Wettbewerb treten, wenn der Wärmepreis für Koks höher ist als

$$10 \cdot \frac{1460}{955} = 15,30 \text{ DM je Million kcal,}$$

was bei einem Heizwert des Kokes von 6700 kcal/kg einem Kokspreis von 102,60 DM/t entspricht. Da der Kokspreis viel geringer ist, sind die Brennstoffkosten beim Kalkbrennen mit Koks geringer als bei der Verwendung von Hochofengichtgas.

Die Kosten für Kapitaldienst je t Kalk entsprechen bekanntlich dem reziproken Wert der Ofenraumleistung in t Kalk je m<sup>3</sup> Nutzraum bzw. sind verhältnismäßig dem Nutzraum in m<sup>3</sup>/t Kalk. Die rechte Seite der Abb. 3 zeigt, daß der Kapitaldienst beim koksbeheizten Ofen wesentlich geringer ist als beim Gichtgasofen. Es ist inzwischen gelungen, den Nutzraumbedarf je t Koks auch bei Verwendung von Kalkstein 80 bis 200 mm auf 1,1 bis 1,2 m<sup>3</sup>/t Kalk zu vermindern, so daß der mit Hochofengichtgas beheizte Kalkschachtöfen nach dem jetzigen Stande mehr als den doppelten Kapitaldienst erfordert.

#### Zusammenfassung

Bei Vorwärmung von Hochofengichtgas auf 200° C können gichtgasbeheizte Kalkschachtöfen höchstens einen thermischen Wirkungsgrad von 62 % erreichen. Die in Betrieb stehenden gichtgasbeheizten Kalkschachtöfen zeigen thermische Wirkungsgrade von 42 bis 58 %. Der geringe Heizwert des Hochofengichtgases führt zu einer hohen Abgasmenge je kg Kalk und zu einer wahren Abgastemperatur am Steinspiegel von mindestens 440° C.

Ein Vergleich zeigt, daß der gichtgasbeheizte Kalkschachtöfen sowohl hinsichtlich der Brennstoff- als auch fixen Kosten je t Kalk mit dem neuzeitlichen koksbeheizten Kalkschachtöfen nicht in Wettbewerb treten kann, da der höhere Wärmepreis des Kokes durch den hohen thermischen Wirkungsgrad (80 %) des koksbeheizten Kalkofens mehr als kompensiert wird und die Raumleistung des gichtgasbeheizten Kalkofens wesentlich unter derjenigen des koksbeheizten Kalkofens liegt.

#### Summary

In preheating blast furnace gas to a temperature of 200 centigrades the highest thermal efficiency blast furnace gas fired lime shaft kilns will attain does not exceed 62 per cent. The thermal efficiency of blast furnace gas fired lime shaft kilns at present in operation is only from 42 to 58 per cent. Owing to

the low calorific value of the blast furnace gas the quantity of the waste gases per kilo of lime is rather high, and the temperature of the gases when issuing from the surface of the charge is at least 440 centigrades.

A comparison shows that a blast furnace gas fired lime shaft kiln cannot compete with a modern coke fired lime shaft kiln in respect of fuel cost and overhead per ton of lime produced, as the higher cost of the useful heat produced in the coke fired lime shaft kiln is amply compensated by its greater thermal efficiency (80 per cent), and the performance per volume unit of the blast furnace gas fired lime kiln is substantially below that of the coke fired lime kiln.

#### Résumé

Au préchauffage du gaz de haut fourneau à 200° C les fours à chaux chauffés au gaz de haut fourneau peuvent atteindre une efficacité thermique de 62 % au maximum. Les fours verticaux à chaux en service montrent des efficacités thermiques de l'ordre de 42 à 58 %.

La valeur calorifique basse du gaz de haut fourneau augmente la quantité des gaz d'échappement par kgs chaux produite; la température des gaz perdus dans la surface de la charge est portée à 440° C au moins. Le prix élevé de la chaleur du coke est largement compensé par la grande efficacité thermique du four à chaux chauffé à coke. Par conséquent, en ce qui concerne les frais de combustibles et les frais d'installation par tonne de chaux produite le four vertical à chaux chauffé à gaz de haut fourneau ne peut pas rivaliser avec le four vertical à chaux moderne chauffé à coke. Le rendement par unité de volume du four à chaux à gaz de haut fourneau est sensiblement inférieur à celui du four chauffé à coke.

#### Literaturverzeichnis

- (1) Eigen, H., Die Abgastemperatur des koksbeheizten Kalkschachtöfens, Zement-Kalk-Gips 1952, S. 254-257.
- (2) Guthmann, K., Entwicklung und Stand der Kalkbrennöfen, insbesondere für Stahlwerkskalk, Radex-Rundschau 1952, S. 141-160.
- (3) Eigen, H., Leistung, Koksverbrauch und Überwachung von Kalkschachtöfen, Zement-Kalk-Gips 1950, S. 251-261.
- (4) Eigen, H., Rationelles Kalkbrennen, Tonind.-Zeitung 1950, S. 120-121.
- (5) Baumgartner, E., Verwendung von gebranntem Kalkstein als Zuschlag im Hochofen, Stahl und Eisen 1934, S. 509-512.
- (6) Hoffmann, K. und E. Peetz, Die Hütte Braunschweig der Reichswerke A. G. und ihre Betriebsergebnisse in den Jahren 1942 bis 1944, Stahl und Eisen 1948, S. 255-256.
- (7) Schack, A., Archiv für Wärmewirtschaft 1926, S. 65-69 und 309-311.
- (8) Eigen, H., Ermittlung der echten Wärmeverluste beim Kalkbrennen, Stahl und Eisen 1949, S. 158-161.

## Beitrag zur Schwefelbestimmung in hochprozentigen Nickelstählen

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler & Co. A. G. Kapfenberg

Von K. Swoboda

*(Erprobung verschiedener Verfahren zur Schwefelbestimmung in einer Legierung mit ca. 80% Ni, 4% Mo, Rest Eisen, insbesondere der Arbeitsmethode nach K. Swoboda und nach ergänzenden Angaben von W. Düsing und Winkelmann.)*

*(Trials with different methods used for the determination of the sulphur content of an alloy composed of approx. 80% Ni, 4% Mo, balance iron, particularly with the K. Swoboda method, supplemented with data from W. Düsing and Winkelmann.)*

*(Examen des méthodes différentes utilisées pour déterminer la teneur en soufre d'un alliage composé d'environ 80% Ni, 4% Mo, reliquat en fer. L'examen se base surtout sur la méthode de K. Swoboda, complété des data par Düsing et Winkelmann.)*

Die Ermittlung des Schwefelgehaltes bereitet bei den hochprozentigen Nickelstählen besondere Schwierigkeiten, da sich bei diesen, bei der Bestimmung des Schwefels nach dem üblichen Verfahren durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Erfassung des  $\text{SO}_2$  eine Anomalie ergibt.

Die genaue Kenntnis des Schwefelgehaltes ist aber gerade bei diesen Werkstoffen von besonderer Bedeutung. Ein Schwefelgehalt von 0,005 % genügt bereits, um eine wesentliche Verschlechterung der Güteeigenschaften, und insbesondere der Warmverformbarkeit zu verursachen. Bei anderen hochlegierten Stählen tritt der nachteilige Einfluß des Schwefels bekanntlich erst bei erheblich höheren Gehalten in Erscheinung.

Auf die Anomalie bei der Schwefelbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 1100 bis 1150° C haben W. Düsing und Winkelmann (1) bereits hingewiesen; sie konnten zeigen, daß der Schwefel bei dieser Temperatur nicht vollständig zu  $\text{SO}_2$  verbrennt und daher auf diese Weise nicht quantitativ erfaßbar ist.

Es hat daher die Schwefelbestimmung in den genannten Werkstoffen dem Stahlwerkschemiker erhebliche Schwierigkeiten bereitet, so daß eine kritische Überprüfung der in Betracht kommenden Verfahren wünschenswert erschien.

Nachstehende Verfahren wurden nun zur quantitativen Schwefelbestimmung erprobt:

1. Verbrennung im Sauerstoffstrom
2. Entwicklungsverfahren
3. Ätherverfahren
4. Reduktionsverfahren.

### 1. Das Verbrennungsverfahren

Grundlage des Verfahrens nach K. Swoboda (2):

Die Probe wird im trockenen Sauerstoffstrom bei 1100 bis 1150° C verbrannt, wobei der Schwefel in  $\text{SO}_2$  übergeht. Die Verbrennungsgase werden in neutraler Silbernitratlösung geleitet, in welcher eine Um-

setzung von  $\text{AgNO}_3$  in Silbersulfit unter Bildung einer entsprechenden Menge  $\text{HNO}_3$  stattfindet.

Diese Salpetersäure wird mit n/200 Natronlauge gegen Methylrot als Indikator titriert und aus der verbrauchten Lauge der Schwefelgehalt berechnet. Nach Düsing und Winkelmann (1) ist bei hohem Nickelgehalt ein Zuschlag von Manganmetall zur quantitativen Verbrennung notwendig.

Für die durchzuführende Erprobung dieses Verfahrens wurden von einem Rundstück mit 100 mm Durchmesser aus einer Legierung mit etwa 80 % Ni, 4 % Mo, Rest Eisen durch gleichmäßiges Abarbeiten des Querschnittes des Stückes die Probestäbe erhalten. Als Zuschläge bei der Verbrennung der Proben kamen nachstehende Stoffe zur Verwendung:

- a) als Eisenzuschlag eine Stahllegierung (ECN 35) mit 0,15 % C, 0,30 % Si, 0,40 % Mn, 0,007 % S, 0,75 % Cr, 3,40 % Ni;
- b) als Manganzuschlag ein Ferromangan mit 0,77 % C, 4,85 % Si, 89,00 % Mn, 0,213 % P, 0,004 % S.
- c) als Zinnzuschlag ein schwefelfreier, reiner Zinn-draht.

Die Einzelheiten der Versuchsdurchführung und die erhaltenen Schwefelwerte sind aus den Zahlentafeln ersichtlich. Aus diesen ergibt sich, daß auch bei einer Verbrennungstemperatur von 1250° C, die von Düsing und Winkelmann als sehr geeignet empfohlen wurde, keine befriedigende Übereinstimmung der Schwefelwerte erzielbar ist und daß ein größerer Einfluß der benützten Zuschlagstoffe bei der Verbrennung offenbar vorliegt. Eine Steigerung der Verbrennungstemperatur brachte zwar hinsichtlich des Analyseergebnisses eine gewisse Verbesserung, jedoch konnte trotz eines zur Verfügung stehenden Hochfrequenzgerätes keine ausreichend hohe Verbrennungstemperatur erreicht werden, die genügt hätte, den Schwefel in der Nickellegierung zur Gänze zu  $\text{SO}_2$  zu verbrennen. Bemerkenswert ist, daß die höchsten Schwefelwerte durch Verwendung von Zinn als Zuschlagsstoff erzielt wurden. Diese Werte kommen, wie sich später zeigte, dem tatsächlichen Schwefelgehalt am nächsten.

## 2. Das Entwicklungsverfahren

### Grundlage:

Durch Lösen des Probegutes in konz. Salzsäure wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt. Dieser wird in eine Zinkkadmiumacetatlösung geleitet, das ausgefällte Kadmiumsulfid mit Kupfersulfat in Kupfersulfid umgesetzt und dieses zu Kupferoxyd verglüht. Aus dem Gewicht des Kupferoxyds errechnet sich der Gehalt an Schwefel.

Dieses Verfahren erwies sich bei hochprozentigen Nickelstählen als undurchführbar, weil das Probegut in konz. Salzsäure nicht löslich ist. Auch bei Benützung anderer Säuren, wie z. B. Schwefelsäure 1:3 und Phosphor-Salzsäure, war es nicht möglich, das gesamte Probegut in Lösung zu bringen. Weitere Versuche mit einem Gemisch aus Perchlorsäure und Salzsäure schlugen ebenfalls fehl. Schwefelsäure 1:1 konnte nicht verwendet werden, da deren Dämpfe bis zum Schwefelwasserstoff reduziert wurden und daher falsche Werte ergaben.

## 3. Das Ätherverfahren

### Grundlage:

Durch Lösen der Probe in Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Diese wird nach Entfernung des Eisens durch Ausäthern mit Bariumchlorid gefällt und das Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt.

Auch dieses Verfahren erwies sich im vorliegenden Falle als undurchführbar. Die Eisenmenge ist so klein, daß sich ein Ausäthern erübrigt. Neben der großen Nickelmenge ist es aber nicht möglich, die geringe Schwefelmenge mit Bariumchlorid auszufällen. Eine Entfernung des Nickels ist ebenfalls nicht durchführbar, weil dieses bei der Fällung mit Dimethylglyoxim den Schwefel mindestens zum Teil mitreißt und weil bei elektrolytischer Entfernung reproduzierbare Schwefelwerte offenbar nicht erzielbar sind.

## 4. Das Reduktionsverfahren

### Grundlage:

Die Probe wird in einem schwefelwasserstofffreien Wasserstoffstrom in einem Röhrenofen erhitzt, wobei der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeht. Die austretenden Gase werden in eine Waschflasche mit Zinkkadmiumacetat geleitet. Aus dem hier entstehenden Sulfidniederschlag wird entweder gewichtsanalytisch durch Umsetzung mit Kupfersulfat oder maßanalytisch durch Titration mit Jod und Natriumthiosulfat der Schwefelgehalt ermittelt. Bei einer Versuchstemperatur von 1100° C beträgt die Reduktionszeit eine Stunde.

Dieses Verfahren hat sich im vorliegenden Falle als sehr brauchbar erwiesen. Um überflüssige Verzögerungen bei der Durchführung dieser Bestimmung zu vermeiden, ist es zweckmäßig, nach Beendigung der Reduktion die Ofenheizung nicht abzuschalten und das erforderliche Auskühlen zur Vermeidung einer Entzündung des Wasserstoffes abzuwarten, sondern bei der Reaktionstemperatur den Wasserstoff durch

Argon oder ein anderes Edelgas aus dem Reaktionsraum zu verdrängen.

Bei der gewichtsanalytischen Schwefelbestimmung durch Umsetzung des Sulfidniederschlages mit Kupfersulfat und Verglühen zu CuO konnte keine befriedigende Genauigkeit der Schwefelwerte erreicht werden. Dies lag daran, daß bei dem geringen Schwefelgehalt der untersuchten Legierung und bei der kleinen Einwaage die Auswaage an Kupferoxyd nur etwa 0,0002 g beträgt, wobei die Fehlergenauigkeit der Waage  $\pm 0,0001$  g ist. Die Benützung einer größeren Einwaage ist aber aus versuchstechnischen Gründen unzumutbar, so daß diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Um bei der jodometrischen Schwefelermittlung eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen, wurden sehr verdünnte Lösungen verwendet, und zwar eine Jodlösung 0,0096 n und eine Natriumthiosulfatlösung 0,0051 n.

Nach dieser Methode wurden in einem Normalstahl mit 0,040 % S folgende Werte ermittelt:

0,0387  
0,0394  
0,0391  
0,0389

0,0390 % S im Mittel.

Zur Überprüfung des Reduktionsverfahrens auf seine Eignung für die Schwefelbestimmung in hochprozentigen Nickelstählen wurden von dem weiter oben erwähnten Werkstück mit 100 mm Durchmesser aus dem Rand und aus dem Kern Späne entnommen und untersucht. Für die Randzone ergaben sich hierbei nachstehende Schwefelwerte:

0,00725  
0,00694  
0,00750  
0,00714  
0,00698  
0,00704

0,00714 % S im Mittel.

Die Streuung der gefundenen Werte ist demnach außerordentlich klein und es kann im Hinblick auf die nach diesem Verfahren im Normalstahl erzielten Ergebnisse nicht zweifelhaft sein, daß der Schwefel quantitativ erfaßt wurde.

Im Kern des Rundstückes wurden folgende Schwefelwerte gefunden, wobei zum Vergleich außerdem die nach dem Verbrennungsverfahren mit Zinn als Zuschlagstoff erhaltenen Werte angeführt sind:

| % S nach dem Reduktionsverfahren: | % S nach dem Verbrennungsverfahren mit Zinn als Zuschlagstoff: |
|-----------------------------------|--|
| 0,0057                            | 0,0050   |
| 0,0053                            | 0,0048   |
| 0,0054                            | 0,0046   |
| 0,0055                            | 0,0056   |
| 0,0058                            | 0,0052   |
| 0,0055 % S im Mittel              | 0,0050 % S im Mittel   |

Der Vergleich der Schwefelgehalte im Rand und Kern des Werkstückes zeigt, daß in der Randzone eine Anreicherung an Schwefel stattgefunden hat. Dies dürfte auf die Verwendung des Prüfmaterials in einem

mit Rauchgasen erfüllten Raum zurückzuführen sein. In der Tabelle sind die verwendeten Probenmengen, die angewandten Versuchstemperaturen und die hierbei erzielten S-Werte wiedergegeben:

| Temp.             | 1 g Leg.<br>1 g Mn   | 1 g Leg.<br>1 g Mn<br>1 g ECN35                         | 1 g Leg.<br>0.5 g Mn<br>1 g ECN35              | 1 g Leg.<br>0.5 g Mn<br>0.5 g ECN35           | 1 g Leg.<br>0.5 g ECN35<br>1 g Sn             |
|-------------------|--|---|--|---|---|
| 1250 <sup>0</sup> | 0.0022<br>0.0023<br>0.0024<br>0.0022<br>0.0023<br>0.0020<br><u>0.00223</u> % S | 0.0025<br>0.003<br>0.002<br>0.0025<br><u>0.0025</u> % S | 0.0024<br>0.002<br>0.0021<br><u>0.0021</u> % S | 0.002<br>0.001<br>0.0021<br><u>0.0017</u> % S | 0.0041<br>0.005<br>0.005<br><u>0.0047</u> % S |
| 1300 <sup>0</sup> | 0.0034<br>0.0028<br>0.0026<br>0.0029<br><u>0.00292</u> % S                     |   | 0.002<br>0.0019<br><u>0.002</u> % S            | 0.002<br>0.002<br><u>0.002</u> % S            |   |
| 1400 <sup>0</sup> | 0.0045 % S   |   |  |   |   |

|                   | 0.5 g Leg.<br>1 g Mn                                    | 0.5 g Leg.<br>0.5 g Mn<br>0.5 g ECN35           | 0.5 g Leg.<br>1 g ECN35                        | 0.5 g Leg.<br>1.5 g Sn  | 0.5 g Leg.<br>0.5 g Mn<br>1 g Sn                 |
|-------------------|---|---|--|---|--|
| 1250 <sup>0</sup> | 0.0028<br>0.003<br>0.002<br>0.002<br><u>0.00245</u> % S | 0.002<br>0.0021<br><u>0.00205</u> % S           | 0.0005 % S                                     |   |  |
| 1300 <sup>0</sup> | 0.0021<br>0.002<br><u>0.002</u> % S                     | 0.0023<br>0.0024<br>0.0025<br><u>0.0024</u> % S | 0.0024<br>0.0022<br>0.002<br><u>0.0022</u> % S | 0.0066<br>0.0073<br>0.0065<br>0.0066<br>0.0063<br>0.0061<br>0.0061<br>0.0058<br>0.0063<br><u>0.0064</u> % S | 0.0027<br>0.0015<br>0.0028<br><u>0.00231</u> % S |
| 1450 <sup>0</sup> |   |   | 0.005<br>0.006<br>0.005<br>0.005<br>0.005      | 0.0055<br>0.0055<br>0.0055<br>0.0053  |  |

### Zusammenfassung

Ein Überblick über die erprobten Verfahren zeigt, daß für die Schwefelbestimmung in hochprozentigen Nickelstählen als Betriebsmethode bzw. Schnellmethode die Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Zinn als Zuschlag angewendet werden kann, sofern man an die Genauigkeit der Schwefelwerte keine zu hohen Ansprüche stellt. Andernfalls kommt nur das

Reduktionsverfahren mit anschließender jodometrischer Titration in Betracht, bei welchem für die serienmäßige Durchführung der Wasserstoff aus dem Reaktionsraum nach erfolgter Reduktion zweckmäßig durch ein Edelgas, wie z. B. Argon, verdrängt wird, um möglichst rasch den Reduktionsofen für die nächste Bestimmung in einen betriebsbereiten Zustand zu versetzen.

### Summary

A review of the methods that have been tried shows that for the determination of the sulphur content of high nickel steels the combustion in the oxygen stream with an addition of tin can be used in practice or as a rapid method, provided too much importance is not attached to the accuracy of the sulphur content. Otherwise the reduction method with subsequent iodometric titration must be adopted for this work. If with this method a whole series of such determinations is made the hydrogen is, after the completion of the reaction, best driven out of the reduction chamber and displaced by an inert gas, for instance argon, in order to get the equipment as quickly as possible ready to be used again.

### Résumé

L'étude des méthodes utilisées pour déterminer la teneur en soufre de l'acier à haute teneur de nickel montre que la combustion au courant d'oxygène avec

addition d'étain peut être employée en pratique ou comme méthode rapide dans le cas que l'on n'attache pas de l'importance à déterminer la teneur exacte du soufre. Autrement le procédé par réduction suivi de la titration jodométrique doit être employé. Si cette méthode est utilisée, pour des opérations en séries, il serait convenable des que la réaction soit terminée d'éliminer l'hydrogène de la chambre de réduction et de le remplacer, par un gaz rare p. ex. de l'argon. De cette manière il est possible de procéder le plus tôt possible à la prochaine opération.

### Literaturverzeichnis

- (1) Zeitschrift für Analytische Chemie, Bd. 113 (1928), S. 419.
- (2) Zeitschrift f. Analytische Chemie, Bd. 77 (1929), S. 269/77; vergl. Stahl und Eisen, 49 (1929), S. 1668/69 und „Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochimica Acta“, Bd. XXXVI und XXXVII (1951), S. 819.

Herrn Wolfgang Thomich von der Technischen Hochschule in Graz sage ich für die Durchführung der analytischen Untersuchungen meinen herzlichsten Dank

# FÜR DEN PRAKTIKER

## Vermauerung von Elektroofenwänden durch Kombination

Die Verbraucher und Erzeuger von feuerfestem Material sind ständig bemüht, durch Verbesserung bzw. Vereinfachung der feuerfesten Auskleidung von Schmelzöfen die Zustellungskosten zu senken. Es handelt sich hierbei oft nur um kleine Fortschritte, die aber, über einen größeren Zeitraum gesehen, für die Produktionskosten von erheblicher Bedeutung sein können.

Die Zustellung von Elektro-Lichtbogenöfen erfolgt im allgemeinen entsprechend Abb. 1.

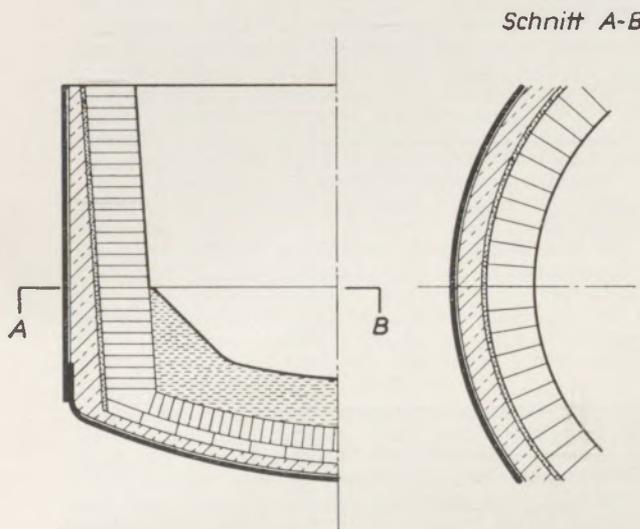


Abb. 1  
Elektroofengefäß

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß für die Seitenwände Querwölbersteine verwendet werden, deren Keiligkeit dem Gefäßdurchmesser angepaßt sein muß. Eine andere Art der Zustellung ist möglich, indem zwei genannte Querwölberformate so kombiniert werden, daß der gewünschte Gefäßdurchmesser erreicht wird. In beiden Fällen erfordert die Zustellung ausschließlich Formsteine. Besitzt nun ein Stahlwerk mehrere Elektroöfen verschiedener Kapazität, so ist es notwendig, eine noch größere Anzahl von Steinformaten bereit zu halten, wodurch die Lagerhaltung und Manipulation verteuert wird.

In letzter Zeit hat sich eine Verlegungsmethode als sehr zweckmäßig erwiesen, mit welcher durch Kombination von Normalsteinen mit Formsteinen eines einzigen Formates jeder benötigte Gefäßdurchmesser erzielt werden konnte (Abb. 2).

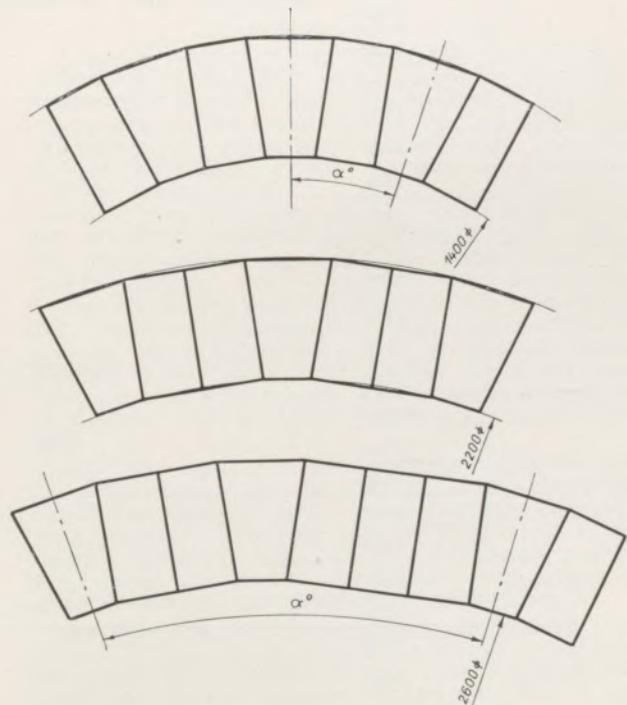


Abb. 2  
Kombinierte Verlegung von Form- und Normalsteinen

Es spielt dabei praktisch keine Rolle, daß die Kreisform des Gefäßes auf ein Vieleck abgewandelt wird. Aus dieser anschließenden Tabelle 1 ist das Verhältnis der notwendigen Stückzahlen an Form- und Normalsteinen für einen Ring beim jeweiligen Gefäßdurchmesser zu entnehmen.

Die zur Verwendung gelangenden Steinformate zeigt Abb. 3.

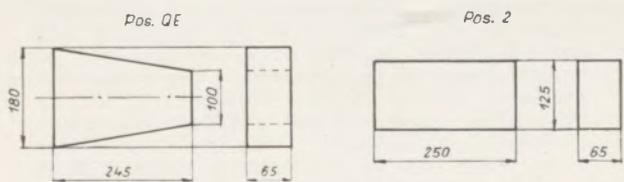


Abb. 3  
Elektroofenform- und Normalsteine

Da die Normalsteine billiger als Formsteine sind, ergibt sich für den Verbraucher eine Senkung des Steinpreises pro Zustellung und eine Verringerung der notwendigen Lagerbestände, die oft beträchtliche Kapitalien binden.

Tabelle 1: Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom Ofengefäß

| Innendurchmesser<br>in mm | Verhältnis<br>Formsteine : Normalsteine |              | $\alpha^{\circ}$ | Stückzahl pro Ring |              |
|---------------------------|---|--------------|------------------|--------------------|--------------|
|                           | Formsteine                              | Normalsteine |                  | Formsteine         | Normalsteine |
| 1200                      |   |              |                  |                    | 14           |
| 1300                      | 1                                       | 1            | 18 <sup>0</sup>  | 20                 | 17           |
| 1400                      |   |              |                  |                    | 20           |
| 1500                      |   |              |                  |                    | 22           |
| 1600                      | 2                                       | 3            | 36 <sup>0</sup>  | 20                 | 24           |
| 1700                      |   |              |                  |                    | 27           |
| 1800                      |   |              |                  |                    | 30           |
| 1900                      |   |              |                  |                    | 32           |
| 2000                      | 1                                       | 2            | 18 <sup>0</sup>  | 20                 | 34           |
| 2100                      |   |              |                  |                    | 37           |
| 2200                      |   |              |                  |                    | 40           |
| 2300                      |   |              |                  |                    | 42           |
| 2400                      | 2                                       | 5            | 36 <sup>0</sup>  | 20                 | 44           |
| 2500                      |   |              |                  |                    | 47           |
| 2600                      |   |              |                  |                    | 50           |
| 2700                      |   |              |                  |                    | 52           |
| 2800                      | 1                                       | 3            | 18 <sup>0</sup>  | 20                 | 54           |
| 2900                      |   |              |                  |                    | 57           |
| 3000                      |   |              |                  |                    | 60           |
| 3100                      |   |              |                  |                    | 62           |
| 3200                      | 2                                       | 7            | 36 <sup>0</sup>  | 20                 | 64           |
| 3300                      |   |              |                  |                    | 67           |
| 3400                      |   |              |                  |                    | 70           |
| 3500                      |   |              |                  |                    | 72           |
| 3600                      | 1                                       | 4            | 18 <sup>0</sup>  | 20                 | 74           |
| 3700                      |   |              |                  |                    | 77           |
| 3750                      |   |              |                  |                    | 78           |
| 3800                      |   |              |                  |                    | 80           |
| 3900                      | 2                                       | 9            | 36 <sup>0</sup>  | 20                 | 82           |
| 4000                      |   |              |                  |                    | 85           |
| 4100                      |   |              |                  |                    | 87           |
| 4200                      |   |              |                  |                    | 90           |
| 4300                      | 1                                       | 5            | 18 <sup>0</sup>  | 20                 | 92           |
| 4400                      |   |              |                  |                    | 95           |
| 4500                      |   |              |                  |                    | 97           |

## AUS DER LITERATUR

### Erzmikroskopisches Praktikum

Von Prof. Dr. H. Schneiderhöhn, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1952

(274 S., 112 Abb., z. T. auf Kunstdrucktafeln, Anhang mit 24 Bestimmungstabellen,  
260 ausgewählte Literaturangaben, Preis DM 40.60).

Mit diesem Buche erscheint eine stark geänderte Neuauflage des Lehrbuches der Erzmikroskopie I, 1934 von H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr. Das Buch ist für den Hochschulunterricht und zum Selbststudium bestimmt.

Einleitend werden kurze geschichtliche Daten über die Erzmikroskopie gebracht. Sodann werden erzmikroskopische Apparaturen behandelt, und zwar nur solche, wie sie E. Leitz, Wetzlar, herstellt. Es ist ja allgemein bekannt, daß diese Firma durch die grundlegenden Arbeiten M. Berek's über die Theorie der Auflichtmikroskopie in die Lage versetzt wurde, exakt arbeitende Auflichtmikroskope mit den entsprechenden Zubehörteilen herzustellen. Es werden die zweckmäßigsten Mikroskoparten beschrieben, einschließlich der anzuwendenden Objektive, Okulare, Lichtquellen, Zusatzapparate und dabei wird auch auf die Mikrographie eingegangen. Die Anfertigung der Erzanschliffe wird eingehend erörtert, da mit der Güte der Schliffe auch die Sicherheit der Mineraldiagnostik sowie die richtige Auslegung der Struktur- und Texturverhältnisse der Erzproben zusammenhängt. Das Kapitel der Schliffherstellung umfaßt Ausführungen über die Theorie des Schleif- und Poliervorganges, die notwendigen Maschinen und Hilfsmittel und die Präparation der Schliffproben, in Sonderheit gekörnter oder pulverförmiger Aufbereitungsprodukte. Es werden Maschinen und Hilfsmittel angeführt, die auch für minderbemittelte Institute und Laboratorien beschaffbar sind und die Herstellung von ebenfalls reliefreien Anschliffen gestatten.

Bei den optischen Untersuchungsmethoden wurden leider die theoretischen Teile gegenüber dem Lehrbuch der Erzmikroskopie von 1934 sehr gekürzt. Wohl wird hierbei auf die einschlägige Literatur, als auch auf die Arbeiten von Berek verwiesen, doch sind die Berek'schen Arbeiten nicht immer leicht zugänglich. Die optischen Beobachtungen und Messungen umfassen alle diagnostischen Merkmale der Minerale, so z. B. Farbe, Reflexionseindruck in Luft und Ölimmersion, Bireflexion, Reflexionsvermögen der opaken und durchsichtigen Minerale (auch in tabellarischer Zusammensetzung), Anisotropieeffekte und Erscheinungen im konvergenten Auflicht! Als Apparaturen werden eingehend das Leitz'sche Photometerokular beschrieben.

Es werden die verschiedenen Härtearten der Minerale behandelt und mittels ausführlicher Tabellen veranschaulicht. Besonders zu beachten sind die Ausführungen über die Eindruckhärten der Minerale, wie sie mit den verschiedenen handelsüblichen Mikrohärtprüfern ermittelt und andernorts vielleicht mit etwas zu großem Optimismus betrachtet werden.

Sehr kritisch werden die verschiedenen Ätzmethoden behandelt und aufgezeigt, daß bezüglich der opaken Erzminerale es nur eine gewisse Auswahl aus den verschiedenen Literaturangaben von wirklichen diagnostischem Wert gibt. Viel mehr eignen sich Ätzmittel zur Sichtbarmachung der Strukturverhältnisse, die sowohl in der Erzmikroskopie als auch in der Metallographie höchste Bedeutung haben. Es werden ausführliche Angaben über die Ätzmittel und Ätzreaktionen verschiedener Minerale gebracht und die Fehlermöglichkeiten aufgezeigt.

Auf die Wichtigkeit von Korngrößen und Mengemessungen in Anschliff wird eingegangen und dabei wieder die neuere Literatur angegeben. Derartige Messungen spielen nicht nur bei den normalen Erzanschliffen eine große Rolle, sondern auch besonders in der Untersuchung von Aufbereitungsprodukten. Auf die vorhandenen Geräte, in Sonderheit die Verwendung des Integrationstisches wird hingewiesen, der zu solchen Arbeiten mehr Eingang finden möge. Nur kurz gestreift wird die Meßmethode über die Lagebestimmung der Erzminerale, da man hierin wegen der großen Schwierigkeiten in der Verwertung der optischen Eigenschaften zur Lagebestimmung noch in den Anfängen steckt. Die Wichtigkeit solcher Messungen wäre aber nicht nur bei den Erzen, sondern, um nur ein Beispiel aus Industrierzeugnissen zu nennen, auch bei den Walzwerksprodukten sehr groß.

Sehr vorteilhaft sind die Zusammenfassungen über die Beobachtungen an einzelnen Mineralen betreffend die äußere Gestalt, innere Beschaffenheit, Verwachsung mehrerer Minerale und schließlich über die Gefügeverhältnisse der Erze. Der Verfasser bemüht sich darin, die Vielfalt der Erscheinungsformen in einer übersichtlichen Systematik darzustellen.

Der Text des Erzmikroskopischen Praktikums wird veranschaulicht durch eine große Anzahl sehr wohl gelungener Mikrophotos, die nur zum Teil noch aus dem Lehrbuch der Erzmikroskopie aus dem Jahre 1934 stammen.

Als Beilage weist das Erzmikroskopische Praktikum noch erzmikroskopische Bestimmungstabellen über die häufigsten Erzminerale (173) auf. Als Merkmale sind darin enthalten: Chemische Formeln, Kristallsysteme, Röntgendaten (übernommen aus P. Ramdohr „Erzminerale und ihre Verwachsungen“ 1951), Schleifhärte, Schleifspaltbarkeit, Reflexionsvermögen, Reflexions-Pleochroismus, Anisotropieeffekte, Innenreflexe, Zwillinge, Strukturätzung und Angaben über die Verwechslungsmöglichkeiten. Ausstattung, Druck und Papier des Buches sind hervorragend.

Dieses Erzmikroskopische Praktikum ist daher sehr vorteilhaft in Verwendung mit dem „Lehrbuch der Erzminerale und ihre Verwachsungen“ von P. Ramdohr 1951 zu gebrauchen; aber auch für den Aufbereiter, den Metallographen, Schlackenkundigen und Keramiker ist dieses Buch sehr zu empfehlen, da von letzteren noch viel zu wenig die von der Erzmikroskopie ausgearbeiteten Methoden angewendet werden. Es sei bloß gedacht an die Erfassung des Reflexionsvermögens, welches Werte liefert, die mit den Brechzahlen der durchsichtigen Minerale gleich große Bedeutung haben und in sehr vielen Fällen die einzige Bestimmungsmöglichkeit sind. Sehr interessieren wird den Metallographen auch die Ausführung über die Anisotropie, die verschiedenen Härtearten und Ätzverfahren. Bei der immer mehr anwachsenden Vielzahl an bekannten und unbekanntem Kristallphasen technischer Erzeugnisse wird es wohl unumgänglich sein, sich in zunehmendem Maße auch der exakten Methoden der Erzmikroskopie zu bedienen, wozu das Erzmikroskopische Praktikum die notwendige Einführung und Literaturübersicht gibt.

Felix Trojer, Radenthein.

---

Eigentümer und Herausgeber: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, Kärnten  
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Luis Hütter, Radenthein, Kärnten  
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt