

424, 4^o

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1/2

RADENTHEIN, IM JÄNNER/FEBER 1954

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Bestimmung der SO_4 -Ionen durch konduktometrische Titration, unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf Zement und Klinker <i>Von F. Matouschek, Roche, Schweiz</i> | 3 |
| Wärmewirtschaftliche Untersuchungen und Betriebserfahrungen beim Kupferraffinieren in basisch zugestellten 70-t-Flammöfen II. Teil <i>Von E. Jahndke, Lünen/Westfalen</i> | 19 |
| Kristallhärte — Gefügesteifigkeit — Dauerwechselhärte <i>Von W. Späth, Lustadt</i> | 26 |
| Zur Wärmewirtschaft des koksbeheizten Kalkschachtofens <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep</i> | 31 |
| Über den Betrieb und neuere Haltbarkeitsergebnisse basisch zugestellter Siemens-Martin-Öfen <i>Von L. Hütter, Radenthein</i> | 36 |
| Aus der Literatur: Österreichisches Montan-Handbuch 1953 | 58 |



12. MRZ. 1954

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 520 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.

Bestimmung der SO_4 -Ionen durch konduktometrische Titration, unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf Zement und Klinker*

Von F. Matouschek, Roche, Schweiz

(Einige Methoden zur Bestimmung des SO_4 -Ions. Theoretische Betrachtungen über Reaktionen I. Ordnung. Grundlagen der konduktometrischen Titration. Auswertung. Bestimmungsgrenzen. Versuche an Zement und Klinker. Resultate bei systematischer Abscheidung von SiO_2 , R_2O_3 , CaO . Sehr gute Brauchbarkeit der Methode, insbesondere bei Reihenversuchen.)

(Methods used for the determination of the SO_4 ions. Theoretical considerations regarding reactions of the first order. Bases for the conductometric titration. Utilisation. Limits of conductometric titration. Experiments on cement and clinker. Results obtained with the systematic elimination of SiO_2 , R_2O_3 and CaO . This method is used to good advantage, particularly for serial tests.)

(Quelques méthodes pour déterminer l'ion SO_4 . Mécanisme de réaction du 1^{er} ordre. Bases théoriques de la titration par conductométrie. Détermination du point d'équivalence. Limite de la méthode. Essais au ciment et au clinker. Résultats en éliminant systématiquement SiO_2 , R_2O_3 , CaO . Très bonne utilité de la méthode surtout pour des essais en série.)

Einleitung

Der Zweck der nachstehend beschriebenen Untersuchungen ist, mit neueren physikalisch-chemischen Methoden vertraut zu werden und sie auf ihre Anwendbarkeit in der Zementindustrie zu prüfen. Dabei ist nicht in erster Linie beabsichtigt, eine neue „Schnellmethode“ einzuführen, sondern die neue Bestimmungsmethode mit anderen zu vergleichen und die Vor- und Nachteile zu erörtern. Dem steht natürlich nicht entgegen, daß die Methode so ausgearbeitet werden kann, daß sie zeitsparend ist.

Man beschränkte sich vorläufig auf die Mitteilung der Bestimmung des SO_4 -Ions bzw. des SO_3 -Restes, welche Bezeichnung in der Zementindustrie allgemein gebräuchlich ist.

A. Überblick über bekanntgewordene Methoden zur Bestimmung des Sulfat-Ions

Die kurze Beschreibung der untenstehenden Bestimmungsmethoden erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie erscheint jedoch interessant um die Wege aufzuzeigen, die eingeschlagen wurden.

1. Gravimetrische Bestimmung als $BaSO_4$

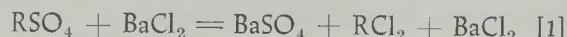
Es ist dies die klassische Methode, wie sie auch in die Bindemittelnormen übernommen wurde. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß die genaue Bestimmung des SO_4 -Ions nicht immer sehr leicht durchführbar ist. Am trefflichsten hat wohl F. P. TREADWELL (1) schon vor langer Zeit die Eigenart dieser Methode zusammengefaßt: „Theoretisch ist die Bestimmung der Schwefelsäure außerordentlich einfach (man fällt mit Bariumchlorid, filtriert und wägt das Bariumsulfat), praktisch aber oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden“.

Die Verhältnisse wurden in diesem Laboratorium bestätigt. Es wird eingehender bei der Titerstellung

der Bariumstandardlösung und der Diskussion der Resultate darauf eingegangen.

2. Titration mit Kalium(bi)chromat

Diese Methode, nach Ausfällung des Bariumsulfates das überschüssige Barium mit Kaliumchromat nach den Gleichungen



im Überschuß



zu titrieren, wurde seinerzeit (1935) in Zusammenarbeit mit W. ZIMMERMANN, Liesberg, geprüft. Vorversuche ergaben aber, daß der Äquivalenzpunkt nur sehr undeutlich erkannt werden konnte. Ein geeigneter Indikator wurde bis heute nicht gefunden.

3. Nephelometer-Methode durch Trübungsmessung.

Eine der ersten Mitteilungen über diese Methode rührt wohl von B. RUDY (2) her. Das Verfahren wurde mit der Zeit noch etwas verfeinert und L. BLONDIAU (3) beschreibt es 1947 erneut. Im Prinzip wird der Zement in HCl gelöst, filtriert, das Filtrat mit feinen $BaCl_2$ -Kristallen versetzt und die Lichtabsorption der in der Lösung entstehenden Trübung mittels Photozelle objektiv gemessen. An einer Eichkurve (Lichtabsorption-Prozente SO_3) kann der SO_3 -Gehalt direkt abgelesen werden. Die Autoren heben die gute Übereinstimmung dieser Methode mit der Gravimetrie hervor sowie die kurze Dauer der Bestimmung von etwa 15 Minuten, allerdings ohne das vorherige Abfiltrieren einzurechnen.

4. Die Benzidin-Methode

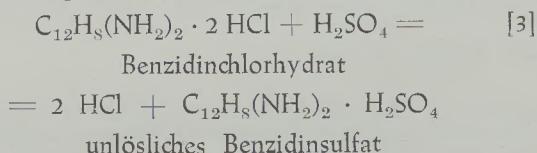
wird von K. NOGUCHI und K. TANEDA (4) als Schnellmethode beschrieben. Im Grunde geht sie auf die Mitteilung von W. MÜLLER (5) zurück.

Das Prinzip beruht auf der Tatsache, daß Benzidinchlorhydrat mit H_2SO_4 ein unlösliches Sulfat bildet und dabei eine äquivalente Menge HCl in Freiheit

* Vortrag, gehalten am 26^{me} Congrès international de Chimie industrielle, Paris, 25. juin 1953.

gesetzt wird. Benzidin wirkt als schwache Base, die mit starken Säuren Salze bildet, die in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wobei Benzidin gegen Phenolphthalein neutral reagiert.

Reaktionsgleichung:



Die gebildete Salzsäure wird mit NaOH und Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Resultate mit reinen Sulfaten sind genau, doch benötigt die Methode etwa zwei Stunden. Außerdem müssen schwere Metalle vorher entfernt werden, was die Brauchbarkeit für die Zementindustrie erschwert.

5. Titration mit Tetrahydroxychinon als Indikator

Die Methode wurde von der Firma SMITH (6) ausgearbeitet und von F. BECKER (7) eingehend auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Das Prinzip der Methode ist, das Kalziumsulfat durch Ammonkarbonat in Ammonsulfat umzusetzen und die erhaltene Lösung mit $BaCl_2$ unter Zusatz von Tetrahydroxychinon als Indikator zu titrieren. Die Resultate sind gut. Der Umschlagpunkt ist nur bei einem pH-Wert der Lösung von 5,5 — 6 gut sichtbar. Die Bestimmung dauert etwa 20 Minuten.

6. Titration mit Natriumrhodizonat als Indikator (8)

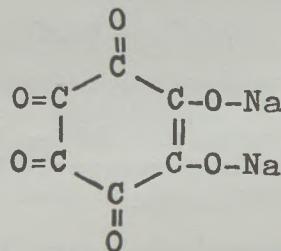


Abb. 1

Strukturformel des Natrium-Rhodizonats

Das Prinzip der Methode beruht darauf, die Sulfatlösung mit einer Bariumchloridlösung bekannter Normalität im Überschuß, unter Zusatz von Azeton und Einhaltung einer pH von 4 — 6, zu versetzen. Das überschüssige Barium wird mit eingestellter $(NH_4)_2 SO_4$ -Lösung bei Anwesenheit des Natriumrhodizonates als Indikator zurücktitriert. Der Farbumschlag erfolgt von rot nach orange. Gute Resultate mit reinen Sulfaten. Bestimmungsdauer etwa 60 Minuten. Freie Oxydationsmittel (H_2O_2 , Br, HNO_3) wirken störend. Da auch Eisen vor der Titration entfernt werden muß, wird die Methode zeitraubend und dürfte sich nicht sehr gut für die Zementindustrie eignen.

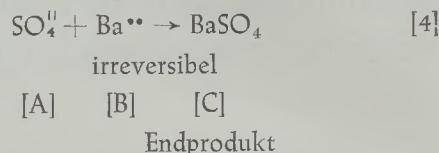
B. Theoretische Betrachtungen zu Reaktionen

1. Ordnung

Um eine Vorstellung vom Reaktionsmechanismus beim Abscheiden des Bariumsulfates zu haben, folgen einige theoretische Erörterungen.

1. Ableitung der allgemeinen Formel

Beim Fällen eines wasserlöslichen Sulfates mit Bariumsalz findet folgende Umsetzung statt:



Dabei bedeutet [] die Konzentration des Stoffes und [A] (t) die Konzentration des Stoffes A zur Zeit t. Eine solche irreversible Reaktion, wo nur zwei Stoffe miteinander reagieren, nennt man Reaktion 1. Ordnung.

Der Verbrauch des Körpers A, das heißt, seine Konzentrationsabnahme richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Atome und es wird

$$\frac{d[A](t)}{dt} = -a[A](t) \quad [5]$$

Konzentrations-
abnahme pro
Zeitintervall

vorhandene Anzahl
Atome A;
a Geschwindigkeits-
konstante

Daraus ergibt sich

$$\frac{d[A](t)}{[A](t)} = -a dt \quad [6]$$

$$\int \frac{d[A](t)}{[A](t)} = -a \int dt \quad [7]$$

$$\ln [A](t) = -at + K_1 \quad [8]$$

$$[A](t) = K_2 \cdot e^{-at} \quad [9]$$

$$\text{für } t = 0 \text{ wird } [A](0) = K_2 \cdot e^0 = K_2 \text{ und} \quad [10]$$

$$[A](t) = [A](0) \cdot e^{-at} \quad [11]$$

Für das Endprodukt, dessen Bildung uns hier besonders interessiert, ergibt sich die Gleichung:

$$[C] = [A](0) - [A](t) \quad [12]$$

$$= [A](0) - [A](0) \cdot e^{-at} \quad [13]$$

$$\text{oder } [C] = [A](0) \cdot (1 - e^{-at}) \quad [14]$$

Die Bildung des Bariumsulfates verläuft somit theoretisch nach einer Exponentialfunktion.

2. Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten

Wegen der Feinheit des $BaSO_4$ -Niederschlages konnte die Filtration erst etwa 30 Minuten nach Zugabe des Bariumchlorides vorgenommen werden. Die Versuche wurden bei sehr geringen Anteilen bis zu $t = 8000$ Minuten durchgeführt um den Verlauf genauer zu verfolgen. Von praktischem Interesse erwiesen sich die Zeiten bis etwa zu 500 Minuten.

Die Exponentialfunktionen wurden je nach dem Versuch für $a = 0,1$, $a = 0,02$, $a = 0,0015$ und $a = 0,0010$ für die verschiedenen Konzentrationen berechnet.

Die Kurven der Abb. 2 zeigen deutlich, daß die chemische Umsetzung nicht streng nach einer Reaktion 1. Ordnung, sondern gegenüber den theoretisch zu erwartenden Werten merklich langsamer verläuft. Nur bei sehr geringen Konzentrationen und geeigneter Wahl von a kann die Theorie mit dem Experiment einigermaßen zur Übereinstimmung gebracht werden.

Der Grund der längeren Reaktionszeit kann in der Anwesenheit der Fremdionen liegen. Jedenfalls

Konzentration der Ionen unabhängig von der angelegten Spannung und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen muß proportional der angelegten Feldstärke (Volt/cm) sein.

Die konstante elektrische Kraft beschleunigt die Ionen so lange, bis die Reibungskräfte mit der Geschwindigkeit im Gleichgewicht sind und die Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit wandern. Da die Reibungskräfte stark von der Temperatur abhängig sind, ist letztere möglichst konstant zu halten.

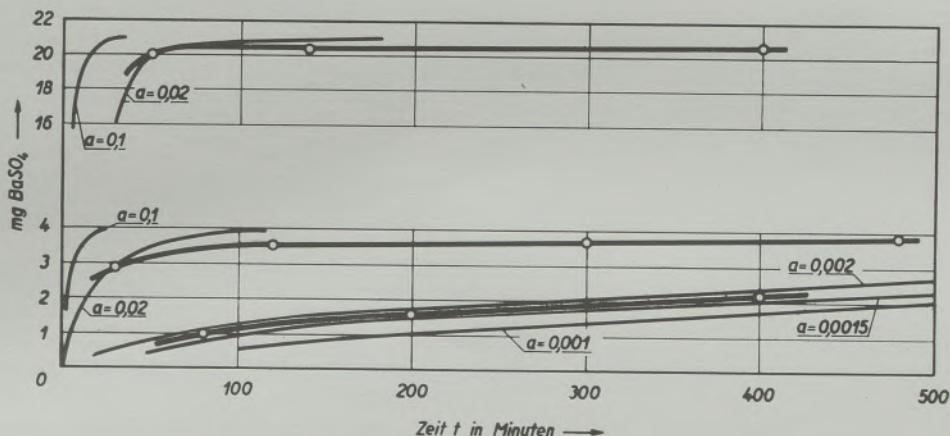


Abb. 2

Theoretische und experimentelle Werte der Reaktion
 $[C] = [A] (o) (1-10^{-at})$

ist durch diese Versuche der Hinweis gegeben, daß der $BaSO_4$ -Niederschlag vor der Filtration mit Vorteil genügend lange stehen gelassen wird.

C. Methode zur konduktometrischen Titration (KT)

1. Theoretische Grundlagen

Zunächst sollen einige theoretischen Grundlagen erörtert werden. Es ist klar, daß nur das Wesentlichste erwähnt werden kann. Für die Einzelheiten sei auf die Spezialliteratur verwiesen (9), (10), (11) und (12).

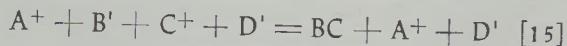
Werden in eine Elektrolytlösung zwei Elektroden getaucht und an diese eine elektrische Gleichspannung gelegt, so fließt ein Strom. Die Ladungsträger sind die in der Lösung vorhandenen Ionen. Je nach der Größe der angelegten Spannung wird der Stromfluß in kürzester Zeit Null oder nimmt einen konstanten Wert an. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes verlieren die an die Elektroden gelangenden Ionen ihre Ladung unter Bildung neutraler Atome. Zwischen den Atomen und der Elektrolytlösung tritt eine elektromotorische Kraft (EMK) auf, die der angelegten Spannung entgegengesetzt ist. Die EMK bezeichnet man als galvanische Polarisation. Ein Strom fließt nur dann weiter, wenn die angelegte Spannung die Polarisationsspannung zu überwinden vermag. Bei jeder Elektrolyse ist noch weitere Energie zur Überwindung des Ohm'schen Widerstandes aufzuwenden. Damit das Ohm'sche Gesetz auch für Elektrolyte Gültigkeit hat, muß die

Es kann gezeigt werden, daß die Messung des Stromes bei angelegter Gleichspannung zu Fehlmessungen führt. KOHLRAUSCH verwandte als erster (1869) Wechselstrom zur Messung von Elektrolytwiderständen, wobei richtigere Werte erhalten wurden. Auf die Ableitung der Formel der Komplexität des Widerstandes der Leitfähigkeitsmeßzelle sowie die Eigenschaften der Helmholtz'schen Doppelschicht an den Elektroden soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Anzahl der Ionen, ihre Wertigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit bestimmen die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten. Unter gegebenen Bedingungen sind die Wertigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit feste Größen. Die spezifische Leitfähigkeit ist somit abhängig von der Ionenkonzentration. Diesen Zusammenhang benützt die Konduktometrie zur Ermittlung des Elektrolytgehaltes einer Lösung.

Die konduktometrische Maßanalyse verfolgt den Leitwertverlauf während der Titration. Der Endpunkt wird an diesem Verlauf erkannt.

Ist B' das zu bestimmende Ion, C^+ und D' sind die Ionen des Reagens, BC ist unlöslich oder schwach dissoziiert, so kommt:



Am Anfang bestimmen die Ionen B' und A^+ den Leitwert. Durch Reagenszugabe verschwindet B' in äquivalenter Menge. An seiner Stelle beteiligt sich D' an der Elektrizitätsleitung. Damit eine Leitwert-

änderung eintritt müssen B' und D' verschiedene Ionenbeweglichkeiten aufweisen. Wenn alle Ionen B' chemisch umgesetzt sind, nimmt bei weiterer Reagenszugabe das freie Ion D' am Elektrizitäts-transport teil: der Leitwert ändert sich am Äquivalenzpunkt der Titration. In ein Netz mit den Koordinaten des Leitwertes und des Reagensvolumens eingetragen, ergibt der Schnittpunkt der beiden Linien den Äquivalenzpunkt.

2. Vorversuche

Die Vorversuche gehen auf die Arbeiten von J. SONDEREGGER (13) zurück, welche freundlicherweise auf Veranlassung des Verfassers durchgeführt wurden.

An Instrumenten stand ein Röhrenvoltmeter, Wheatston'sche Brücke, Schleifkontakt und Telephon

geführten Versuche ergaben viel zu tiefe Werte und die Resultate waren zudem unsicher.

Die Vorversuche zeigten somit, daß sich wässrige Zementaufschlämmungen nicht verwenden ließen. Die Filtration war daher nicht zu umgehen. Auch schien zu dieser Zeit die apparative Frage noch nicht vollständig gelöst.

Die konduktometrische Titration konnte erst wieder in Angriff genommen werden, nachdem die letztere Frage (1949) durch Schaffung des Konduktoskopes der Metrohm AG., Herisau, gelöst war. Die Abb. 3 zeigt die Gesamtapparatur mit der Meßzelle.

Weitere Vorversuche, die 1951 durchgeführt wurden, zeigten, daß die konduktometrische Bestimmung des SO_4 -Ions im Bereiche des Möglichen lag. Unsicher blieb die Anwendung beim Zement mit vielen Fremdionen Al, Fe, Ca, Mg und SiO_2 . Durch die vorliegende Arbeit soll diese Frage geklärt werden.



Abb. 3

Konduktoskop der Metrohm-A.G., Herisau

für die Nullpunktbestimmung zur Verfügung. Zunächst wurden Versuche mit dem Potentiometer, einer Chromelektrode und Titration mit Chromionen unternommen (nach dem Schema der Gleichung [2]). Um die Filtration zu vermeiden, führte man die Titration in wässriger Zementaufschlämmung durch. Man erhielt aber immer einen zu hohen Wert. Der Grund konnte nicht ermittelt werden. Anschließend kam die Konduktometrie zur Anwendung. Es zeigte sich bald, daß die Fremdionen störend wirkten. Diese Beobachtung wird später eingehend behandelt. Die auf dieser Basis durch-

2a) Beschreibung des Konduktoskops (Abb. 4)

Das Konduktoskop ist ein direkt anzeigendes Leitwertmeßgerät mit großem Empfindlichkeitsumfang und besonders gut für konduktometrische Titrationen geeignet.

Die Betriebsspannungen für das ganze Gerät werden dem Netz entnommen und dem Transformator T zugeführt. Voraussetzung für die lineare Anzeige der Leitfähigkeit ist die konstante Klemmenspannung des Transformators. Das Konstanthalten geschieht durch eine elektronische Rückwärtsregelung, die praktisch trägheitslos arbeitet.

Die Meßspannung von 2 Volt wird dem Transformator entnommen und der Meßzelle M zugeführt. Derselbe Strom durchfließt auch den stufenlos regulierbaren Widerstand R_1 . Das an R_1 entstehende Spannungsgefälle wird mit einem mehrstufigen Röhrenvoltmeter RV gemessen. Dieses ist durch Gegenkopplung linearisiert und damit gegen Schwankungen der Speisespannungen stabilisiert.

Da der bei einer an die Meßzelle angelegten Spannung von 2 Volt fließende Strom meistens Werte annimmt, die an R_1 eine bedeutend höhere Spannung als die Eigenspannung (5 mV) erzeugen würde, wird der zweiten Wicklungshälfte des Transformators eine Kompensationsspannung entnommen, deren Größe mittels des Potentiometers R_2 geregelt werden kann. Sie ist in Gegenphase an den Meßstromkreis geschaltet und kann das an R_1 auftretende Spannungsgefälle teilweise oder ganz kompensieren. Zur vollständigen Ausnützung der Skala ist das Gerät außerdem mit einer kapazitiven Kompensation für die Polarisationskapazität der Meßstelle ausgerüstet.

3. Allgemeine Bemerkungen zu den physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden sind bis jetzt in den Werkslaboratorien der Zementindustrie wenig verbreitet. Der heute gebräuchliche Analysengang ist gegen die optischen, elektrischen und spektrographischen Methoden eher

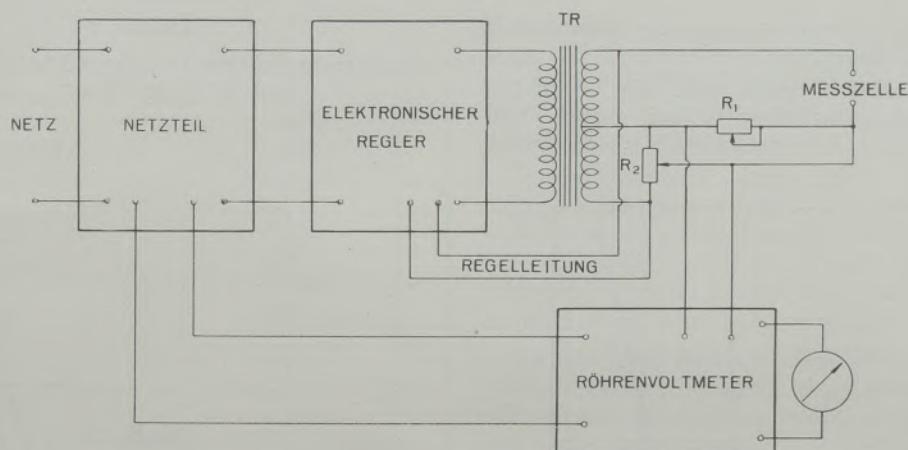


Abb. 4

Schema des Konduktoskop

„grob“ zu nennen. Allgemein kann man wohl sagen, daß die physikalisch-chemischen Methoden zufolge ihrer größeren Empfindlichkeit und oft auch Schnelligkeit mit Vorteil dort angewendet werden, wo der gebräuchliche Analysengang zu ungenau und zu zeitraubend wird.

4. Orientierende Versuche über den Leitwertverlauf

4a) Neutralisation von Säure und Lauge

Die Neutralisation von Säure und Lauge bietet keine Schwierigkeiten. Es ist jedoch stets darauf zu achten, daß die Widerstandskapazität der Titrierzelle den zu titrierenden Lösungen angepaßt ist. In gewissen Grenzen kann dies auch durch Verdünnen der letzteren erreicht werden.

Die Resultate einer Titration von 0,05 n NaOH mit 0,1 n HCl wird in Abb. 5 graphisch ausgewertet (Versuch Nr. 36).

4b) Fällungsanalysen. Titration von Silbernitrat mit Salzsäure

Entgegen den Angaben in der Literatur (10), die diese Reaktion als ungeeignet für die KT darstellt, konnte dieselbe in unserem Laboratorium ohne jede Schwierigkeit durchgeführt werden. Aber auch hier zeigte es sich, daß die konduktometrische Maßanalyse mit stark verdünnten Lösungen am besten gelingt. Versuch Nr. 39 (Abb. 6) zeigt den Verlauf der KT bei Vorlage von 0,02 normaler $AgNO_3$ -Lösung und Titration mit 0,1 normaler HCl.

4c) Auswertung der Resultate

Die Auswertung der Resultate, d. h. die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt meist graphisch. Man ermittelt den Schnittpunkt der Reaktionslinie (a, b) und der Reagenslinie (b, c in Abb. 6). Diese Methode ist besonders einfach und zuverlässig, wenn es sich um Geraden handelt. Sie kommt auch bei späteren Versuchen zur Anwendung. Die Bestimmung des Titrationsendpunktes kann, wenn Gerade vorliegen, auch rechnerisch erfolgen. Um ihre Lage zu finden, bedient man sich mit Vorteil des Ausgleiches

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wofür unter anderen J. MIKA (14) eine Anleitung gibt. Die Abb. 5 und 6 zeigen, daß die Werte um den Äquivalenzpunkt nicht immer sehr sicher sind und

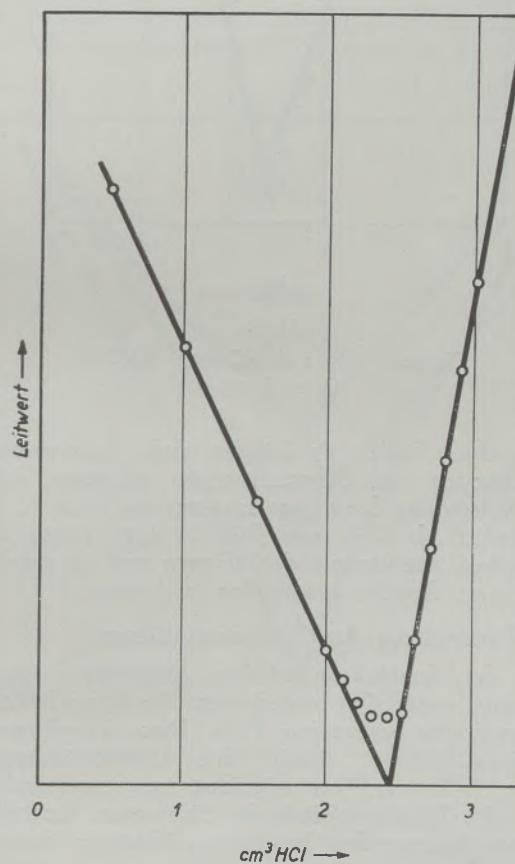


Abb. 5

Titration 0,05 n NaOH, 0,1 n HCl

deshalb nicht zur Bestimmung des Schnittpunktes verwendet werden können. Die Gründe für diese Erscheinung können in der langsamen Gleichgewichtseinstellung im Äquivalenzpunkt, sowie bei der

Titration von Säure und Lauge in der Dissoziation der Endprodukte liegen.

Bei Fällungsanalysen spielt auch die Löslichkeit des Niederschlages, insbesondere bei großen Verdünnungen, oder die Anwesenheit von vielen Fremd-

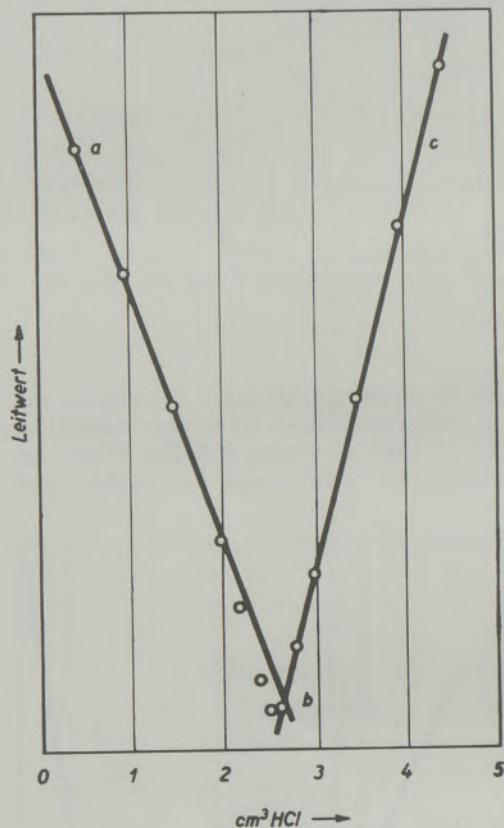


Abb. 6

Titration 0,02 n $AgNO_3$, 0,1 n HCl
(Versuch 39)

ionen eine Rolle. Es können auch Adsorptionserscheinungen und Übersättigungen auftreten, oder der Niederschlag kann nur langsam ausfallen (z. B. im Klinker). JANDER und PFUNDT (10) geben der graphischen Auswertung den Vorzug und ich glaube, mich dieser Ansicht anschließen zu können.

5. Titerstellung der Bariumazetatlösung

Bei der konduktometrischen Maßanalyse spielt, wie schon unter C 1 angedeutet, die Beweglichkeit der Ionen eine bedeutende Rolle. Diese Ionenbeweglichkeiten müssen, damit eine Leitwertänderung eintritt, in ihrem Wert möglichst weit auseinanderliegen. In Tabelle 1 sind die für unsere Reaktion in Frage kommenden Ionenbeweglichkeiten zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man zur Titration des Sulfates nicht das Chlorid, sondern das Azetat verwenden sollte.

5a) Gravimetrische Methode

Zunächst wurde versucht, den Titer der Bariumazetatlösung mit $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ zu stellen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung und 25° C in Ohm^{-1}, cm^2

| Ion | Beweglichkeit |
|-------------------------|---------------|
| Cl^- | 76,34 |
| NO_3^- | 71,44 |
| HCO_3^- | 44,48 |
| CH_3COO^- | 40,9 |
| $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ | 79,8 |

Tabelle 2

Titerstellung der 0,1 n Bariumazetatlösung, gravimetrische Methode

| g $BaSO_4$ |
|------------|
| 0,2519 |
| 0,2515 |
| 0,2513 |

Obschon der Mittelwert wegen der gleichen Fällungsbedingungen nur einen mittleren Fehler von $\pm 0,1\%$ aufweist, ist das Resultat gegen den Sollwert von 0,233 g $BaSO_4$ doch um etwa 8% zu hoch. Auch in schwach saurer Lösung wurden immer noch um 3,6% zu hohe Werte erhalten. Die schon von TREADWELL beschriebene Erscheinung, daß der $BaSO_4$ -Niederschlag Salze occludieren kann, erklären diesen Befund.

Erst wenn die Fällung in schwach saurer, kochender Lösung vorgenommen wurde, erhielt man noch annehmbare Ergebnisse. Es mußte zudem darauf geachtet werden, daß das Sulfat als Fällungsreagens nur in geringem Überschuß vorhanden war. Den Niederschlag ließ man jeweils etwa 12 Stunden absitzen. In nachstehender Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3

Titerstellung der 0,1 n Bariumazetatlösung, gravimetrische Methode

| Versuch Nr. | % SO_3/cm^3 corr. | Fällungsbedingungen |
|-------------|---------------------|---|
| 1 | 0,3747 | In ca. 100 cm^3 Lösung 5 cm^3 HCl konz., sieden, Zusatz von 0,165 g $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ siedend dazu |
| 2 | 0,3827 | do |
| 3 | 0,4097 | Neutralisiert, dann mit 10 Tropfen HCl angesäuert |
| 4 | 0,4047 | Mit 5 Tropfen HCl angesäuert |
| 5 | 0,3976 | Mit 10 Tropfen angesäuert |
| 6 | 0,4107 | Mit 10 Tropfen HCl angesäuert, aber mit 0,175%, d. h. ziemlichem Natriumsulfatüberschuß gefällt |

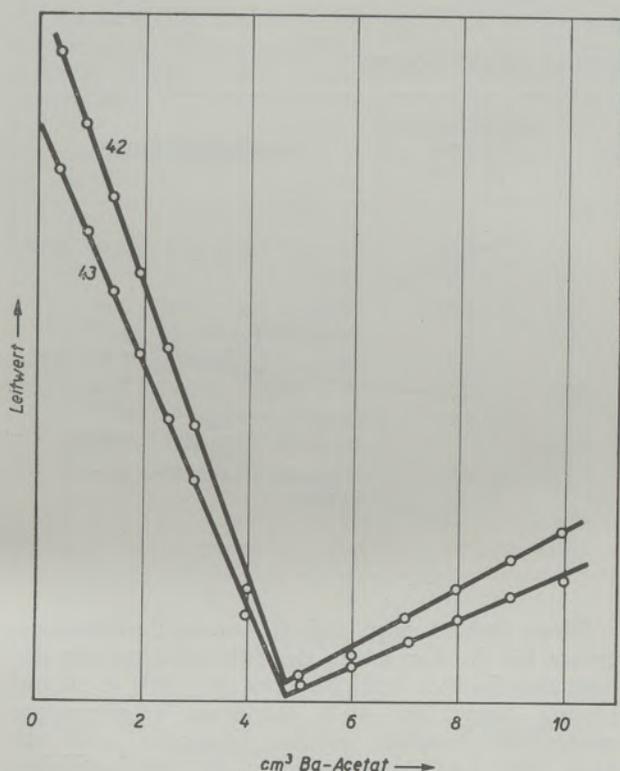


Abb. 7

Titerstellung der 0,1 n Bariumazetatlösung ohne Neutralisation (Versuche 42, 43)

Die Fehlerrechnung ergibt für die Nummern 1 bis 6 $\pm 1,5\%$, für 3 bis 6, bei denen die störenden Einflüsse ausgeschaltet wurden $\pm 0,7\%$ Reproduzierbarkeit.

5b) Titerstellung durch KT

Es standen zwei Möglichkeiten offen: direkte Titration vorgelegter Schwefelsäure bekannter Normalität oder Umsetzung nach Neutralisation, d. h. Bestimmung eines Sulfates. Beide Varianten wurden ausprobiert.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit Vorteil 0,05 n Schwefelsäure verwendet wurde. Nach Angabe des Lieferanten (15) weist die Normalität dieser Säure einen mittleren Fehler von $\pm 0,2\%$ auf. 10 cm^3 Schwefelsäure wurden in das Titergefäß gegeben und der Äquivalenzpunkt durch portionenweise Zugabe von 0,1 n Bariumazetatlösung, unter Beobachtung der Veränderung des Leitwertes, bestimmt. Abb. 7 zeigt solche KT (Versuche Nr. 42 und 43). Die Bestimmungsgenauigkeit betrug $\pm 0,2\%$ absolut.

Die weitere Variation bestand darin, daß die 10 cm^3 der vorgelegten Säure zunächst mit NH_4OH neutralisiert, die Lösung wieder mit 10 Tropfen Eisessig angesäuert und anschließend konduktometrisch titriert wurde. Man wählte zur Neutralisation NH_4OH , da die späteren Versuche an Zement ebenfalls mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durchgeführt wurden. Die

Bestimmungsgenauigkeit betrug $\pm 0,1\%$. Abb. 8 zeigt die Leitwertänderungen der Versuche 44 bis 46 bei verschiedener Empfindlichkeit des Instrumentes. Die Resultate dieser Titerstellung sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Zusammenfassend kann über die Titerstellung folgendes gesagt werden: Die Versuche zeigen, daß auch in mäßig saurer Lösung weniger SO_3 gefunden wird (Versuche 1 und 2). In schwach saurer Lösung (Versuche 3 bis 6) ist die Reproduzierbarkeit besser. Es wird auch mehr SO_3 gefunden.

Bei der konduktometrischen Methode ist die Reproduzierbarkeit, obschon die Leitwertsveränderung nicht immer eine lineare Funktion und demnach die graphische Auswertung etwas schwieriger ist, doch eine sehr gute, insbesondere bei der Titration des Sulfates.

6. Bestimmungsgrenzen

Nachdem die Titerstellungen durch KT so gute Resultate zeigten, wurde versucht, die Bestimmungsgrenzen dieser Methode zu ermitteln. Dies geschah durch fortgesetztes Verdünnen der Standardlösungen um je eine Zehnerpotenz. Abb. 9 (Versuche 80 bis 83, Angaben in 30 cm^3 Lösung) zeigt die Resultate bei Vorlage von etwa 0,005 normaler H_2SO_4 und

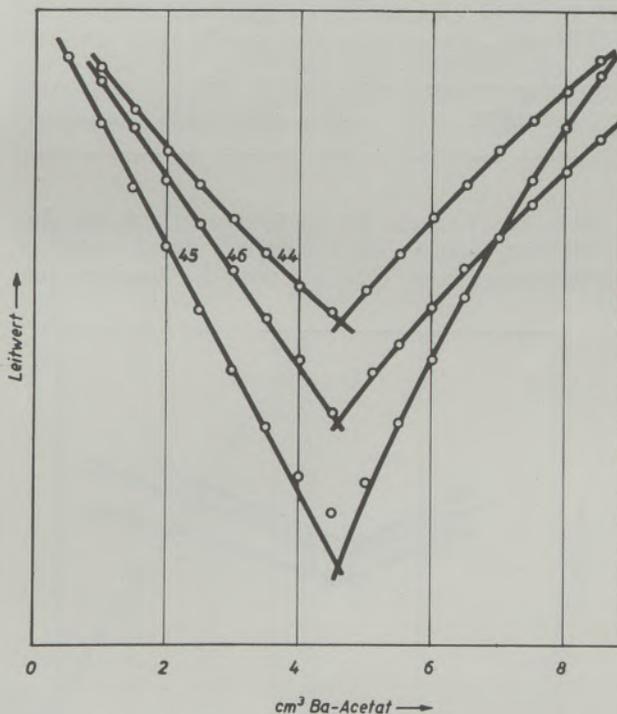


Abb. 8

Titerstellung der 0,1 n Bariumazetatlösung nach Neutralisation mit NH_4OH (Versuche 44–46)

Titration mit etwa 0,02 normaler Bariumazetatlösung. Tabelle 5 enthält die ermittelten Äquivalenzpunkte.

Tabelle 4
Titerstellungen der Bariumazetat Standardlösung

| Versuch Nr. | Faktor | Bestimmungsart | % SO_3/cm^3 | Reproduzierbarkeit % abs. | Versuchsbedingungen |
|-------------|--------|-------------------------|---------------|---------------------------|--|
| 1, 2 | O | gravimetrisch | 0,379 | $\pm 1,0$ | 200 cm^3 Lösung + 5 cm^3 HCl konz. |
| 1—6 | A | gravimetrisch | 0,397 | $\pm 1,5$ | Alle Versuche stark und schwach sauer |
| 3—6 | B | gravimetrisch | 0,406 | $\pm 0,7$ | 200 cm^3 Lösung + 10 Tropfen HCl konz. |
| 41—43 | C | Konduktometr. Titration | 0,418 | $\pm 0,2$ | Ohne vorherige Neutralisation der Lösung |
| 44—46 | D | Konduktometr. Titration | 0,431 | $\pm 0,1$ | Nach Neutralisation der Lösung |

Tabelle 5
Titration von $0,005\ n\ H_2SO_4$ mit $0,02$ Bariumazetat

| Versuch Nr. | cm^3 Reagenslösung |
|-------------|---------------------------|
| 80 | 3,05 |
| 82 | 3,05 |
| 83 | 3,00 |
| Mittel | $3,03 \pm 0,55\%$ absolut |

Abb. 10 (Versuche 86 bis 88) ergibt sich aus den Titrationen von $5 \cdot 10^{-4}\ n\ H_2SO_4$ mit $2 \cdot 10^{-3}\ n$ Bariumazetatlösung. Tabelle 6 zeigt die Resultate auf.

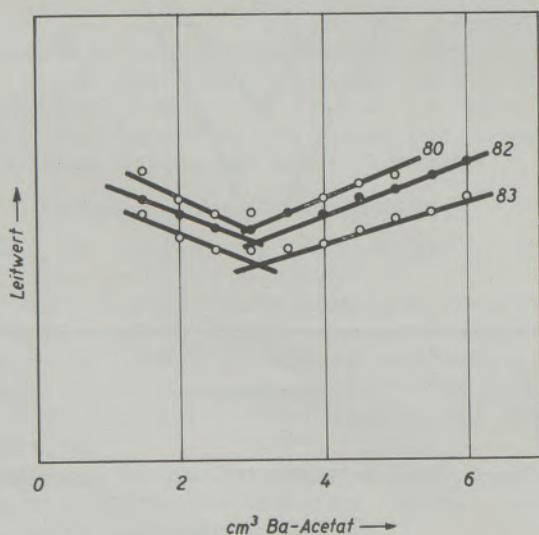


Abb. 9
Bestimmungsgrenzen der KT
Titration von $5 \cdot 10^{-3}\ n\ H_2SO_4$; $2 \cdot 10^{-2}\ n$ Bariumazetat
(Versuche 80—83)

Dieser Befund zeigt, daß die untere Bestimmungsgrenze für die Ermittlung des Sulfatgehaltes mit den normalen Geräten wohl bei etwa $20\ \gamma\ SO_3$ in $30\ cm^3$ Lösung liegt. Bei noch stärkeren Verdünnungen werden die Resultate unsicher. Einerseits macht sich dann das Löslichkeitsprodukt des $BaSO_4$ -Niederschlags bemerkbar, andererseits ist es vielleicht doch möglich, daß die Genauigkeit und die Bestimmungsgrenze mit Spezialgeräten noch etwas weiter getrieben werden könnte.

Tabelle 6
Titration von $5 \cdot 10^{-4}\ n\ H_2SO_4$ mit $2 \cdot 10^{-3}\ n$ Bariumazetatlösung

| Versuch Nr. | cm^3 Reagenslösung |
|-------------|--------------------------|
| 86 | 2,35 |
| 87 | 2,15 |
| 88 | 2,32 |
| Mittel | $2,27 \pm 2,8\%$ absolut |

7. Versuche mit reinem Sulfat

Die Versuche wurden zur Orientierung über den Verlauf des Leitwertes mit $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Resultate war sehr gut. Allgemein wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit meistens auch keine lineare Funktion der zugesetzten Reagensflüssigkeit ist. Dies traf insbesondere für die Reaktionslinie zu.

8. Versuche mit Zement

Aus der Literatur geht hervor, daß die KT hauptsächlich in Lösungen vorgenommen wurde, die neben dem zu bestimmenden Anteil möglichst wenig Fremdionen enthielten. War dies nicht der Fall, so versuchte man die fraglichen Bestandteile zunächst

abzutrennen. Für die Versuche zur SO_3 -Bestimmung im Zement, dem eigentlichen Zweck der Untersuchung, kamen daher verschiedene Varianten zur Anwendung.

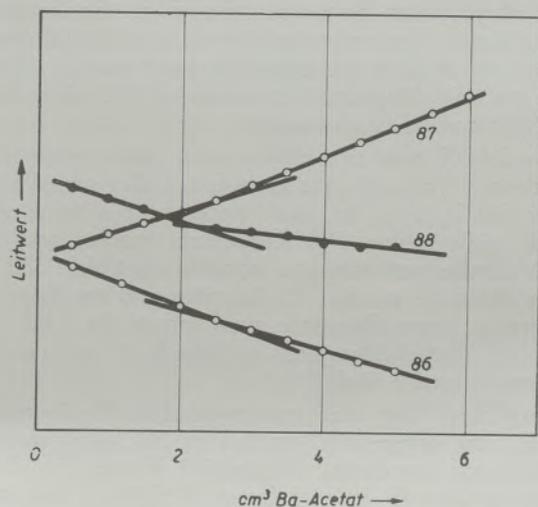


Abb. 10
Titration von $5 \cdot 10^{-4}$ n H_2SO_4 , $2 \cdot 10^{-3}$ n Bariumazetat
Bestimmungsgrenzen der KT
(Versuche 86–88)

sa) Lösungsmittel HCl unfiltriert

Um zeitraubende Filtrationen zu umgehen, wurde der Zement in etwa 15 cm^3 Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 5 cm^3 konzentrierter HCl aufgekocht. Nach dem Abkühlen füllte man die Lösung

in die Meßzelle um. Die Titration verlief aber negativ, in dem Sinne, daß die große Beweglichkeit der H^+ -Ionen der Salzsäure die Leitwertänderung vollkommen überdeckte. Zudem wirkten noch die vorhandenen SiO_2 -Flocken störend.

sb) Lösungsmittel HCl, filtriert, KT nach Neutralisation mit NH_4OH

Der Versuch wurde wie unter C 8a angesetzt, die Kieselsäure abfiltriert und die überschüssige HCl mit Ammoniak nach Zusatz von Bromthymolblau neutralisiert. Dabei fielen aber die Sesquioxide schon zum Teil in Flocken aus. Einige Tropfen sehr verdünnter HCl brachten den Niederschlag wieder zum verschwinden. Aber auch unter diesen Bedingungen gelang die KT nicht: die Leitfähigkeit sank weiter nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes statt anzusteigen. Ein flockiger Niederschlag fiel aus, der sich auch nach Zusatz von 5 cm^3 Eisessig nicht mehr löste.

sc) Lösungsmittel Essigsäure, anschließend Filtration

Da man mit Azetat titrierte, wurde noch versucht, die SO_4 -Ionen mit Essigsäure auszulaugen. Frühere Vorversuche hatten diese Variante als unter Umständen brauchbar aufgezeigt. 1 g Zement wurde mit 5 cm^3 Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 5 cm^3 Eisessig erwärmt. Der größte Teil der SiO_2 schied sich dabei als Gallerte ab, die leicht zu filtrieren, aber schwer auszuwaschen war. Das Filtrat war braun aber klar. Bei der nachfolgenden KT nahm auch hier die Leitfähigkeit nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes weiter ab. In der Lösung traten wiederum Flocken auf. Auch nach erneutem

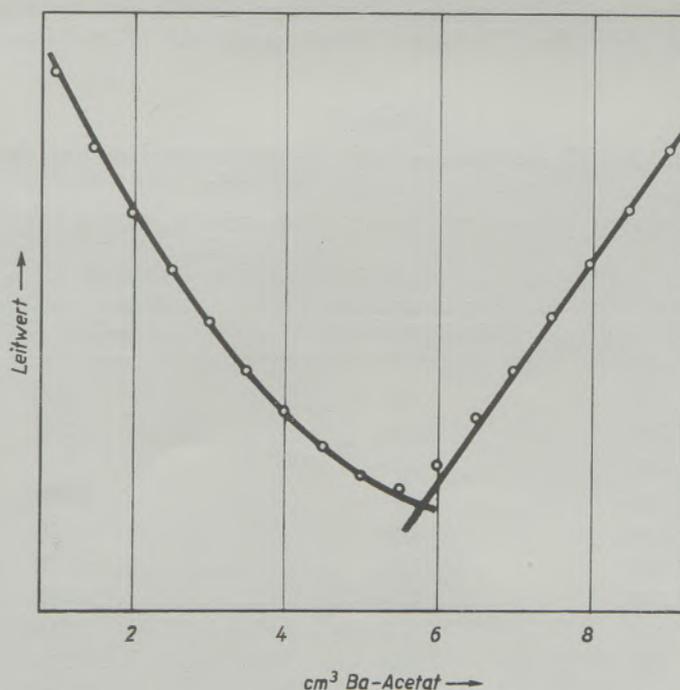


Abb. 11
KT Zement Nr. 2, 2,47 % SO_3 (Versuch 48)

Abfiltrieren dieses (geringen) Niederschlages konnte kein Umschlagpunkt festgestellt werden. TREADWELL (16) beschreibt diese Erscheinung, daß das Fe^{+++} in essigsaurer Lösung einen kationischen Komplex bildet, aus dem sich in der Hitze basisches Salz abscheidet. Es ist wahrscheinlich, daß dieser lösliche Komplex die Titration stört.

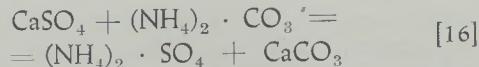
Um die Bildung der Kieselsäuregallerte zu verhindern, setzte man einen weiteren Versuch an: 1 g Zement wurde mit 10 cm³ Wasser versetzt, 10 cm³ Eisessig zugegeben und nur sehr wenig erwärmt. Bei niedriger Temperatur quillt Kieselsäure nicht auf, die Lösung kann rasch und der Rückstand gut ausgewaschen werden. Doch zeigt die gravimetrische Bestimmung, daß bei diesem Verfahren nur etwa 80% des vorhandenen SO_4 herausgelöst wurde. Auch hier schieden sich in der ursprünglich braunen aber klaren Lösung Flocken bei der KT aus, die bei weiterem Zusatz von Essigsäure nicht in Lösung gingen. In der braunen Lösung waren folgende Substanzmengen enthalten:

| | |
|-----------|--------|
| SiO_2 | 0,21 g |
| Al_2O_3 | 0,05 g |
| Fe_2O_3 | 0,01 g |
| CaO | 0,62 g |
| MgO | 0,01 g |

Dieser Befund zeigt, daß die vielen Fremdionen die KT unmöglich machten. Es war daher unumgänglich notwendig, das Sulfat nach einer Methode zu isolieren, bei der möglichst wenig der störenden Fremdionen in die Lösung gelangten. Dazu eignete sich die

8d) Umsetzung mit Ammonkarbonat

Die Methode wird schon von F. P. TREADWELL (1) (S. 400) zitiert und hier im Kapitel A 5 erwähnt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung ist bei längerer Digestion quantitativ. Der Befund von Smidth-Becker wurde in diesem Laboratorium bestätigt. Man wägt 1 g Zement in ein kleines Becherglas, schlämmt mit etwa 20 cm³ Wasser auf, gibt 4 g Ammonkarbonat zu und digeriert etwa 10 Minuten. Hernach wird abfiltriert und der Niederschlag ausgewaschen.

Für die KT war es zunächst nötig, die Lösung auf ein kleines Volumen einzudampfen. Dabei schied sich etwas $CaCO_3$ aus, das, auch wenn es in Lösung gelangte, nicht störte. Das Konzentrat brachte man in die Meßzelle und titrierte konduktometrisch. Nach dieser Methode wurden 10 Zemente und ein Klinker untersucht, deren Resultate zum Teil in der Abb. 11 graphisch festgehalten und in Tabelle 7 vollständig zusammengestellt sind.

Verglichen mit der gravimetrischen Bestimmung erhielt man, selbst mit dem Faktor „D“ der Bariumazetatlösung gerechnet, zu niedrige Werte. Die Differenz ist aber in keinem festen Verhältnis zum gesamten SO_3 -Gehalt. Bei Berechnung mit den graphisch ermittelten Titer „B“ war der Unterschied noch größer. Es erhob sich daher die Frage, ob der gravimetrische Wert nicht durch in den $BaSO_4$ -Niederschlag eingeschlossene Kieselsäure, R_2O_3 und Kalk zu hoch gefunden wurde.

8e) Versuche und Resultate bei systematischer Entfernung von SiO_2 , R_2O_3 und CaO

Die verschiedenen Fällungsvorschriften schreiben die Entfernung der schweren Metalle und des Kalkes vor. Um dies zu überprüfen, schied man die Bestandteile nacheinander systematisch aus und bestimmte im Filtrat das SO_4 -Ion. Es zeigte sich dabei, daß die Eliminierung der Kieselsäure und die vorherige

Tabelle 7

Resultate der SO_3 -Bestimmung nach der gravimetrischen und der konduktometrischen Methode

| Material Nr. | Gravimetr. Methode | % SO_3 Konduktometrische Methode | |
|--------------|--------------------|--|---|
| | | mit dem konduktometrisch bestimmten Faktor D | mit dem gravimetrisch bestimmten Faktor B |
| Zement 1 | 2,44 | 2,21 | 2,09 |
| 2 | 2,60 | 2,47 | 2,32 |
| 3 | 2,36 | 2,36 | 2,22 |
| 4 | 2,46 | 2,21 | 2,08 |
| 5 | 1,69 | 1,59 | 1,50 |
| 6 | 2,11 | 1,83 | 1,72 |
| 7 | 2,46 | 2,14 | 2,02 |
| 8 | 2,39 | 2,23 | 2,10 |
| 9 | 2,06 | 1,84 | 1,73 |
| 10 | 2,40 | 2,20 | 2,07 |
| Klinker | 0,40 | 0,36 | 0,34 |

Fällung der Sesquioxyde nur von geringem Einfluß war. Beim Material 9 und 10 wurde nachher sogar mehr SO_4 gefunden. In einer weiteren Serie schied man auch den Kalk ab. Hier aber war unverkennbar, daß der Kalziumoxalatniederschlag merkliche Mengen SO_4 mitriß. Diese Ansicht, vor der SO_4 -Fällung auch den Kalk zu entfernen, wird durch diese Resultate widerlegt. Aus dem Kalziumoxalat konnte denn auch ein Teil (manchmal alles), des occludierten Sulfates zurückgewonnen werden. In Tabelle 8 sind die Resultate dieser Untersuchungen aufgeführt.

Die Vorteile der Methode sind die sehr gute Reproduzierbarkeit der Resultate, die gute Übereinstimmung mit der Gravimetrie, die bedeutend schnellere Arbeitsweise bei der Bestimmung geringer Mengen und, für gewisse Zwecke, die sehr hohe Empfindlichkeit, die mit der Gravimetrie wahrscheinlich nie zu erreichen sein wird. Die Nachteile des Verfahrens sind die etwas schwierige Interpolation des Äquivalenzpunktes bei gebogener Reaktionslinie und insbesondere, daß das Filtrat von etwa 200 cm³ auf 30 cm³ eingedampft werden muß.

Tabelle 8

Bestimmung von SO_3 nach systematischer Abscheidung von SiO_2 , $Al(OH)_3$ + $Fe(OH)_3$ u. $Ca(COO)_2$

| Material und Nr. | Gravimetrische Methode | | | | | Konduktometr. Titration |
|------------------|------------------------|---------------------------------------|------|--------------------------|-------|-------------------------|
| | Normal | Nach Abscheidung von SiO_2 R_2O_3 | | Wiedergewonnen aus CaO | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 + 4 | |
| Zement 1 | 2,44 | 2,44 | 2,05 | — | — | 2,21 |
| 2 | 2,60 | 2,51 | 1,82 | — | — | 2,47 |
| 3 | 2,36 | 2,33 | 1,83 | 0,16 | 1,99 | 2,36 |
| 4 | 2,46 | 2,38 | 2,04 | 0,44 | 2,48 | 2,21 |
| 5 | 1,69 | 1,66 | 1,00 | 0,48 | 1,48 | 1,59 |
| 6 | 2,11 | 2,09 | 1,62 | 0,14 | 1,76 | 1,83 |
| 7 | 2,46 | 2,45 | 2,30 | 0,13 | 2,43 | 2,14 |
| 8 | 2,39 | 2,36 | 2,26 | 0,12 | 2,38 | 2,23 |
| 9 | 2,06 | 2,10 | 1,95 | 0,00 | 1,95 | 1,84 |
| 10 | 2,40 | 2,41 | 2,12 | 0,18 | 2,30 | 2,20 |

9. Beurteilung der Methode, Vor- und Nachteile

Verglichen mit der gravimetrischen Methode ergeben sich Differenzen von ± 0 bis 0,32%. Meistens findet man etwas weniger. Will man die gewichtsanalytischen Werte als Basis nehmen, so könnten die Differenzen dadurch weitgehend vermindert werden, indem der Titer der Lösung nicht mit reinen Salzen, sondern mit einer entsprechenden Anzahl von Zementen gestellt würde. Es ergäbe sich dann eine Eichkurve, wie sie z. B. in der Nephelometrie (A 3) üblich ist.

Die Unterschiede rühren wohl daher, daß gravimetrisch alles SO_4 als solches bestimmt wird, während sich bei der KT Differenziertheiten ergeben, da die Lösung neben viel $(NH_4)_2SO_4$ durch Umsetzungen aus dem Rohgips, auch die Sulfate der Alkalien aus dem Klinker enthält. Andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei längerem Stehen geringe Mengen Kieselsäure in den $BaSO_4$ -Niederschlag abgeschieden werden.

Dadurch geht der anfängliche Zeitgewinn wieder verloren. Um diese Nachteile, die allerdings nur für das Werkslaboratorium als solche zu betrachten sind, wenn möglich zu beseitigen, wurden noch die folgenden Versuche unternommen.

D. Konduktometrische Titration mit Bariumchlorid als Reagens

Gemäß der Theorie über die Ionenbeweglichkeiten, sollte das Azetat zur Fällung des Sulfates verwendet werden. Da sich aber bei den praktischen Versuchen, die unter C 9 aufgezeigten Nachteile ergaben, wurden solche mit $BaCl_2$ als Fällungsreagens durchgeführt.

1. Titerstellung der 0,2 n $BaCl_2$ -Lösung

Der Titer wurde, wie unter C 5b beschrieben, mit 0,05 n Ammonsulfatlösung in essigsäurem Medium gestellt. Wie theoretisch zu erwarten war, änderte sich der Leitwert bis nahe an den Äquivalenzpunkt

nur sehr wenig um nach Überschreiten desselben je nach der eingestellten Empfindlichkeit der Apparatur, mehr oder weniger stark anzusteigen. Die Abb. 12 und 13 zeigen die graphische Auswertungen der

besser als bei der gravimetrischen Methode. Die graphische Auswertung wurde sehr wesentlich erleichtert da nun die Reaktionslinie praktisch eine Gerade war.

Die guten Erfahrungen, die bei der Titerstellung mit Bariumchlorid gemacht wurden, veranlaßten uns, den SO_3 -Gehalt der Zemente 6—10 auch nach dieser Variante zu bestimmen. Die Abb. 14 und 15 vermitteln den Überblick des Leitwertverlaufes bei der Titration (Versuche 81, 84, 66, 71, 85, 90).

Die Tabelle 10 enthält die Resultate, die nach gravimetrischer, der Bariumazetat- und der Bariumchloridmethode erhalten wurden.

Wie man leicht erkennt, sind die Differenzen zwischen der gravimetrischen Methode und der Titration mit Bariumazetat größer als zwischen der KT mit Azetat und Bariumchlorid.

Um die Bestimmung auch zeitlich interessant zu gestalten, wurden noch folgende

2. Versuche mit der Tauchzelle unternommen.

Das Filtrat wird in ein Becherglas umgegossen und anschließend sofort titriert. Die Tauchzelle wird

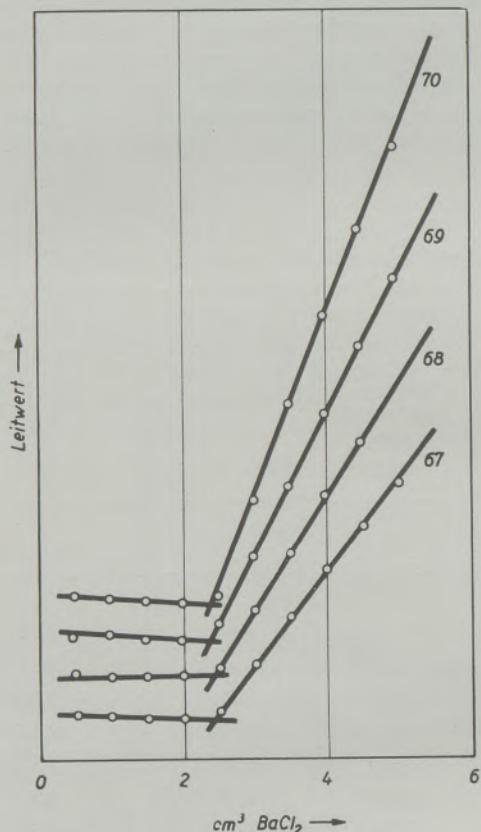


Abb. 12

Titerstellung der Bariumchloridlösung
(Versuche 67—70)

Versuche 67—73. In der Tabelle 9 ist die Anzahl der cm^3 Lösung zusammengestellt, bei denen der Äquivalenzpunkt zeichnerisch ermittelt wurde.

Die Reproduzierbarkeit ist hier etwas weniger gut als mit Bariumazetat aber noch immer bedeutend

Tabelle 9

Graphisch ermittelte Äquivalenzpunkte bei der Titerstellung der 0,2 n $BaCl_2$ -Lösung

| Versuch Nr. | cm^3 Lösung |
|-------------|-------------------|
| 67 | 2,40 |
| 68 | 2,40 |
| 69 | 2,45 |
| 70 | 2,40 |
| 72 | 2,43 |
| 73 | 2,42 |
| Mittel | $2,42 \pm 0,35\%$ |

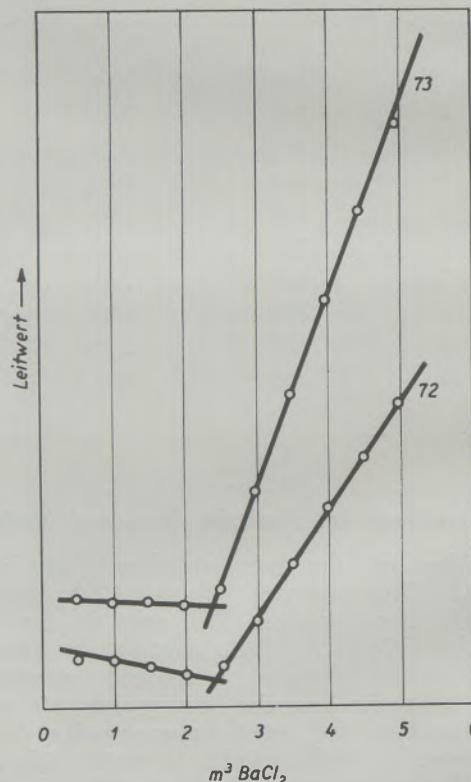


Abb. 13

Titerstellung der Bariumchlorid-Lösung
(Versuche 72—73)

direkt in die Lösung gehängt. Diese Meßzellen können sehr verschiedene Formen haben und sind den spezifischen Eigenschaften der zu titrierenden Lösungen leicht anzupassen. Abb. 16 zeigt eine Ausführung, die zur Verwendung kam. Der Vorteil der Tauchzelle ist die größere Unabhängigkeit vom

Tabelle 10

Vergleich des ermittelten SO_3 -Gehaltes der Zemente nach verschiedenen Methoden

| Zement Nr. | Gravimetrisch 1 | Ba-acetat 2 | Ba-Chlorid 3 | Differenzen | |
|------------|--------------------|----------------|-----------------|-------------|-------|
| | | | | 1—2 | 2—3 |
| 6 | 2,11 | 1,83 | 1,86 | -0,28 | +0,03 |
| 7 | 2,46 | 2,14 | 2,27 | -0,32 | +0,13 |
| 8 | 2,39 | 2,23 | 2,19 | -0,16 | -0,04 |
| 9 | 2,06 | 1,84 | 1,88 | -0,22 | +0,04 |
| 10 | 2,40 | 2,20 | 2,10 | -0,20 | -0,10 |

Flüssigkeitsvolumen. Bei der Titration mit Bariumazetat erhielt man stark gebogene und zudem unsichere Reagenslinien. Einwandfrei war die Bestimmung mit Bariumchlorid. In Tabelle 11 sind die Resultate der Titerstellung (Versuche 98 — 101) unter Vorlage von reiner Schwefelsäure, zusammengestellt. Die mittlere quadratische Abweichung von $\pm 0,5\%$ ist als gering zu bezeichnen.

Tabelle 11

Resultate der Titerstellung der Bariumchlorid-Standardlösung mit der Tauchzelle

| Versuch Nr. | cm ³ |
|-------------|-----------------|
| 98 | 2,49 |
| 99 | 2,45 |
| 100 | 2,43 |
| 101 | 2,44 |
| Mittel | 2,45 \pm 0,5% |

Die weiteren auf Zemente und Klinker angewandten Versuche mit der Tauchzelle verliefen aber merkwürdigerweise meistens negativ. Die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen war so instabil, daß die Titration oft nicht durchgeführt werden konnte. Auch die Anwendung von Spezialmeßzellen brachte vorläufig keine Verbesserung. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es so zu sein, daß Tauchzellen, entgegen unserer Annahme, eher einen engeren Verwendungskreis besitzen.

3. Zeitstudien

Um die Versuchsdauer trotzdem abzukürzen, wurde folgender Analysengang ausgearbeitet, der sich als sehr zuverlässig erwies:

1—2 g Zement oder Klinker werden mit 15 cm³ Wasser aufgeschlämmt, mit 4 g Ammonkarbonat versetzt, 10 Minuten digeriert, durch gesintertes Glas unter Absaugen filtriert, zweimal mit je 10 cm³ Wasser dekantiert, der Rückstand auf das Filter gebracht, zwei- bis dreimal mit je 10 cm³ Wasser nachgewaschen und die Lösung in einen Meßkolben von

100 cm³ gegeben. Ein aliquoter Teil wird durch Kochen möglichst von Ammoniak befreit, abgekühlt, in die Meßzelle umgegossen, zur Kontrolle des pH-Wertes mit Bromthymolblau versetzt und konduktometrisch mit 0,2 n BaCl₂-Lösung titriert.

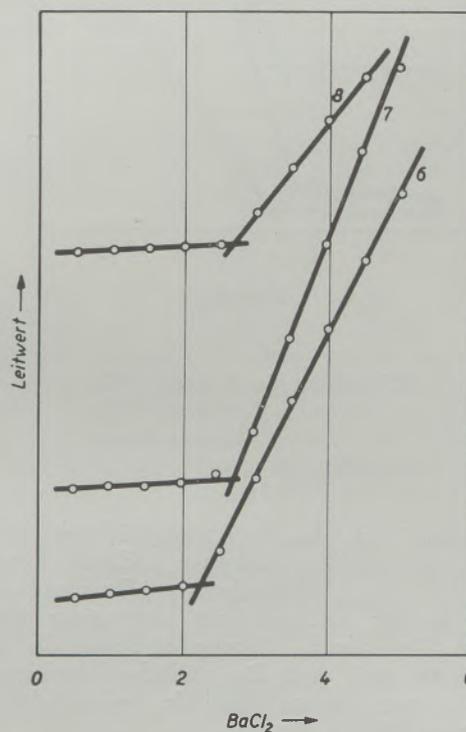


Abb. 14

KT Zement Nr. 6, 1,86 % SO_3
7, 2,27 % SO_3
8, 2,19 % SO_3

(Versuche 81, 84, 66)

Die benötigte Zeit wurde notiert und parallel der SO_3 -Gehalt nochmals gravimetrisch bestimmt. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Resultate der Versuche 112 — 115 werden noch durch die Abb. 16 belegt. Das Graphikon zeigt deutlich die Abweichung von der Reaktions- und der Reagensgeraden in der Höhe des Äquivalenz-

punktes. Diese Werte sind daher nicht für die Ermittlung des Schnittpunktes zu verwenden.

Bei so geringen Sulfatmengen von einigen Zehntelprozenten, wie sie im Drehofenklinker meist vor-

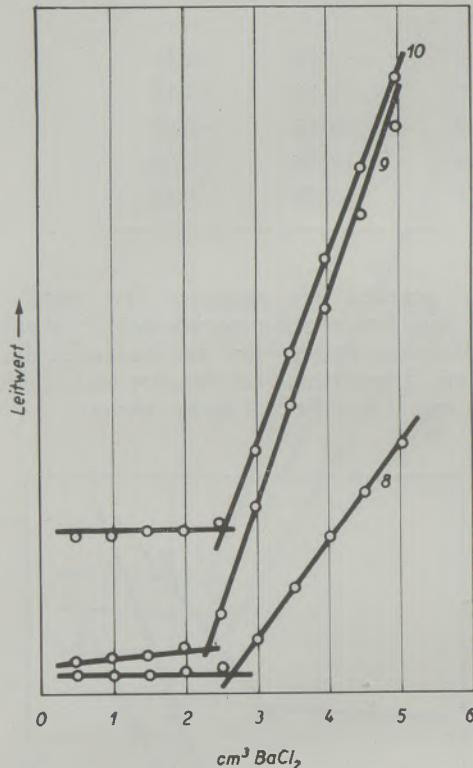


Abb. 15

KT Zement Nr. 8, 2,18 % SO_3
 9, 1,88 % SO_3
 10, 2,10 % SO_3
 (Versuche: 71, 85, 90)

liegen, stellt sich das Reaktionsgleichgewicht anfänglich erst etwa 4—5 Minuten nach der Reagenszugabe ein. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes ist der Leitwert nach etwa einer Minute konstant. Die Tabelle 12 zeigt eindeutig die große Genauigkeit und auch die zeitliche Überlegenheit der konduktometrischen Methode, insbesondere zur Bestimmung kleiner Mengen.

E. Schlußfolgerungen

1. Vom Standpunkt der Zementfabrikation ist es natürlich nicht so wichtig, ob das Bindemittel einige Zehntelprozent mehr oder weniger Sulfat enthält. Solange wir nicht die untere Grenze des Schnellbindens erreichen und den oberen, durch die Normen festgelegten Höchstwert überschreiten, gibt es unbeanstandeten Zement. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß im gleichen Zementmuster von 11 Untersuchungsstellen der SO_3 -Gehalt gravimetrisch bestimmt wurde. Das Maximum betrug 2,10, das Minimum 1,87 und das Mittel 1,98 % SO_3 . Der mittlere Fehler des Einzelwertes betrug $\pm 4\%$, derjenige des Mittelwertes $\pm 1\%$. Beide Fehler be-

Tabelle 12

Resultate der SO_3 -Bestimmung in Zementen und Klinkern, Zeitstudie

| Versuch Nr. | Material | % SO_3 , absoluter Fehler in % | |
|----------------|-----------|----------------------------------|--|
| | | Gravimetrisch | Konduktometr. Titration 0,2 n $BaCl_2$ |
| 117 | Zement 11 | 1,89 | 1,72 (—8,9%) |
| 118 | Zement 12 | 2,37 | 2,27 (—4,2%) |
| 119 | Zement 13 | 1,67 | 1,66 (—0,6%) |
| 120 | Zement B | 8,55 | 8,25 (—3,5%) |
| 116 | Klinker | 0,40 | 0,45 |
| 113 } 114 } | Klinker | 0,20 | 0,23 } $\pm 2\%$ 0,24 } |
| 112 } 115 } | Klinker | 0,36 } $\pm 30\%$ 0,19 } | 0,139 } $\pm 3,5\%$ 0,149 } |

| Versuch Nr. | Gravimetrisch | Versuchszeiten Stunden, Minuten | | | |
|----------------|-------------------------|------------------------------------|----|--------------------------|---------------|
| | | Konduktometrische Titration | | | |
| | | Vorbereitung der Probe | | Titration und Auswertung | Total Minuten |
| Digestion | Filtern kochen abkühlen | | | | |
| 117 | Über | 10 | 18 | 25 | 53 |
| 118 | Nacht | 10 | 13 | 23 | 46 |
| 119 | stehen lassen | 10 | 20 | 20 | 50 |
| 120 | | 10 | 35 | 15 | 60 |
| 116 | 12 h | 10 | 15 | 40 | 65 |
| 113 } 114 } | 12 h | 10 | 15 | 50 | 75 |
| 112 | 12 h | 10 | 15 | 25 | 50 |
| 115 | 12 h | 10 | 15 | 40 | 65 |

wegen sich noch in durchaus annehmbaren Grenzen. Eine Umfrage ergab, daß die Mehrzahl der Analytiker den Niederschlag vorsichtshalber über Nacht absetzen ließ, wodurch die Bestimmungsdauer lang wird.

Die Anwendung der beschriebenen Methode kommt insbesondere dann in Frage, wenn Reihenversuche durchgeführt werden müssen. Der Vorteil der konduktometrischen Titration ist dann unbestreitbar. Die Bedienung mehrerer Zellen mit demselben Meßgerät ist nur ein Schaltproblem. Außer zur Ermittlung des SO_3 -Gehaltes in Zement und Klinker, leistet das Verfahren ausgezeichnete Dienste bei der Bestimmung sehr kleiner Sulfatmengen, z. B. in Ausblühungen.

2. Die analytisch-chemischen Gesichtspunkte sind nachstehend zusammengefaßt:

2a) Die Bestimmung reiner Sulfate und Schwefelsäure kann mit großer Genauigkeit und Schnelligkeit durchgeführt werden. Hervorzuheben ist die sehr niedrige Bestimmungsgrenze, die bei der makrochemischen, zur Verfügung stehenden Apparatur bei etwa $0,7 \gamma \text{SO}_3/\text{cm}^3$ liegt. Dieser Befund kann anderen Industrien von Nutzen sein, wo der Schwefelgehalt für die Qualität des Erzeugnisses eine viel größere Rolle spielt (z. B. in der Stahlindustrie). Der in der Literatur viel zitierte Zusatz von Alkohol brachte keinen Vorteil. Er wurde bei allen maßgebenden Versuchen weggelassen.

Außerdem fiel es auf, daß die Reaktionslinie bei der Titration mit Bariumazetat sehr häufig als Gerade beschrieben wird. Im Gegensatz dazu fanden

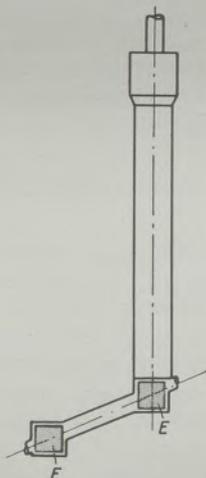


Abb. 16
Tauchzelle

wir diese Linie meist gebogen, weshalb auch zum Bariumchlorid übergegangen wurde. Der Grund des nicht linearen Zusammenhanges zwischen dem Leitwert und der Reaktionslinie ist in unserem Falle in der Volumenvergrößerung zu suchen. Die Theorie verlangt Volumskonstanz.

Die Erscheinung, daß die Reaktionslinie meist (aber auch nicht immer, vergleiche die Versuche 44 bis 46) nicht linear verläuft, konnte bisher noch nicht völlig aufgeklärt werden. Man kann den Grund in den verschiedenen Dissoziationskonstanten der beteiligten Körper vermuten.

2b) Sobald es sich um die Bestimmung des SO_4 -Ions in Lösungen mit vielen Fremdionen handelt, werden die Schwierigkeiten bedeutend. Diese Feststellung gilt auch für andere chemisch-physikalische Methoden. So fanden H. LEHMANN und W. PRALOW (17), daß Flammenspektrophotometer mit Standardlösungen zu eichen sind, die eine möglichst ähnliche Zusammensetzung haben, wie das zu untersuchende Material, ansonst der Fehler erheblich wird. Ebenso erwähnt J. LAUBER (18), daß es nicht möglich war, die sonst sehr gut arbeitende polarographische Methode zur Bestimmung von wenig Zink neben viel Nickel zu verwenden. Die fragliche Substanz muß dann entweder angereichert oder abge-

schieden werden. Die Vorbereitung zur Analyse dauert in unserem Falle etwa 25 Minuten, die Titration beim Zement etwa 25, beim Klinker etwa 40 Minuten.

Mit der nötigen Sorgfalt angewandt, ist die konduktometrische Titration des Sulfat-Ions auf Grund der vorliegenden Untersuchungen zu empfehlen, da mit ihr bei großer Genauigkeit erheblich Zeit eingespart wird.

Zusammenfassung

Einleitend werden einige Methoden zur Bestimmung des SO_4 -Ions aufgeführt. Anschließend folgen theoretische Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus beim Fällen des Bariumsulfates. Theoretische Grundlagen der konduktometrischen Titration. Orientierende Versuche über den Leitwertverlauf bei der Acidimetrie und bei Fällungsanalysen. Auswertungsmethoden der Resultate. Titerstellungen der Bariumazetatlösung. Bestimmungsgrenzen der konduktometrischen Titration. Versuche an Zement und Klinker. Verschiedene Lösungsversuche, Umsetzung mit Ammonkarbonat. Resultate bei systematischer Abscheidung der Kieselsäure, den Sesquioxiden und des Kalkes. Titrations mit Bariumchlorid als Fällungsreagens. Die Schlußfolgerungen zeigen die sehr gute Brauchbarkeit der Methode, insbesondere bei Reihenversuchen, für Zement auf und weisen auf den bedeutenden Zeitgewinn bei der SO_4 -Bestimmung im Klinker hin.

Summary

By way of introduction several methods of determining the SO_4 -ions are briefly described, followed by theoretical considerations regarding the mechanism of reaction in the precipitation of barium sulfate. Theoretical bases of conductometric titration. Preliminary trials regarding the variations in conductivity with respect to acidimetry, and precipitation analyses. Utilisation of results. Determination of the titre of the solution of barium acetate. Limits of the conductometric titration. Experiments on cement and clinker. Different trials to dissolve barium sulfate. Reactions with ammonium carbonate. Results obtained by systematically eliminating the silicic acid, the sesquioxides and lime. Titration with barium chloride as precipitating agent. The conclusions drawn show that this method can be used to very good advantage, particularly for serial tests on cement, and that by using it in the determination of the SO_4 in clinker the resultant time saving is considerable.

Résumé

On énumère d'abord quelques méthodes pour déterminer l'ion SO_4 . Le mécanisme de réaction en précipitant le sulfate de baryum est discuté théoriquement. Bases théoriques de la titration par conductométrie. Essais d'orientation sur la variation de la conductibilité pour l'acidimétrie et les analyses de précipitation. Mode de détermination du point d'équivalence. Détermination du titre de la solution de l'acétate de baryum. Limite de la titration par conductométrie. Essais au ciment et au clinker.

Divers essais pour mettre le sulfate en solution, réaction avec le carbonate d'ammonium. Résultats en éliminant systématiquement la silice, les sesquioxides et la chaux. Titration avec le chlorure de

baryum comme réactif. Les conclusions montrent la bonne utilité de la méthode, surtout pour des essais en série, pour le ciment et le gain appréciable pour la détermination du SO_4 dans le clinker.

Literaturverzeichnis

1. F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Vol. 2, (1923) p. 396—400.
2. B. Rudy, Bur. Stand. Journ. Res. 16 (1936) 555.
3. L. Blondiau, Dosage néphélométrique de l'anhydre sulfurique dans les ciments, Rev. des Matériaux (1947) 2/4.
4. K. Noguchi, K. Taneda, Nippon Cement Co.
5. W. Müller, B. B. 35 (1902) p. 1587 und Zeitschr. anal. Chem. 42, 477 (1903).
6. F. L. Smidth, Determination of sulphate in Portland Cement, Cement Lime Manuf. 23 (1950) Nov. p. 122.
7. F. Becker, Titrimetrische Bestimmung von SO_3 mit Tetrahydroxychinon als Indikator, Bulletin Holderbank 20 (1950) 52, p. 136.
8. Riedel-de Haen, Ausgewählte Schnellverfahren (1951).
9. Böttger, Physikalische Methoden der Elektrochemie.
10. Jander und Pfundt, Die konduktometrische Maßanalyse.
11. Kortüm, Elektrolytlösungen.
12. E. Greuter, Metrohm Bulletin (1950) 3.
13. J. Sonderegger, Private Mitteilungen (1947).
14. J. Mika, Zeitschr. anal. Chemie 106, 248 (1936).
15. Vormals (Annct.) B. Siegfried, Zofingen, Suisse.
16. Treadwell, Tabellen zur Qualitativen Analyse, 30, 31 (1947).
17. H. Lehmann, W. Pralow, Über die Bestimmung von Na, K, Ca in Rohstoffen und Fertigfabrikaten der Silikatindustrie mit Flammenspektrophotometer, Tonind. Ztg. (1952) 4.
18. J. Lauber, Diss. ETH (1953) No 2177 p. 37, Über die elektrolytische Fällbarkeit des Nickels aus Lösungsgemischen von Cadmium und Zink.

Wärmewirtschaftliche Untersuchungen und Betriebserfahrungen beim Kupferraffinieren in basisch zugestellten 70-t-Flammöfen

II. Teil

Von E. J a h n c k e, Lünen/Westfalen

A n o d e n o f e n

Der neue Anodenofen gleicht in Bauart und Abmessungen genau dem Walzkupferofen. Nur wurden größere Chargiertore von 1,00 und 1,20 m Breite vorgesehen, damit auch sperriger Kupferschrott, z. B. Feuerbüchsen, Apparatekupfer, Drahtballen und Anodenformen ohne weiteres eingesetzt werden können. In der Zustellung besteht der einzige Unterschied darin, daß die Schlackenzone der Seitenwände aus Radex-A-Steinen gemauert ist, da sich beim Walzkupferofen gezeigt hat, daß die Radex-B-Steine dem Angriff der Raffinierschlacke nicht besser als A-Steine widerstehen.

Der Ofen steht mit seiner Chargierseite und mit der Anodengießmaschine in derselben Kranhalle wie die Bessemerie mit den benachbarten Schachtofen und kann auf kürzestem Wege mit flüssigem Konverter- und Schwarzkupfer beschickt werden. Nur der hintere Teil des Ofens ragt in einen Anbau, der den Abhitzekegel und die Laufkatze zum Polen enthält, vergleiche Abb. 1. Durch die seitliche Anordnung des senkrecht stehenden Kessels kann man überall von oben gut an das Hängestützgewölbe herankommen. Von dem 7 m langen Fuchs zweigt ein Umgehungskanal ab, der sich hinter dem Kessel wieder mit dem Hauptkanal vereinigt. Durch Regelung der beiden Schieber kann man die Abgase nach Belieben durch oder um den Kessel herumleiten. Der Abhitzekegel wurde von der Schmidt'schen Heißdampf-G.m.b.H. als Teilkammer-Doppelrohrkessel ohne Überhitzer und Vorwärmer gebaut. Der Betriebsdruck ist 12 atü, die Heizfläche 328 m².

Der Anodenofen wird in gleicher Weise wie der Walzkupferofen mit Kohlenstaub aus der zentralen Mahlanlage beheizt. Die Verbrennung wird hier jedoch an Hand der Abgasanalysen auf CO₂, CO und O₂ durch schreibende Ados-Gasprüfer geregelt. Die Gasproben werden am Kesseleintritt entnommen.

Die Arbeitsweise am Anodenofen weicht in mancher Hinsicht von der am Walzkupferofen ab. Das eingesetzte Kupfermaterial hat einen durchschnittlichen Reinheitsgrad von nur 95 bis 96 % Cu und muß viel intensiver raffiniert werden, um Anoden mit mindestens 99 % Cu herzustellen. Oberstes Ziel ist jedoch ein hoher Durchsatz, weshalb möglichst kurze Chargenzeiten angestrebt werden, und auf einen regelmäßigen Turnus beim Anodengießen verzichtet wird. Vorteilhaft ist dabei die bereits erwähnte Möglichkeit, das Konverter- und Schwarzkupfer teilweise flüssig einzusetzen, s. Abb. 2. Sonntags wird meistens durchgearbeitet. Hat sich neben der laufenden Versor-

gung der Elektrolyse ein genügend großer Anodenvorrat angesammelt, so kann der Ofen für einige Wochen stillgesetzt und etwa notwendige Reparaturen durchgeführt werden. Die Ofenreisen dauern stets mehrere Monate, was für die Haltbarkeit der Ausmauerung, besonders des Gewölbes, erheblich günstiger ist als häufiges Abkühlen und Wiederaufheizen bei kurzen Ofenreisen. Außerdem ergibt sich ein besserer Brennstoffverbrauch, wenn nicht so viel Kohle zum Anheizen und Warmhalten erforderlich ist.

Die wärmewirtschaftlichen Untersuchungen am Anodenofen erstreckten sich über die 116.—170. Charge. Der Ofen hatte also eine etwa ebenso lange Betriebszeit wie der Walzkupferofen hinter sich, was für einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse wichtig ist. Der Abhitzekegel befand sich dabei im Normalzustand einer gewissen Verschmutzung durch



Abb. 1
Anodenofen mit SHG-Abhitzekegel beim Polen

Flugasche und Kesselstein, wie er sich nach längerem Betrieb einstellt. Zur Berechnung der Nutzwärme, der Wand- und Abgasverluste und zur Aufstellung der Wärmebilanz wurden die gleichen Messungen wie am Walzkupferofen durchgeführt. Als Grundzahl für den Brennstoffverbrauch wurde ein ganzer Monatsverbrauch zugrunde gelegt; das ist der Durchschnitt von 37 aufeinanderfolgenden Chargen; denn der Verbrauch bei den einzelnen Chargen schwankt

bzw. Verblasezeiten entsprechen, in den Ofen gegossen, und zwar das unreine Schwarzkupfer nur während des Einschmelzens, das Konverterkupfer auch noch während des Raffinierens.

Die Menge der Verunreinigungen, die bei der Raffination entfernt werden müssen, hängt von der sehr unterschiedlichen Zusammensetzung des Einsatzes ab und schwankt bei den einzelnen Chargen. Als Beispiel sei erwähnt, daß von den Hauptverun-

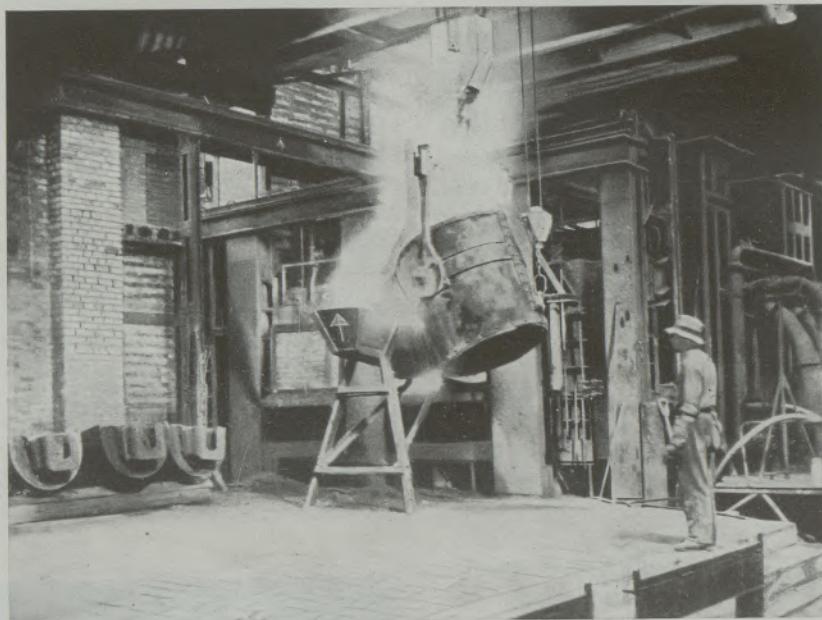


Abb. 2

Flüssiger Einsatz von Konverterkupfer in den Anodenöfen

je nach dem Anteil des flüssigen Einsatzes, z. B. bei sonntäglichen Stillständen der Besemerei oder Schachtöfen. Die Verteilung des Kohlenstaubverbrauchs, der Feuerraumbelastung und der Dampfleistung während der einzelnen Phasen einer Charge wurde dagegen aus der Einstellung der geeichten Zuteilerschnecken für die Kohlenstaubbrenner in einer Reihe von Chargen direkt gemessen bzw. berechnet. Die Verdampfungsziffer und Leistung des Abhitzeessels wurde aus der Differenz der Wärmeinhalte der Rauchgase vor und hinter dem Kessel unter Berücksichtigung von dessen Strahlungsverlusten errechnet und durch Einzelmessungen der Speisewassermenge nachgeprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 3 und Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Außer den Durchschnittszeiten für Besetzen, Einschmelzen, Raffinieren, Polen und Gießen ersieht man aus Abb. 3, daß im Gegensatz zum Walzkupferofen der ganze feste Einsatz auf einmal chargiert wird. Man kommt beim Anodenofen ohne Nachsetzen aus, weil ein Drittel weniger kaltes Kupfer eingesetzt und stärker gefeuert wird. Das flüssige Schwarz- und Konverterkupfer dagegen wird in ziemlich gleichen Abständen, die den Schachtöfenabstichen

reinigungen, die alle in mehreren Zehntel-Prozent im Einsatz enthalten sind,

- 92 0/0 des Zinks,
- 84 0/0 des Zinns,
- 76 0/0 des Bleis,
- 30 0/0 des Antimons,
- 17 0/0 des Nickels,

verschlackt, vom Zink teilweise auch verflüchtigt werden. Zur Beschleunigung der Raffination werden beim Anodenofen die Preßluftrohre ins Bad gesteckt. Beim Polen wird im Gegensatz zum Walzkupferofen schwach weitergefeuert, weil das Anodenkupfer heißer als das Elektrokupfer vergossen werden muß. Auch am Ende des Gießens wird wieder geheizt. Gegossen werden 180 kg schwere Anoden in eine Karusselgießmaschine mit 14 Formen.

Betrachtet man die Tabellen 1 und 2 und vergleicht sie kritisch mit den Zahlen der Tabellen 1, I, und 2, I, so fällt einem auf, daß der Kohlenstaubverbrauch beim Anodenofen ebenso hoch ist wie beim Walzkupferofen, nämlich 11,1 0/0, obwohl der Anodenofen mehr als ein Drittel flüssigen Einsatz bekommt. Auch ist der Wirkungsgrad des Anoden-

Tabelle 1

Ergebnisse der Untersuchungen am Anodenofen (Mittelwerte aus 37 Chargen)

| | | | |
|----------------------|--|-----------|-----------------------|
| Ofenkennzahlen: | | | |
| F | Herdfläche | 16,3 | m ² |
| R | Feuerraum | 22,9 | m ³ |
| G | Schmelzgewicht = Einsatz/Charge | 77,3 | t |
| G _{fl} | flüssiger Einsatz/Charge = 36,7 % | 28,4 | t |
| t _b | Chargendauer | 18,75 | h |
| D | Ofenleistung: Tagesdurchsatz | 99,0 | t/Tag |
| | Stundendurchsatz | 4,12 | t/h |
| g | Herdbelastung | 4,74 | t m ² |
| d | Herdflächenleistung: Tagesleistung | 6,07 | t/m ² Tag |
| | Stundenleistung | 253 | kg m ² h |
| Brennstoffverbrauch: | | | |
| b | Kohlenstaub je t Einsatz (fest und flüssig) einschl. Warmhalten | 11,1 | % |
| B | stündlicher Verbrauch | 456 | kg/h |
| H _u | unterer Heizwert | 7.585 | Kcal/kg |
| Wärmekennzahlen: | | | |
| q _F | Wärmebelastung: Herdflächenbelastung | 212.000 | Kcal/m ² h |
| q _R | Feuerraumbelastung | 151.000 | Kcal/m ³ h |
| q _b | Wärmeverbrauch je t Einsatz | 839.000 | Kcal/t |
| q _n | Nutzwärme je t Einsatz | 129.000 | Kcal/t |
| Q _b | Wärmeaufnahme | 3.459.000 | Kcal/h |
| Q _n | Nutzwärme | 531.000 | Kcal/h |
| Q _r | im Ofenraum verbliebene Wärme | 1.066.000 | Kcal/h |
| Q _{rv} | Wandverlust | 535.000 | Kcal/h |
| Q _{av} | Abgasverlust | 2.393.000 | Kcal/h |
| Wirkungsgrad: | | | |
| γ _o | Ofenwirkungsgrad Q _n /Q _b | 15,4 | % |
| γ _r | Ofenraumwirkungsgrad Q _n /Q _r | 49,9 | % |
| Abhitzekeessel: | | | |
| B | Brennstoff | | |
| H | Heizfläche | 328 | m ² |
| p | Dampfdruck | 12 | atü |
| P | Dampfleistung | 2 660 | kg/h |
| z | Verdampfungsziffer P/B | 5,8 | kg/kg |

ofens mit 15,4 % schlechter als der des Walzkupferofens von 21,8 %.

Die Erklärung ergibt sich aus der bereits erwähnten unterschiedlichen Arbeitsweise, die beim Anodenofen einen möglichst hohen Durchsatz durch kürzeste Chargendauer anstrebt, beim Wirebarofen aber am 24-Stundenturnus festhält. Durch stärkeres Heizen, d. h. höhere Wärmebelastung des Feuerraumes, gelingt es auch, den Durchsatz und die Herdflächenleistung des Anodenofens um 38 % gegenüber dem Walzkupferofen zu steigern. Wie der Vergleich der Wärmebilanzen in Tabelle 2 und 2, I, zeigt, wirkt sich aber die höhere Feuerraumbelastung

in erster Linie auf den Abgasverlust aus, der um 67 % zunimmt. Da sich der Wandverlust nicht nennenswert ändert, müßte schon die Nutzwärme entsprechend erhöht werden, wenn man eine Verschlechterung des Ofenwirkungsgrades und des prozentualen Brennstoffverbrauches vermeiden will. Der Anodenofen müßte also schneller einschmelzen und raffinieren. Tatsächlich ist aber beim

| | | |
|----------------|---------------------------|----------|
| Anodenofen die | Einschmelzgeschwindigkeit | 6,8 t/h |
| | Raffiniergeschwindigkeit | 13,4 t/h |
| Walzkupferofen | Einschmelzgeschwindigkeit | 6,9 t/h |
| | Raffiniergeschwindigkeit | 9,6 t/h |

Nun setzt sich die Nutzwärme überwiegend aus dem Wärmeaufwand zum Einschmelzen und nur zum kleineren Teil aus der für die Schlackenbildung und Zinkverflüchtigung erforderlichen Wärme zusammen, so daß auch die größere Raffinationsgeschwindigkeit des Anodenofens seine Nutzwärme kaum verbessert. Hierbei muß man die unterschiedlichen Verhältnisse beim Einschmelzen und Raffinieren berücksichtigen. Da im Anodenofen infolge des unreineren Einsatzmaterials mehr Raffinierschlacke entsteht, die den Wärmeübergang der Flamme auf die Kupferschmelze verschlechtert, geht das Einschmelzen trotz des stärkeren Feuerens nicht schneller, was man eigentlich erwartet hätte.

Der höhere Abgasverlust des Anodenofens entsteht durch die größere Gasmenge als Folge stärkerer Beheizung und durch die höheren Abgastemperaturen, wie Abb. 3 zeigt. Die Abgaswärme wird jedoch zu 70 % als Sattdampf im Abhitzekessel wiedergewonnen. Man sieht auch in Abb. 3, wie die Dampfleistung im Verlauf einer Charge beträchtlich schwankt. Sie beträgt während der Zeit, in der gefeuert wird, im Durchschnitt 3120 kg/h und unter Einrechnung des Kesselstillstandes beim Gießen 2660 kg/h, vergleiche Tabelle 1.

Die Verdampfungsziffer des SHG-Abhitzekessels von 5,8 ist durchaus befriedigend. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Anodenöfen vom Typ des Ofens B in Tabelle 3, I, unter ähnlichen Arbeits- und Einsatzverhältnissen mit anderen Kesselsystemen Verdampfungsziffern von 3,5—3,8 erreichten.

Bisher wurden bei der Besprechung der Untersuchungsergebnisse Vergleiche zwischen dem Anoden- und Walzkupferofen gezogen, also zwischen Öfen gleicher Bauart und Größe, die aber unter völlig verschiedenen Bedingungen arbeiten. Wie sehr diese unterschiedlichen Bedingungen den Brennstoffverbrauch beeinflussen, wurde am Beispiel des Anodenofens nachgewiesen, der trotz teilweise flüssigen Einsatzes ebenso viel Kohle verbraucht wie der Walzkupferofen. Im Folgenden soll der Anodenofen mit einem unter gleichen Verhältnissen arbeitenden Ofen anderer Bauart und Größe verglichen werden, und zwar mit seinem Vorgänger, einem inzwischen

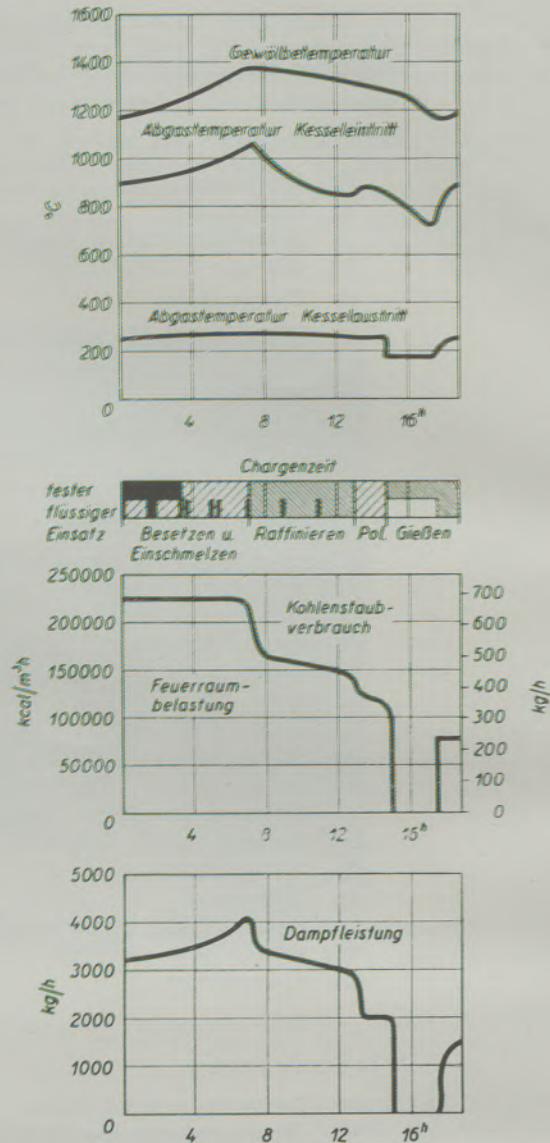


Abb. 3

Chargenverlauf, Gewölbe- und Abgastemperaturen, Kohlenstaubverbrauch, Feuerraumbelastung und Dampfleistung des Anodenofens

(Mittelwerte aus 37 Chargen)

Tabelle 2
Wärmebilanz des Anodenofens

| | Kcal/h | % | Feuerraumbelastung Kcal/m ³ h |
|---|-----------|-------|---|
| Nutzwärme | 531.000 | 15,4 | 23.200 |
| Wandverlust | 535.000 | 15,5 | 23.400 |
| dem Ofenraum zugeführte und in ihm verbliebene Wärme | 1.066.000 | | |
| Abhitzewärme | 1.662.000 | 48,0 | 72.500 |
| Kesselverlust | 146.000 | 4,2 | 6.400 |
| Abgasverlust | 585.000 | 16,9 | 25.500 |
| Wärme-Einnahme = Ausgabe | 3.459.000 | 100,0 | 151.000 |

abgebrochenen 45-t-Flammofen zur Anodenherstellung.

Dieser Ofen hatte einen achteckigen Herd von 4,5 m Länge und 3,0 m größter Breite und war ebenfalls ganzbasisch zugestellt, besaß jedoch kein Hängestützgewölbe. Die ursprüngliche Halbgasbeheizung war nach dem Kriege in eine Kohlenstaub-

feuerung mit zwei Brennern und großer Zündkammer umgebaut worden. Wärmetechnisch erwies sich aber diese Umstellung wegen des verhältnismäßig kurzen Herdes nicht vorteilhaft, zumal auch durch das niedrige Gewölbe der Feuerraum im Vergleich zur Herdfläche recht klein war und die Gewölbesteine unter starkem Verschleiß durch die Kohlenstaubfeuerung litten.

Tabelle 3
Kennzahlen, Brennstoffverbrauch und Wärmebilanz des früheren 45-t-Anodenofens
(Jahresdurchschnittswerte)

| | | | |
|----------------------|---|-----------|---|
| Ofenkennzahlen: | | | |
| F | Herdfläche | 11,6 | m ² |
| R | Feuerraum | 12,0 | m ³ |
| G | Schmelzgewicht = Einsatz/Charge | 45,4 | t |
| G _{fl} | flüssiger Einsatz/Charge = 47,0 % | 21,3 | t |
| t _b | Chargendauer | 17,23 | h |
| D | Ofenleistung: Tagesdurchsatz | 63,3 | t/Tag |
| | Stundendurchsatz | 2,64 | t/h |
| g | Herdbelastung | 3,92 | t/m ² |
| d | Herdflächenleistung: Tagesleistung | 5,46 | t/m ² Tag |
| | Stundenleistung | 227 | kg/m ² h |
| Brennstoffverbrauch: | | | |
| b | Kohlenstaub je t Einsatz (fest und flüssig) einschl. Anheizen und Warmhalten | 12,8 | % |
| B | stündlicher Verbrauch | 337 | kg/h |
| H _u | unterer Heizwert | 7.585 | Kcal/kg |
| Wärmekennzahlen: | | | |
| q _F | Wärmebelastung: Herdflächenbelastung | 220.000 | Kcal/m ² h |
| q _R | Feuerraumbelastung | 213.000 | Kcal/m ³ h |
| q _b | Wärmeverbrauch je t Einsatz | 967.000 | Kcal/t |
| q _n | Nutzwärme je t Einsatz | 116.000 | Kcal/t |
| Q _b | Wärmeaufnahme | 2.556.000 | Kcal/h |
| Q _n | Nutzwärme | 306.000 | Kcal/h |
| Q _r | im Ofenraum verbliebene Wärme | 876.000 | Kcal/h |
| Q _{rv} | Wandverlust | 570.000 | Kcal/h |
| Q _{av} | Abgasverlust | 1.680.000 | Kcal/h |
| Wirkungsgrad: | | | |
| η _o | Ofenwirkungsgrad Q _n /Q _b | 12,0 | % |
| η _r | Ofenraumwirkungsgrad Q _n /Q _r | 35,0 | % |
| Wärmebilanz: | | | |
| | | Kcal/h | % |
| | | | Feuerraumbelastung Kcal/m ³ h |
| | Nutzwärme | 306.000 | 12,0 |
| | Wandverlust | 570.000 | 22,3 |
| | dem Ofenraum zugeführte und in ihm verbliebene Wärme | 876.000 | |
| | Abgasverlust | 1.680.000 | 65,7 |
| | Wärme-Einnahme = Ausgabe | 2.556.000 | 100,0 |
| | | | 213.000 |

In Tabelle 3 sind die Kennzahlen und die Wärmebilanz dieses Ofens als Jahresdurchschnittswerte zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß der flüssige Einsatz um 28 % höher als bei dem neuen Anodenofen war. Dennoch war der Kohlenstaubverbrauch um 15 % höher, der Ofenwirkungsgrad um 22 % schlechter und die Herdflächenleistung um 10 % geringer, alles eine Folge der ungünstigen Ofenform und der sehr hohen Feuerraumbelastung.

In der letzten Zeit vor dem Abbruch des alten Anodenofens wurde vorübergehend der flüssige Einsatz auf 63,3 % erhöht, der Brennstoffverbrauch auf

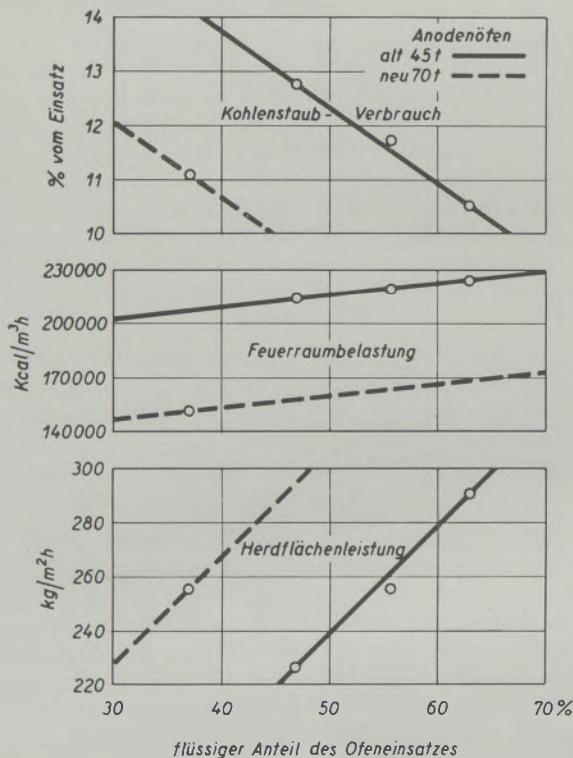


Abb. 4

Einfluß des flüssigen Einsatzes auf Kohlenstaubverbrauch, Feuerraumbelastung und Herdflächenleistung des alten und des neuen Anodenofens

10,5 % gesenkt und die Herdflächenleistung auf 290 kg/m²h verbessert, obwohl die Feuerraumbelastung noch etwas zugenommen hatte.

Abb. 4 zeigt den starken Einfluß, den der Anteil des flüssigen Einsatzes auf die Leistung und Wärmewirtschaft der Anodenöfen ausübt. Die Kennlinien für den alten 45-t-Ofen entstanden durch Auswertung der Betriebszahlen aus den letzten vier Jahren. Für den neuen 70-t-Ofen wurden auf der Grundlage der vorliegenden Untersuchungsergebnisse graphisch durch Parallelverschiebung entsprechende Kurven gezeichnet unter der Annahme, daß sich jede Veränderung des flüssigen Einsatzes genau so wie beim alten Ofen auswirkt. Mag auch diese Annahme vielleicht nicht ganz zutreffen und der wirkliche Kurvenverlauf etwas abweichen, so zeigt doch das Diagramm die

große leistungsmäßige und wärmewirtschaftliche Überlegenheit des neuen Anodenofens.

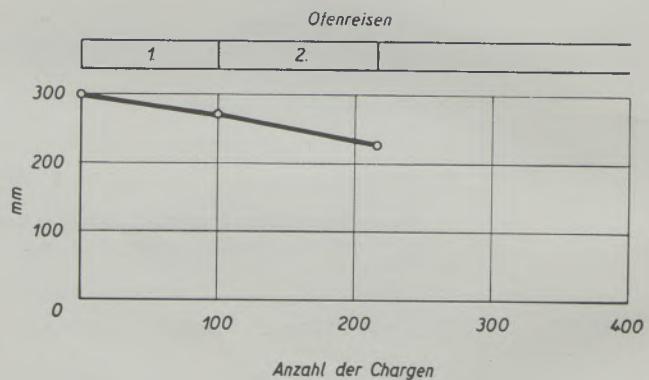
Ein anderer Vorteil ist die bessere Qualität der Anoden im Reinheitsgrad und in der Sauberkeit des Gusses, die durch die günstigeren Raffinationsverhältnisse und die neue Gießmaschine erzielt wird. Als weiterer Vorzug sei die größere Betriebssicherheit und Futterhaltbarkeit hervorgehoben. Während der alte Anodenofen häufig zur Reparatur der Seitenwände, des Stiches, der Fuchseinmündung oder der Decke stillgesetzt werden mußte, und die Lebensdauer der 300 mm starken Gewölbe einschließlich Zwischenreparaturen zwischen 126 und 337 Chargen schwankte, waren bei dem neuen Ofen in den beiden ersten Ofenreisen mit 210 Chargen keine Reparaturen nötig. Die Abnutzung der Gewölbesteine in dieser Zeit war nur halb so hoch wie beim Walzkupferofen, obwohl im Anodenofen viel intensiver gefeuert und raffiniert wird.

Der geringere Gewölbeverschleiß ist auf die längere Ofenreisen zurückzuführen, wie ein Vergleich zwischen Bild 5 und 4, I, zeigt. Nach den bisherigen Erfahrungen leiden die Radex-E-Steine am meisten unter dem Temperaturwechsel beim völligen Abkühlen und Wiederaufheizen in den Pausen zwischen den Schmelzkampagnen. Dagegen ist der Verschleiß

Abb. 5

Gewölbeverschleiß beim Anodenofen

| Ofenreise | Chargen | dünnste Stelle mm | bisheriger Verschleiß mm pro Charge |
|-----------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 300 | 0 |
| 1 | 103 | 270 | 0,29 |
| 2 | 210 | 230 | 0,33 |



unter den bei der Kupferraffination herrschenden Temperaturverhältnissen nur geringfügig. Neuerdings ist deshalb das Gewölbe des Walzkupferofens mit Isoliermehl isoliert worden, ein Versuch, über dessen Bewährung noch nichts gesagt werden kann. Jedenfalls wird auch beim Anodenofen mit der ersten Gewölbetemperatur nach 800—1000 Chargen gerechnet.

Zusammenfassung

Es wird über Untersuchungen an zwei basischen 70-t-Kupferraffinieröfen zur Herstellung von Drahtbarren und Anoden berichtet und der Einfluß unterschiedlicher Arbeitsbedingungen und Einsatzverhältnisse, insbesondere bei flüssigem Einsatz, auf den Brennstoffverbrauch und den Durchsatz erläutert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die gemachten Betriebserfahrungen lassen eine Überlegenheit in der Wärmewirtschaft, Schmelzleistung, Gußkupferqualität, Betriebssicherheit und Futterhaltbarkeit erkennen, wie der Vergleich mit einem älteren 45-t-Anodenofen und einigen anderen aus dem Schrifttum bekannten Öfen zeigt.

Summary

The result of trials with two basic 70 tons copper refining furnaces producing wire bars and anodes are reported on, and the influence of varying operating and charging conditions, particularly with fluid charges, on fuel consumption and throughput

is explained. The results of these trials and the operating experience gained reveal a superiority regarding fuel economy, smelting performance, quality of foundry copper, operating safety and lining life as evidenced by the comparison of the two furnaces with a 45 tons anode furnace of older design and other furnaces described in the literature.

Résumé

Les résultats des recherches effectuées sur deux fours basiques à raffiner le cuivre de 70 tonnes pour élaborer des lingots à tréfiler et des anodes sont indiqués. L'auteur explique l'influence des conditions diverses de travail et de charge, surtout de la charge fluide, sur la consommation de combustible et le débit. Comparé avec un four à anode de 45 tonnes plus ancien et d'autres fours connus de la littérature il en résulte des recherches faites et des expériences de service une supériorité en ce qui concerne l'économie thermique, la capacité de fusion, qualité du cuivre, sécurité de service et durée de la maçonnerie.

Kristallhärte — Gefügefestigkeit — Dauerwechsellhärte

Von W. Späth, Lustadt

(Kristallhärte und Gefügefestigkeit, erläutert am Beispiel der Schleifscheibenhärte. Weiterentwicklung zur Dauerwechsellhärte. Prüfgerät und Meßergebnisse.)

(Crystal hardness and structural strength are explained on the example of the grinding wheel hardness. Further development into fatigue vibration hardness. Testing apparatus and measurement results.)

(La dureté cristalline et densité de la structure sont expliqués par l'exemple de la dureté du disque polisseur; le développement ultérieur à la dureté de la «vibration continue»; dispositif d'essai et résultats de mesure.)

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz wurde von H. TERTSCH (1) auf die Notwendigkeit einer scharfen Trennung zwischen Kristall- und Gefügehärte hingewiesen. Bei der Kristallhärte handelt es sich um den Widerstand, den ein Einzelindividuum, ein Einkristall, dem Eindringen des Prüfkörpers entgegensetzt. Bei der Gefügehärte, die besser als Gefügefestigkeit zu bezeichnen sei, liegt dagegen die Frage vor, wie stark oder schwach die Bindungen sind, die benachbarte Kristalle aneinander ketten. Die Kristallhärte wird durch das Begriffspaar „hart—weich“ umschlossen, die Gefügefestigkeit dagegen durch die Begriffe „locker—fest“.

Von Tertsch wird weiterhin ausgeführt, daß sehr feinkristalline (pseudoisotrope) Werkstoffe bei der Prüfung der Eindringhärte eine eindeutige Zahlengröße ergeben, und daß hier die Unterscheidung von Kristallhärte und Gefügefestigkeit unmöglich ist. Ist aber die Kristallinität des Werkstoffes deutlich, d. h. läßt sich innerhalb eines Kristallkornes der vollständige Eindruck des Prüfkörpers erzielen, dann besteht kein pseudoisotropes Verhalten und damit schaltet sich von selbst eine Prüfung der Gefügefestigkeit mit dem Härteprüfgerät aus.

Diese hier kurz umrissenen Fragen spielen eine bedeutsame Rolle auch bei der Ermittlung der so-

genannten Härte von Schleifkörpern. Auch hier steht man vor der Notwendigkeit, zwischen der Härte des Einzelkornes und der Festigkeit der Bindung zu unterscheiden. Die Prüfung der Schleifscheibenhärte kann daher als Modellbeispiel für grundsätzliche Fragen der Härteprüfung dienen. Bekanntlich beschäftigt sich ein zahlreiches Schrifttum mit diesem technisch wichtigen Problem, so daß die hier gesammelten Erfahrungen auch auf allgemeine Fragen der Härteprüfung übertragen werden können.

Prüfung von Schleifscheiben

Ein Schleifkörper besteht aus einzelnen Schleifkörnern, die durch eine besondere Bindungsmasse mehr oder weniger fest zusammengehalten werden. Die Arbeitsweise eines Schleifkörpers hängt entsprechend von zwei Faktoren im wesentlichen ab. Das Einzelkorn soll möglichst hart sein, damit es seine Aufgabe als Werkzeug möglichst lange erfüllt. Von der Bindung dagegen müssen die beim Schneiden entstehenden dynamischen Kräfte aufgenommen werden. Ihre Festigkeit soll so gewählt sein, daß die einzelnen Körner erst dann herausbrechen, wenn deren Arbeitsfähigkeit erschöpft ist. Ist die Festigkeit der Bindung zu hoch, so werden die Körner auch dann noch festgehalten, wenn diese stumpf geworden sind.

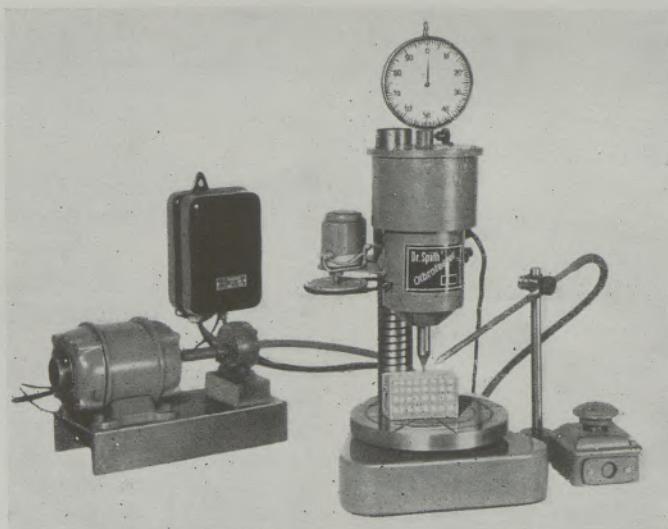


Abb. 1

Prüfgerät „Vibrotester“ zur Untersuchung der Dauerwechsellhärte

Die Scheibe ist „zu hart“, sie muß immer von neuem abgezogen werden, um die abgenutzten Körner zu beseitigen und neue Körner zum Eingriff zu bringen. Ist die Bindung dagegen zu „locker“, so fallen die einzelnen Körner heraus, ehe ihre Arbeitsfähigkeit erschöpft ist; die Scheibe ist „zu weich“. In diesem Fall ist wohl Selbstschärfung vorhanden, doch ist der Scheibenverbrauch hoch (2).

Schon im Jahre 1922 erließ der Verein Deutscher Werkzeugmaschinenfabriken ein Preisausschreiben zur Schaffung eines Prüfgeräts, das die Härte von Schleifkörpern erfassen soll. Hierbei wird gesagt, daß unter „Härte“ die Festigkeit des Bindemittels verstanden werden soll; es ist also die Kraft zu messen, die aufzuwenden ist, um die Körner aus der

Der Verbraucher von Schleifscheiben hegt die verständliche Erwartung, daß Scheiben gleicher Bezeichnung unter gleichen Arbeitsbedingungen sich gleichartig verhalten. Außerdem sollen die einzelnen Scheiben in sich homogen sein. In dieser Erwartung wird er noch bekräftigt durch Angaben, wonach geübte Prüfer sogar Bruchteile dieser Buchstabengrade mit Sicherheit feststellen könnten. Demgegenüber wird aber in den Normen der verschiedenen Länder immer wieder betont, daß es sich bei solchen Buchstaben-skalen nur um eine Norm für die Bezeichnung handeln könne. Schleifscheiben mit gleicher Bezeichnung von verschiedenen Herstellern geliefert, brauchen nicht und werden wahrscheinlich auch nicht die gleiche Schleifleistung zeigen.

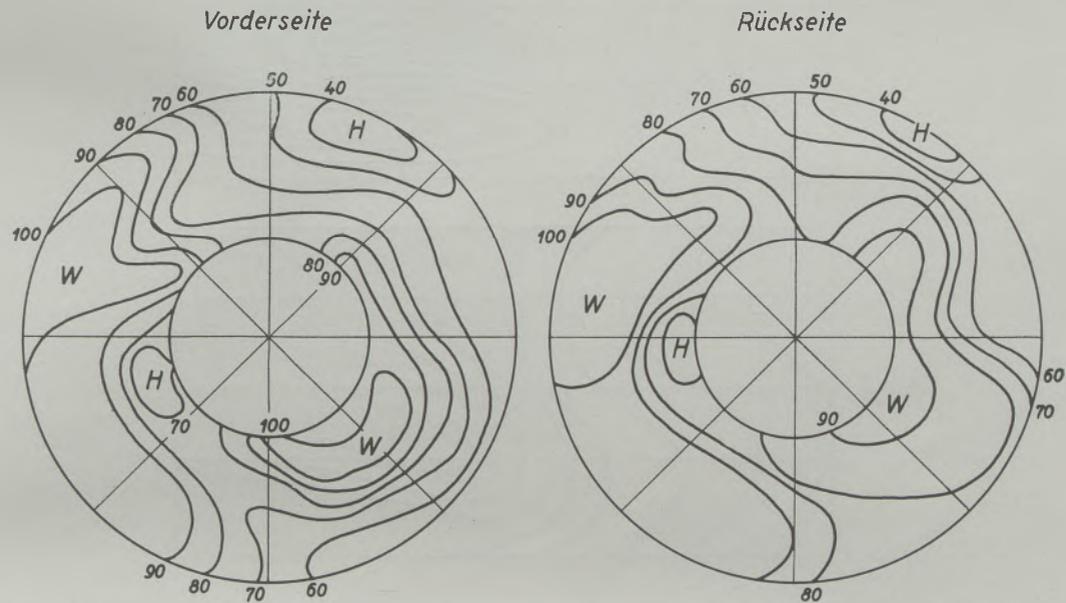


Abb. 2

Linien gleicher Eindringtiefe für Vorder- und Rückseite einer Scheibe

Bindung zu lösen. Seitdem wurden zahlreiche Vorschläge zur Ermittlung der Schleifscheibenhärte gemacht, wobei durch Ritzen, Bohren, Schaben, Einrollen, Sandstrahlen u. s. f. ein Maß für die Festigkeit des Bindemittels gesucht wird. Bei sehr feinkörnigen Schleifkörpern, z. B. Honsteinen, die also als pseudoisotrop anzusehen sind, wird der übliche Eindruckversuch nicht ohne Erfolg benutzt; mit wachsender Korngröße wird jedoch schnell die obere Grenze erreicht.

Trotz zahlreichen Bemühungen ist auch heute noch die Prüfung von Hand weit verbreitet, wobei mit Hilfe eines Stichels die Anstrengung beurteilt wird, die zur Herauslösung einzelner Körner aus ihrer Bindung aufzubringen ist. Damit entfällt aber die Möglichkeit einer zahlenmäßigen Bestimmung der Härte. Man begnügt sich daher heute mit der Kennzeichnung durch eine Buchstabenfolge. Nach der bekannten Norton-Skala werden die Härtegrade E, F, G für sehr weiche, bis zu U, W, Z für sehr harte Körper benutzt.

Dauerwechsellhärte

Bei den üblichen Festigkeitsprüfungen von Werkstoffen wird das Prüfstück bis zum Bruch belastet. Bekanntlich geben die so gewonnenen statischen Festigkeitswerte gewisse Vergleichswerte, doch sind sie nicht im Stande, das tatsächliche Verhalten unter den Belastungen des Betriebes zu kennzeichnen. In den letzten Jahrzehnten ging man daher immer mehr zum dynamischen Dauerversuch über.

An dieser Entwicklung hat merkwürdigerweise der Härteversuch bisher nicht teilgenommen. Hier wird meistens in einem einzigen Belastungsgang eine gewaltsame Verletzung der Oberfläche erzeugt. Im praktischen Betrieb werden die Oberflächen von Werkstücken aller Art aber nicht gewaltsam zerstört, vielmehr müssen wesentlich kleinere, aber sehr oft wiederholte Beanspruchungen aufgenommen werden, unter deren Wirkung sich ganz allmählich eine Schädigung einstellt. Insbesondere werden bei einer arbeitenden Schleifscheibe die einzelnen Körner nicht

gewaltsam aus ihrer Bindung herausgerissen, sie werden vielmehr ganz allmählich durch zahlreiche kleine Impulse in ihrer Bindung gelockert.

Die Schlußfolgerung ist zwingend, daß maßgebliche Kennwerte für die Bindefestigkeit, mit der die einzelnen Kristalle in einem Konglomerat festgehalten werden, nur im Dauerversuch zu ermitteln sind.

eine Rolle. Auch hier kann man also von einer „Gestaltfestigkeit“ sprechen.

Ähnlich wie im üblichen Dauerversuch streng genommen eine ganze Wöhlerkurve zur Klarlegung der Verhältnisse aufzunehmen ist, so muß — wenigstens bei grundsätzlichen Untersuchungen — auch der Dauerhärteversuch mit verschiedenen Belastungen

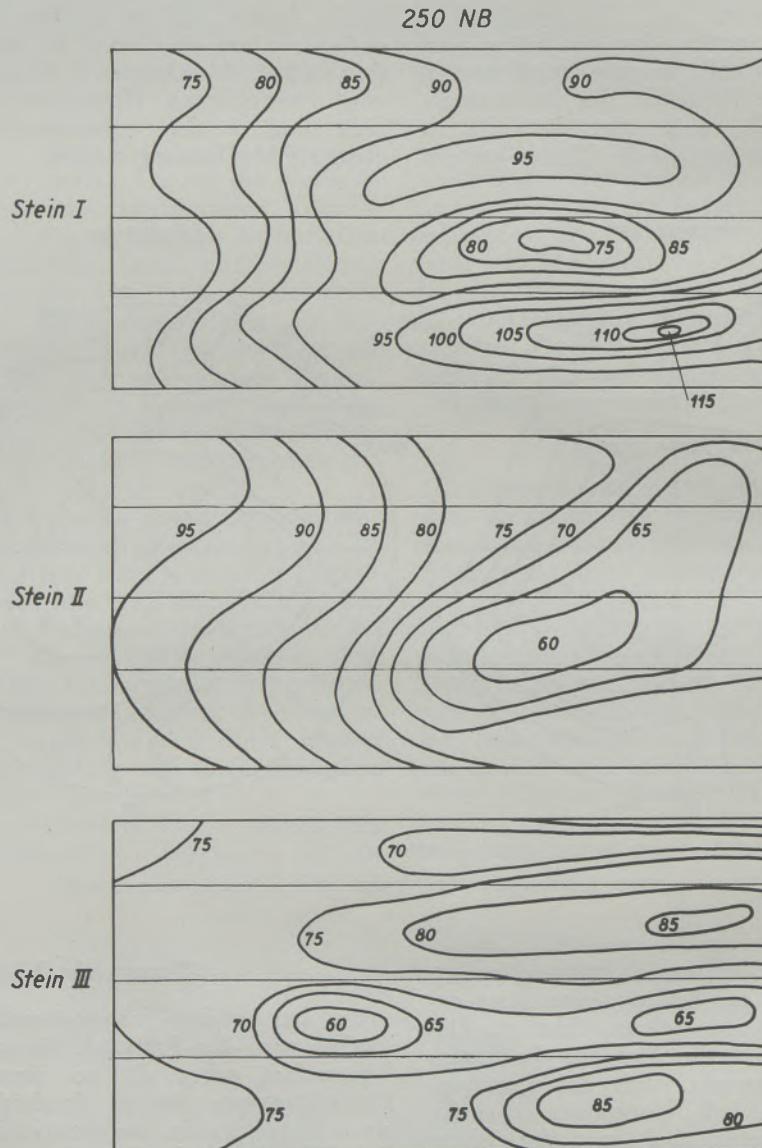


Abb. 3

Linien gleicher Eindringtiefe für drei verschiedene Honsteine gleicher Bezeichnung

Nur so können die vielfältigen Einflüsse erfaßt werden, die die Haltbarkeit eines Kornes in der Bindung bestimmen. erinnert sei z. B. an die weitgehende Beeinflussung der Ergebnisse von Dauerversuchen an üblichen Probestücken durch die Kerbwirkung. Entsprechend wird bei Dauerhärteversuchen nicht nur ein Materialwert für die Bindungsmasse selbst erfaßt, vielmehr spielt die räumliche Verteilung dieser Masse, die Porosität, Struktur, die Gestalt des Kornes u.s.f.

durchgeführt werden. Unter hohen Belastungen werden verhältnismäßig wenige Lastwechsel ausgehalten; ihre Zahl steigert sich immer mehr, je kleiner die Beanspruchung wird. Schließlich wird eine kritische Beanspruchung erreicht, die keine Lockerung mehr herbeizuführen vermag, so oft sie auch wiederholt werden mag. Ob ein Gefüge „fest“ oder „locker“ ist, kann nur in bezug auf eine bestimmte Beanspruchung entschieden werden. Es mag Gefüge geben, die gegen

hohe Beanspruchungen fester sind als andere; unter kleineren Beanspruchungen kann sich dieses Verhältnis umkehren (3).

Zur Ermittlung dieser dynamischen „Dauerwechsellhärte“ wurde ein Gerät „Vibrotester“ entwickelt (Abb. 1). Ein Meißel wird hierbei senkrecht auf die zu prüfende Oberfläche gesetzt. Nach Einschalten des Geräts führt dieser Meißel sehr schnelle Schwingungen in senkrechter Richtung aus und rotiert hierbei gleichzeitig um die Längsachse. Nach wenigen Sekunden sind bereits mehrere Tausend Lastwechsel aufgebracht, unter deren Wirkung die einzelnen Körner allmählich aus ihrer Bindung gelöst werden. Die Bindung wird hierbei zu feinstem Staub „zerschallt“, so daß der Meißel allmählich in die Oberfläche einsinkt. Die Tiefe dieses Einsinkens, ablesbar an einer Meßuhr, gibt ein quantitatives Maß für die „Weiche“ des untersuchten Körpers. Ein Relais setzt die Prüfung nach Ablauf einer bestimmten Zeit, etwa 5 bis 10 Sekunden, automatisch still. Ein kleines Gebläse dient zur Beseitigung des entstehenden Staubes aus dem Bohrloch.

Einige Versuchsergebnisse

Mit diesem Gerät wurden zahlreiche Versuche an verschiedenen Stoffen durchgeführt. Einige charakteristische Beispiele an Schleifscheiben, Honsteinen und Schleifkohlen seien im folgenden kurz beschrieben. Bei allen diesen Stoffen handelt es sich um künstliche Produkte, die im Laufe ihrer Herstellung einen Mischprozeß und einen Brennprozeß durchmachen. Von vornherein ist zu erwarten, daß kleine, physikalische Variationen, die bei diesen Prozessen unvermeidlich sind, sich in verhältnismäßig großen Schwankungen der Dauerwechsellhärte bemerkbar machen, so daß auch im praktischen Betrieb entsprechende Schwankungen auftreten müssen.

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden zahlreiche Einzelmessungen über die ganze Oberfläche verteilt angesetzt. Anschließend werden die Stellen gleicher Eindringtiefen miteinander verbunden, so daß diese Linien gleicher Eindringtiefe ein anschauliches Bild für die Verteilung der Härteeigenschaften ergeben.

Bemerkenswert ist ferner, daß sich bei diesen Versuchen zu Beginn der Meißel lediglich auf der Oberfläche dreht, ohne jedoch einzusinken. Erst wenn die entsprechende Anzahl von Lastwechseln aufgebracht ist, die zu einer Lockerung der an der Oberfläche liegenden Körner führt, werden diese Körner aus der Bindung gelöst. Anschließend sinkt der Meißel mehr oder weniger gleichmäßig weiter ein, da nunmehr die darunter liegenden Körner bereits durch vorangehende Belastung in ihrer Bindung gelockert wurden. Sind die Körner sehr groß, wie dies z. B. bei sehr grobkörnigen Schleifscheiben der Fall ist, so werden die Körner nicht als Ganzes aus ihrer Bindung gelöst; diese werden vielmehr ihrerseits „zerschallt“ und werden aufgesplittert, um dann als Einzelstücke aus der Bindung herauszufallen.

In Abb. 2 ist eine Schleifscheibenuntersuchung dargestellt. Die eingeschriebenen Zahlen bedeuten die Eindringtiefe des Meißels nach 10 Sekunden Schwingdauer. Links ist die Vorderseite, rechts die Rückseite

der Scheibe dargestellt. Offensichtlich ist die Härteverteilung, trotz ihres unruhigen Verlaufes für beide Seiten im wesentlichen gleich. Es zeigen sich jeweils zwei weiche Stellen, in denen die Weiche bis zu etwa 100 Einheiten ansteigt. Hierin sind je zwei harte Stellen eingelagert, in denen die Weiche bis zu 40 Einheiten absinkt. Die harten und weichen Zonen gehen somit durch die ganze Scheibe hindurch. Bemerkenswert ist ferner, daß trotz diesen verhält-

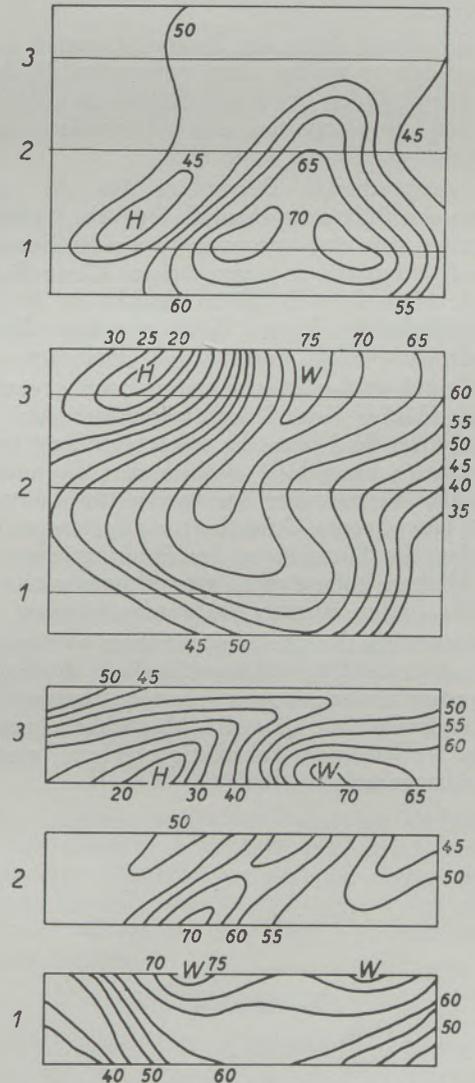


Abb. 4

Linien gleicher Eindringtiefe für Vorder- und Rückseite einer Schleifbürste (Kohle). Die drei unteren Skizzen stellen für drei verschiedene Querschnitte die innere Verteilung dar

nismäßig großen Schwankungen die Mittelwerte der Eindringtiefen für beide Seiten bis auf wenige Prozent übereinstimmen. Dieses Verhalten wurde immer wieder beobachtet.

In Abb. 3 sind drei Honsteine der gleichen Bezeichnung dargestellt. Die Seitenflächen der Steine wurden hierbei abgewickelt und die Linien gleicher Eindringtiefe wurden auch hier eingezeichnet. Die Schwankungen sind wesentlich geringer, doch erge-

ben sich aber auch hier keineswegs gleichmäßige Verteilungen.

Schließlich sei in Abb. 4 eine Durchmusterung für eine Schleifkohlenbürste gezeigt. Diese Bürste ist gekennzeichnet durch einen Bürstendruck von 350 g/cm^2 , eine Strombelastung von 62 A/cm^2 und eine Kollektorlaufgeschwindigkeit von 5 m/s . Die Kohle ist verhältnismäßig weich, so daß bereits nach einer Schwingdauer von nur 5 Sekunden genügend hohe Eindringtiefen, ebenfalls in $1/100 \text{ mm}$ gemessen, erzielt werden.

Auf der oberen Seite der Bürste ist gemäß Abb. 4 eine ausgedehnte weiche Zone vorhanden, in der an zwei nebeneinander liegenden Stellen die Maximalwerte von 70 Einheiten erreicht werden. Links schließt sich eine harte Zone an.

Eine entsprechende Darstellung für die andere Flachseite der Bürste ist ebenfalls in Abb. 4 gebracht. Hier breitet sich eine ausgedehnte weiche Zone von oben nach unten aus, in deren tiefster Rinne die Eindringtiefe bis auf 75 Einheiten absinkt. In der links sich anschließenden harten Zone erreichen die Eindringtiefen schließlich nur noch 20 Einheiten.

Auf Grund solcher Messungen an zwei gegenüberliegenden Flächen eines Körpers kann man sich auch ein ungefähres Bild über die Härteverteilung im Innern machen. In Abb. 4 sind in den drei unteren Skizzen die Verteilungen im Innern für die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Querschnitte aufgetragen. Hierzu werden die Einzelwerte der Eindringtiefen längs beider Flächen aufgetragen, worauf wenigstens ungefähr die Linien eingetragen werden können.

Diese wenigen Beispiele mögen hier genügen. Sie dürften die vielfältige Anwendbarkeit dynamischer Dauerwechsellhärtemessungen gezeigt haben. Ihre hohe Empfindlichkeit gibt die Möglichkeit, mannigfaltigen, verborgenen Fabrikationsfehlern, systematisch nachzugehen.

Zusammenfassung

Ähnlich der Entwicklung des statischen Belastungsversuchs zum dynamischen Dauerversuch muß auch der statische Eindruckversuch zur Ermittlung der Härte zum dynamischen Dauerwechsellhärteversuch weiter entwickelt werden. Ein entsprechendes Versuchsgerät „Vibrotester“ wird beschrieben. Einige Meßreihen an Schleifscheiben, Honsteinen und Kohlenbürsten für Elektromotore werden dargestellt.

Summary

Similarly to the development of the static load test into the dynamic fatigue test, the static indentation test for the determining of hardness must be developed into the dynamic fatigue vibration hardness test. An adequate testing device, i. e. the „Vibrotester“ is described. Several series of test results on grinding wheels, hones and carbon brushes for electric motors are described.

Résumé

Analogie au développement de l'essai statique sous charge l'indentation statique pour déterminer la dureté doit être développé à l'essai de dureté de la vibration continue. Un dispositif approprié d'essai à savoir le „vibrotester“ est décrit. Plusieurs séries d'essai des disque polisseur, hones et des balais en charbon pour moteurs électriques sont décrites.

Literaturverzeichnis

1. Tertsch, H., Mikrohärte-Prüfung und Praxis, Radex-Rundschau 1953, 126–128.
2. Späth, W., Physik der Schleifscheibenhärte. Werkstattstechnik und Betrieb, 37 (1943), 100/04.
3. Späth, W., Einige Bemerkungen zur Härte von Schleifkörpern, Werkstattst. u. Maschinenbau 41 (1951), 51/53.

Zur Wärmewirtschaft des koksbeheizten Kalkschachtofens

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

(Kein Luftüberschuß im koksbeheizten Kalkschachtofen; koksbeheizter Kalkschachtofen mit 43% CO₂ im Abgas; Brennzonen-Abgaswärme wird dann in der Vorwärmezone überwiegend wiedergewonnen und der Brennzone wieder zugeführt; thermischer Wirkungsgrad daher 83% bei sehr geringer Abgastemperatur.)

(Absence of excess air in the coke-fired lime shaft kiln. Waste gases of a coke-fired lime shaft kiln containing 43% CO₂. The major part of the heat in the combustion gases of the burning zone is recovered in the preheating zone and returned to the burning zone. Hence the thermal efficiency is 83%, and the waste gas temperature very low.)

(Au four droit à chaux chauffé à coke n'existe pas d'excédant d'air; four vertical à chaux avec 43% CO₂ aux gaz d'échappement; la chaleur perdue de la zone de cuisson est récupérée principalement dans la zone de préchauffage et reconduite à la zone de cuisson; par conséquent rendement thermique 83% à une température des gaz perdus peu importante.)

Einführung

Bei der Behandlung des Problems des Brennens von Kalkstein im koksbeheizten Kalkschachtofen hat HEILIGENSTAEDT (1) berechnet, daß bei 6900 kcal je kg Koks, 900° C Brennzonen-Abgastemperatur und einem als erträglich bezeichneten Luftüberschuß von 35 % zur Erzeugung des garen Kalkes mit 90 % freiem CaO 9,7 kg Koks je 100 kg Kalkstein erforderlich seien, was einem Wärmeaufwand von 669 kcal je kg Kalkstein oder 1170 kcal je kg Kalk entsprechen würde; die zugehörige Abgastemperatur wurde von Heiligenstaedt mit 384° C berechnet.

Vor Jahren hat der Verfasser bereits einen koksbeheizten Kalkschachtofen beschrieben (2), (3), der nur 875 kcal Wärme je kg Kalk mit 91,4 % freiem CaO im Dauerbetrieb bei einem thermischen Wirkungsgrad von 79 % verbraucht.

Der vorerwähnte Wärmefachmann ist 1953 in einer Ausarbeitung (4) zum Ergebnis gekommen und hält auch daran fest, daß

1. bei 43 % CO₂ und 57 % N₂ im Abgas der erzeugte Kalk zu 25 % nicht entsäuert sei,
2. zur Erzeugung eines Kalkes mit 93 % freiem CaO mindestens $790 + 261 = 1051$ kcal/kg Kalk aufgewendet werden müßten, wobei die erwähnten 261 kcal/kg Kalk als zu deckende Wärme fehlmengen in der Brennzone angegeben werden und
3. somit hohe Abgastemperaturen beim koksbeheizten Kalkschachtofen unvermeidbar seien.

Der Inhalt dieser Ausarbeitung ist in Kalkwerkreisen erörtert worden. Dem Wunsche, eine klärende Veröffentlichung zu bringen, komme ich hiermit nach.

Die nachstehenden Ausführungen sollen beweisen, daß bei 43 % CO₂ und 57 % N₂ im Abgas nur 857 kcal Koksverbrennungswärme bzw. 851 kcal Koksheizwert je kg Kalk mit 93 % freiem CaO resultieren und sich in diesem Falle sowohl im Hauptwärmesystem (Brenn- und Kühlzone) als auch im Nebensystem (Vorwärmesystem) ausgeglichene Wärmebilanzen und niedrige Abgastemperaturen ergeben. An Hand eines übersichtlichen Bildes sollen ferner die Formeln für die Wärmebilanzgleichung

veranschaulicht und frühere Ausführungen (5) ergänzt werden.

I. Luftfaktor

Windmengenmessungen und falschluftfreie Abgasproben haben in den letzten Jahren eindeutig ergeben, daß koksbeheizte Kalkschachtofen niemals mit einem Luftüberschuß von 20—50 % fahren, wie dies bisher angenommen wurde (1), und daß in koksbeheizten Kalkschachtofen, die einen garen Kalk erzeugen, ein Luftüberschuß von mehr als 2 bis 5 % nicht realisierbar ist. Vielmehr arbeiten die koksbeheizten Kalkschachtofen mit einem Luftfaktor 0,85 bis 0,92 und nur moderne und richtig geführte mit einem Luftfaktor 0,99 bis 1,02. Aus diesem Grunde liegt der Wärmeaufwand bei richtig geführten Öfen in der Praxis (2), (3), auch ganz wesentlich unter den von Heiligenstaedt berechneten 1170 bzw. 1051 kcal/kg Kalk.

II. Verbrennungsgasmenge

1 kg Reinkoks ergibt bei luftsatter Verbrennung 8,81 Nm³ feuchtes bzw. 8,69 Nm³ trockenes Verbrennungsgas. Das trockene Verbrennungsgas besteht aus 20,65 % CO₂ und 79,35 % N₂, wobei die unbedeutende Menge an SO₂ dem Kohlendioxyd zugerechnet worden ist.

III. Kalkstein-CO₂

Es fallen 0,397 Nm³ Kalkstein-CO₂ je kg freies CaO an. Bei 93 % freiem CaO im Kalk werden also 0,369 Nm³ Kalkstein-CO₂ je kg Kalk ausgetrieben. (Bei weniger als 93 % freiem CaO ergibt sich eine geringere Kalkstein-CO₂-Menge je kg Kalk und wegen der geringeren Abgasmenge je kg Kalk eine noch geringere Abgastemperatur als unten berechnet.)

IV. Auswertung der Abgasanalyse

1 Nm³ trockenes Abgas enthält 0,430 Nm³ CO₂ und 0,570 Nm³ N₂. Von den 0,430 Nm³ CO₂ entfallen $0,570 \cdot \frac{20,65}{79,35} = 0,148$ Nm³ auf Verbrennungs-CO₂ und 0,282 Nm³ auf Kalkstein-CO₂. Die trockene Brennzonenabgasmenge ist somit $0,369 : 0,282 = 1,308$ Nm³ je kg Kalk, davon 0,369 Nm³ Kalkstein-CO₂ und 0,939 Nm³ trockenes Verbrennungs-

gas (= 0,951 Nm³ feuchtes Verbrennungsgas). Es strömen also 0,369 + 0,951 = 1,320 Nm³ feuchtes Brennzonenabgas je kg Kalk in die Vorwärmezone ein, in welcher noch 0,056 Nm³ Wasserdampf aus Kalkstein- und Koksfeuchtigkeit hinzutreten (5), so daß also 1,376 Nm³ feuchtes Abgas je kg Kalk aus dem Steinspiegel austreten.

Das Brennzonenabgas führt der Vorwärmezone bei 900° C Brennzonenabgastemperatur 1,32 · 370 = 488 kcal je kg Kalk zu. Da in der Vorwärmezone 450 kcal/kg Kalk für die Vorwärmung des Kalksteines und Kokes, die Wasserverdampfung und den Wandverlust verbraucht werden (5), so bleiben nur 38 kcal Abgaswärme je kg Kalk übrig. Bei 1,38 Nm³ feuchtem Abgas/kg Kalk liegt somit die wahre Abgastemperatur — ohne Falschluff — unter 80° C. Wärmeverluste durch den Ofenkopf, welche die Abgastemperatur noch tiefer herabdrücken, sind hierbei nicht einmal berücksichtigt.

Hat der Koks frei Ofen nicht 8 %, sondern durch Regen während des Transportes und der Lagerung 12 bis 15 % Wassergehalt, oder hat der Kalkstein mehr als 2 % Feuchtigkeit, so ergeben sich Abgastemperaturen von nur 40 bis 60° C, so daß bei Unterschreitung des Taupunktes weiße Nebelschwaden aus dem Ofen strömen.

Ferner haben Messungen und Rechnungen ergeben, daß das mittlere Temperaturintervall Abgas — Gut an der Grenze zwischen Brenn- und Vorwärmezone unter 100° C liegt und man mit einer Brennzonenabgastemperatur von nur 875° C rechnen muß, wenn gewisse Bedingungen vorliegen. (Die Kalzinierung setzt an der Kalksteinoberfläche wegen des geringen CO₂-Teildruckes schon bei 830° C ein). Bei 875° C Brennzonenabgastemperatur verringert sich der Abgaswärmeverlust bei 2 % Kalkstein- und 8 % Koksfeuchtigkeit auf 25 kcal/kg Kalk und ergibt nur eine Abgastemperatur von 50° C (ohne Falschluff). Zur Vermeidung der Unterschreitung des Taupunktes muß man daher die modernen Kalköfen auch in der Vorwärmezone gut isolieren.

In früheren Veröffentlichungen (2) (3) konnte der Verfasser nachweisen, daß sich bei 41 % CO₂ im Abgas eine gemessene Abgastemperatur von 60° C und eine wahre — ohne Falschluff — von 80° C ergab. Inzwischen sind erheblich bessere Kalkschachtofen gebaut worden, die mit 42 bis 43 % CO₂ im Abgas fahren.

V. Wärmeverbrauch je kg Kalk

Bei 0,536 kg Kohlenstoff in 1 Nm³ CO₂ ist der Verbrauch an Koks-kohlenstoff 0,536 · 0,148 = 1,31 kg Kohlenstoff je kg Kalk, was einem Verbrauch von 0,108 kg Reinkoks je kg Kalk entspricht. Der Wärmeverbrauch ist also 0,108 · 7934 = 857 kcal Verbrennungswärme oder 851 kcal Heizwert je kg Kalk mit 93 % freiem CaO. Er liegt also 19 % (!) unter dem von Heiligenstaedt berechneten, angeblichen Mindestwärmeverbrauch von 1051 kcal je kg Kalk. (Letzterer würde bei einer Nutzwärme von 760 · 0,93 = 707 kcal/kg Kalk einen thermischen Wirkungsgrad von nur 67 % und natürlich eine Abgastemperatur von mehr als 200° C ergeben.)

VI. Thermischer Wirkungsgrad

Wenn mit 43 % CO₂ im Abgas gefahren wird, ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von $\frac{760 \cdot 93}{851} = 83 \%$. In der Bundesrepublik Deutschland und in anderen Ländern sind thermische Wirkungsgrade von 80 % erreicht und überschritten worden. Selbst in den USA, wo man auf gute Wärmewirtschaft bei den relativ geringen Brennstoffkosten keinen besonders großen Wert legt, werden thermische Wirkungsgrade von 78 % erreicht (6).

VII. Wärmebilanzen

Sowohl im Hauptwärmesystem (Brenn- und Kühlzone) als auch im Nebenwärmesystem (Vorwärmezone) sind Wärmezugang und -abgang nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie gleich. Es wird auf Abb. 1 verwiesen.

Dennt man X die Koksverbrennungswärme, die zum Brennen von 1 kg Kalk erforderlich ist, W₁ den Wandverlust des Hauptwärmesystems, W₂ den Wandverlust des Nebenwärmesystems, N die Nutzwärme, K die Kalkabwärme, B die Brennzonenabgaswärme, S die Schüttgutwärme beim Eintritt in die Brennzone, V die Verdampfungswärme des Kalkstein- und Koks-

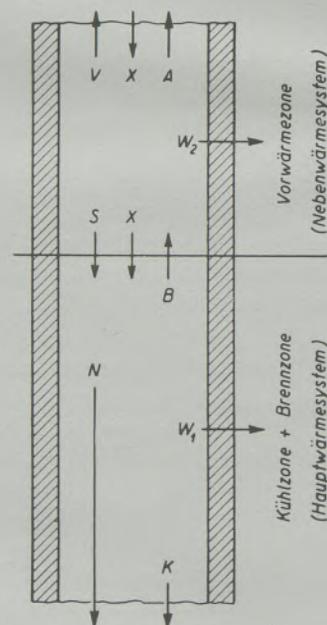


Abb. 1
Wärmebilanzen

wassers und A die Abgaswärme, alles ausgedrückt in kcal/kg Kalk, so gelten folgende Wärmebilanzgleichungen (siehe Abb. 1):

$$\text{Hauptwärmesystem: } X + S = N + K + W_1 + B \quad [1]$$

$$\text{Nebenwärmesystem: } B = S + V + W_2 + A \quad [2]$$

Gleichung 2 wurde vom Verfasser schon früher behandelt (5). Gleichung 1 würde für die vorstehende Rechnung lauten:

$$857 + (367 + 31) = 707 + 20 + 40 + 488.$$

Eine Wärmefehlmenge von 261 kcal/kg Kalk (siehe Einführung) ist somit nicht zu verzeichnen; viel mehr ist die Wärmebilanz des Hauptwärmesystems ausgeglichen.

VIII. Der ideale, technisch erreichbare koksbeheizte Kalkschachtofen

Wird durch die Beachtung der Regeln, die der Verfasser kürzlich in dieser Zeitschrift dargelegt hat (7), für völlig CO-freies Abgas bei allerbesten Schachtofenisolation gesorgt, so ist es möglich, mit nur 793 kcal Koksheizwert je kg Kalk mit 92% freiem CaO auszukommen. Die Gliederung der Wärmebilanz dieses technisch erreichbaren koksbeheizten Kalkschachtofens, der mit 87,4% ther-

Das trockene, falschlufffreie Abgas hat folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Verbrennungs-kohlensäure | 0,181 Nm ³ /kg Kalk | |
| Kalkstein-kohlensäure | 0,365 Nm ³ /kg Kalk | |
| CO ₂ insgesamt | 0,546 Nm ³ /kg Kalk | = 44,0% |
| N ₂ | 0,695 Nm ³ /kg Kalk | = 56,0% |
| S u m m e | 1,241 Nm³/kg Kalk | = 100,0% |

Ein höherer CO₂-Gehalt als 44% im Abgas nach der Orsatanalyse ist kaum erreichbar; doch dürfte die Kalkindustrie mit dem bei 44% CO₂ im Abgas erreichten thermischen Wirkungsgrad von über 87%

Zahlentafel 1

Wärmebilanz des technisch erreichbaren koksbeheizten Kalkschachtofens mit 793 kcal Wärmeaufwand je kg Kalk mit 92% fr. CaO

| | kcal/kg Kalk | in Prozent |
|---------------------------------------|------------------------------|----------------|
| Entsäuerungswärme | 699 | 87,38% |
| Kalkabwärme | 10 | 1,25% |
| Unverbranntes | 8 | 1,00% |
| Wandverlust | 35 | 4,38% |
| Verdampfung Steinwasser | 20 | 2,50% |
| Verdampfung Kokswasser | 7 | 0,87% |
| Abgaswärme | 21 | 2,62% |
| Verbrauch an Verbrennungswärme | 800 | 100,00% |
| Verbrauch an Heizwert | 800 — 7 = 793 kcal/kg | |

mischem Wirkungsgrad arbeitet, ist in der Zahlentafel 1 wiedergegeben und in den Zahlentafeln 2 und 3 ausführlich erläutert.

Bei der Berechnung wurde zugrunde gelegt ein Rohkoks mit 9% Asche- und 9% Wassergehalt, dessen Verbrennungswärme 6506 kcal/kg und dessen Heizwert 6452 kcal/kg Rohkoks beträgt. Die feuchte Verbrennungsgasmenge ist 8,807 Nm³/kg und die trockene Verbrennungsgasmenge 8,689 Nm³/kg Reinkoks; letztere besteht aus 20,6% CO₂ und 79,4% N₂. Die feuchte Verbrennungsgasmenge beträgt $8,807 : 7934 = 0,001110$ Nm³/kcal Verbrennungswärme, und es errechnet sich eine feuchte Abgasmenge von 1,309 Nm³/kg Kalk am Steinspiegel, die sich aus 0,888 Nm³ feuchtem Verbrennungsgas, 0,365 Nm³ Kalkstein-CO₂ und 0,056 Nm³ Wasserdampf aus Stein und Koks zusammensetzt. Das aus dem Steinspiegel austretende Abgas enthält (siehe Zahlentafel 3, Punkt 8) 21 kcal : 1,309 = 16 kcal/Nm³ Abgas, so daß seine Temperatur 47° C bezogen auf die Außentemperatur, im Jahresdurchschnitt also absolut $47 + 9 = 56$ ° C beträgt.

im Vergleich zu anderen Industrien mehr als zufrieden sein.

Die Höhe der Oxydationszone (Verbrennungszone) des koksbeheizten Kalkschachtofens ist, wie die Praxis zeigt und sich auch aus den Wahrscheinlichkeitsgesetzen ergibt, dem Quadrat des reziproken Wärmeaufwandes in kcal/kg Kalk verhältnismäßig. Eine Senkung des Wärmeaufwandes je kg Kalk bedeutet also eine wesentliche Erhöhung der Oxydations- und damit der Entsäuerungszone und eine Senkung der maximalen Brenntemperatur des Ofens. Daher wird die Kalkqualität um so besser, je geringer der CO-Gehalt und je größer der CO₂-Gehalt des Abgases ist. Durch die Wahl eines gröberen und scharf klassierten Kokes kann man die maximale Brenntemperatur noch weiter herabdrücken.

Die Erzeugung von hartbrandfreiem Kalk setzt die allerbeste Wärmewirtschaft und große Schachtofen volumina und -leistungen voraus, da nur bei solchen Öfen der Wandverlust auf 35 kcal/kg Kalk und darunter gesenkt werden kann. Die obigen

Zah lentafel 2

Wärmebilanz des Hauptsystems (Kühl- und Entsäuerungszone) des technisch erreichbaren koksbeheizten Kalkschachtofens

| | Zugang | Abgang |
|---|-----------------|-------------|
| | in kcal/kg Kalk | |
| 1. Verbrennungswärme aus Koks | 800 | — |
| 2. Kalksteinwärme (800°C): $1,72 \cdot 211$ kcal = | 363 | — |
| 3. Trockenkokswärme (800°C): $0,112 \cdot 274,4$ = | 31 | — |
| 4. Verzehr an Entsäuerungswärme: $760 \cdot 0,92$ = | — | 699 |
| 5. Wandverlust (Kühl- und Entsäuerungszone) | — | 25 |
| 6. Kalkabwärme (54°C): $54 \cdot 0,185$ = | — | 10 |
| 7. Unverbranntes: 1% von 800 kcal = | — | 8 |
| 8. Abwärme der Kalkstein-CO ₂ (875°C): $0,365 \cdot 455$ = | — | 166 |
| 9. Abwärme des Verbrennungsgases (875°C): $0,888 \cdot 322$ = | — | 286 |
| Bilanzsumme: | <u>1194</u> | <u>1194</u> |

Zah lentafel 3

Wärmebilanz des Nebensystems (Vorwärmezone) des technisch erreichbaren koksbeheizten Kalkschachtofens

| | Zugang | Abgang |
|---|-----------------|------------|
| | in kcal/kg Kalk | |
| 1. Kalkstein-CO ₂ (siehe Zah lentafel 2, 8) | 166 | — |
| 2. Verbrennungsgas (siehe Zah lentafel 2, 9) | 286 | — |
| 3. Kalksteinwärme (siehe Zah lentafel 2, 2) | — | 363 |
| 4. Trockenkokswärme (siehe Zah lentafel 2, 3) | — | 31 |
| 5. Wandverluste der Vorwärmezone | — | 10 |
| 6. Verdampfungswärme Steinwasser (2% = 34 g) | — | 20 |
| 7. Verdampfungswärme Kokswasser | — | 7 |
| 8. Abgaswärme (Saldo): $1,309 \text{ Nm}^3$ zu 16 kcal/Nm^3 | — | 21 |
| Bilanzsumme: | <u>452</u> | <u>452</u> |

Ausführungen zeigen, daß es auf die CO-Freiheit der Abgase ankommt, wenn man hartbrandfreien Kalk erzeugen will, und dies hat nach dem Boudouardschen Gesetz zur Voraussetzung, daß einerseits die Berührungszeit Gas — Koks kurz, die Gasgeschwindigkeit also groß ist und andererseits die maximale Brenntemperatur durch die oben erwähnten Maßnahmen gering gehalten wird.

Zusammenfassung

Bei einem richtig konstruierten und insbesondere richtig geführten koksbeheizten Kalkschachtofen ist der thermische Wirkungsgrad 80 % und mehr, weil der größte Teil der fühlbaren Wärme der etwa 900° C heißen Brennzonenabgase in Form fühlbarer Wärme des vorgewärmten Kalksteines und Trocken-

kokes der Brennzone wieder zugeführt wird. Dies ist der Grund, daß bei 43 % CO₂ im Kalkofenabgas ein garer Kalk mit 93 % freiem CaO erzeugt wird. Da der Anteil der nicht zurückgewonnenen Brennzonen-Abgaswärme nur gering ist, ergeben sich auch sehr niedrige Abgastemperaturen. Die Praxis hat dies bestätigt.

Summary

The thermal efficiency of a correctly designed coke-fired lime shaft kiln, particularly if properly operated, is 80 % or more, because the major part of the sensible heat of the combustion gases of the burning zone, which have a temperature of approximately 900° C, is returned to the burning zone as sensible heat in the preheated limestone and the

dry coke. This is the reason why with lime kiln waste gases containing 43 % CO_2 a well burned lime containing 93 % free CaO is produced. As the unrecovered part of the heat in the combustion gases of the burning zone is very small, the temperature of the waste gases is low. Practice has confirmed this.

Résumé

Le rendement thermique d'un four vertical à chaux chauffé à coke, bien construit et surtout bien conduit est de l'ordre de 80 % et même de plus, parce-

que la plus grande partie de la chaleur sensible de la zone de cuisson d'une température de 900°C est reconduite à la zone de cuisson en forme de chaleur sensible de la castine préchauffée et du coke sec. C'est pourquoi que dans les gaz d'échappement du four à chaux a une teneur de 43 % de CO_2 il se produit une chaux frittée à 93 % de CaO libre. — La proportion de la chaleur des gaz perdue non récupérée de la zone de cuisson étant insignifiante il en résultent des températures très basses des gaz perdus. Ce fait a été confirmé par la pratique.

Literaturverzeichnis

1. Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, 3. Auflage, 1951, Verlag Stahleisen Düsseldorf, Seite 371.
2. Eigen, H., Ermittlung der echten Wärmeverluste beim Kalkbrennen, Stahl und Eisen 1949, Seite 158—161.
3. Eigen, H., Rationelles Kalkbrennen, TIZ-Zbl. 74 (1950), Seite 120—121.
4. Heiligenstaedt, W., Unveröffentlichte Arbeit, Februar 1953.
5. Eigen, H., Die Abgastemperatur des koksbeheizten Kalkschachtofens, Zement—Kalk—Gips 5 (1952), Seite 254—257.
6. Azbe, V. J., Evolution and development of kiln efficiencies, Rock Products, August 1951, Seite 161.
7. Eigen, H., CO -Verlust und Abgaswärmeverlust des koksbeheizten Schachtofens, Radex-Rundschau 1953, Heft 9/10.

Über den Betrieb und neuere Haltbarkeitsergebnisse basisch zugestellter Siemens-Martin-Öfen

Von L. Hütter, Radenthein

(Temperaturen in Siemens-Martin-Öfen; Einstellung der Pufferfedern und Gewölbebewegung; Eisenoxydaufnahme durch basische Steine; Stein- und Mediumtemperaturmessungen in den Gitterkammern; Temperaturverlauf im nachgesetzten Gewölbe; Brennstoffeinsparung bei richtigem Anheizen; Gewölbestärke - Gewölbetemperatur; Chromrückgewinnung im Siemens-Martin-Ofenbetrieb; Haltbarkeitsvergleiche österreichischer und ausländischer basischer Erzeugnisse.)

(Temperatures in open-hearth furnaces. Adjustment of buffer springs, and roof movement. Infiltration of iron oxide into basic refractories. Measuring temperature of the checker bricks and of the gas or air in checker chambers. Temperature drop in the roof after the installation of filler bricks. Correct heating up of the furnace results in fuel economy. Roof thickness and roof temperatures. Chrome recovery in open-hearth operations. Comparisons between the service life of basic refractories of Austrian and foreign manufacture.)

(Les températures aux fours Martin; réglage des vérins et mouvement de la voûte; l'infiltration d'oxyde de fer dans des briques basiques; mesurage des températures et des briques dans les chambres à air et à gaz; écoulement de température dans la voûte réparée par de briques de recharge; par l'allumage correct du four des combustibles sont économisés; la température et l'épaisseur de la voûte; récupération du chrome aux fours Martin; comparaison entre la durée et le comportement des briques réfractaires basiques de provenance autrichienne et étrangère.)

I. Praktische Beispiele

Im allgemeinen werden in S.M.-Öfen Temperaturen gemessen, die nach amerikanischen Angaben zwischen 1700 und 1870° C liegen, wobei die Oberfläche des Schmelzbades erwiesenermaßen um 15 bis 60° C kälter ist als das Gewölbe und die Wände des Herdraumes. Trotzdem muß bei diesen Öfen mit Wandtemperaturen zum Zeitpunkte des Abstiches

mittlere Ofentemperatur auf 1500 bis 1550° C, je nach Schnelligkeit des Einsetzens. Nach dem Einsetzen beträgt der Temperaturanstieg des Oberofens etwa 1° C/min. Etwa eine Stunde vor dem Einlaufen wird meist eine Temperatur des Gewölbes von etwa 1720° C erreicht, die im weiteren Verlauf der Schmelze nur mehr geringfügig überschritten wird. Bis zum Abstich sinkt die Temperatur durch Gas-

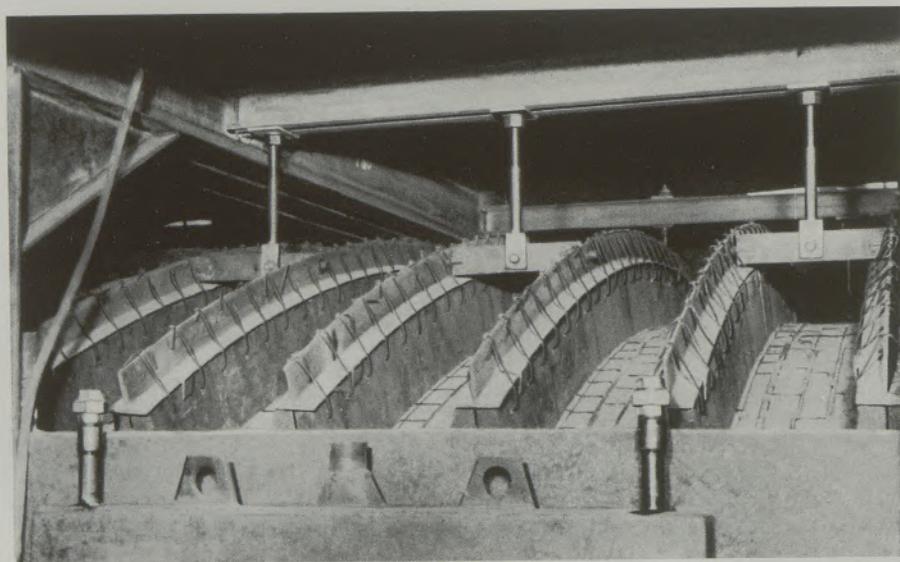


Abb. 1

Ansicht der Radentheiner Hängestützkonstruktion

zwischen 1580 und 1700° C gerechnet werden. Auch aus dem Bericht Nr. 106 des Stahlwerksausschusses des VDEh (1) ist zu entnehmen, daß eine Herdtemperatur nach dem Abstechen von etwa 1550° und eine Temperatur des übrigen Oberofens von 1650° C festzustellen ist. Während des Einsetzens sinkt die

drosseln, Erz-, Kalk- und Ferromanganzugabe auf etwa 1650° C. Die Flammentemperaturen bewegen sich in den Grenzen 1700 bis 1880° C.

Diese beiden Literaturstellen beleuchten deutlich die thermischen Anforderungen, die an ein Gewölbe gestellt werden und man kann die Wichtigkeit der

Vorschriften, die für eine richtige Gewölbebehandlung unter der Voraussetzung korrekter Flammen- und Betriebsführung gegeben werden, nicht stark genug herausstreichen. Wenn auch die hohe Druckfeuerbeständigkeit bei 2 kg/cm^2 Belastung der Chrommagnesium-Gewölbesteine mit einem t_c von 1590° bis 1630° C ausreichend erscheint, so ist den statischen und thermischen Beanspruchungen (2) kein so großer Spielraum nach oben gegeben, wie in Stahlwerkerkreisen meist angenommen wird.

Zur ausführlichen Behandlung dieser Frage soll der für einen ununterbrochenen Betrieb ausschlaggebende und wichtigste Ofenteil, das Gewölbe, herausgegriffen werden. Abb. 1 gibt die wesentlichen Teile eines fertig zugestellten S.M.-Ofengewölbes wieder. Ohne auf die Einzelheiten der Verlegung des Gewölbes näher einzugehen, wird im nachfolgenden die Gewölbekontrolle bei Inbetriebsetzung eines basisch zugestellten S.M.-Ofens beschrieben.

Die vorher geprüften Pufferfedern sind auf die errechneten Längen einzustellen und sollen grundsätzlich auf diesen Längen erhalten bleiben. Es empfiehlt sich, die Federn zu numerieren und auch die Scheitelmeßstellen, die auf die Furchenfelder aufgebracht werden, mit Zeichen zu versehen. Eine zur Kontrolle dieser Werte angelegte Gewölbetabelle soll während der Inbetriebsetzung und auch später laufend geführt werden (siehe Tabelle 1).

Ausgehend von dem Gedanken, daß das Gewölbe in der geometrisch korrekten Kreisbogenform erhalten bleiben soll, wird durch die Pufferfedernkontrolle bei gleichzeitiger Beobachtung der Scheitel-

meßstellen, verhindert, daß die Fugen am Außenende der Steine aufgehen, da dies infolge der Kantenpressung zu einem verstärkten Abplatzen im Betrieb führen kann. Aus Abb. 2 sind einige für die Gewölbekontrolle notwendige Einrichtungen ersichtlich.

Als Beispiel für den Temperaturverlauf während des Anheizens soll die Inbetriebsetzungstabelle eines 60-t-Ferngasofens dienen (Tabelle 2).

Beim Anheizen selbst ist auch bei basischen Gewölben danach zu trachten, eine möglichst stetig ansteigende Temperaturkurve zu erhalten. Abb. 3 zeigt die Anheizkurven, nach denen von Kriegsbeginn bis Jänner 1953 gearbeitet wurde. (Siehe auch Radex-Rundschau, Heft 1/1953, Seite 36.) K. Guthmann gab am 16. 5. 1942 bei seinem Vortrag in Leoben die Steigerung bis 200° C von $25^\circ/\text{h}$ und ab 200 bis 300° C eine Temperaturdifferenz von $12^\circ/\text{h}$ an. Eine Gewölbeinnentemperatur bei einem in Betrieb befindlichen Ofen von 1760 bis 1800° C bei Chrommagnesiumsteinen gibt er als normal an.

Die jetzt angewendete Anheizmethode unterscheidet sich um ein Geringes von dieser angegebenen Temperatursteigerung, wobei vor allem darauf gesehen wird, daß die Anheizzeit möglichst verkürzt wird, um Kosten für das Anheizen zu sparen und durch frühzeitige Produktion den Ofenausnutzungsgrad zu erhöhen. Es müssen daher folgende Punkte beachtet werden:

1. Meßpegel setzen.
2. Vor dem Gasgeben Gewölbescheitel methodisch um etwa 5 mm senken.

Tabelle 2
Temperaturmessung bis zur 1. Schmelze

| Tag | Zeit | Gas m^3/h | Luft m^3/h | Öl l/h | rechts t° 1. Kammer | rechts t° 2. Kammer | links t° 3. Kammer | links t° 4. Kammer | unten t° Esse- Haupt- Kammer | oben t° Kamin | Mittel der vier Kammer- tempera- turen |
|--------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------|--|
| 19. 9. | 15 ^h | Notbrenner 100 | — | — | 125° | 120° | 140° | 130° | 100° | 90° | 129° |
| 20. 9. | 9 ^h | 600 | 5000 | — | 155° | 145° | 195° | 180° | 140° | 130° | 169° |
| 20. 9. | 13 ^h | 900 | 5000 | — | 240° | 270° | 220° | 190° | 150° | 140° | 230° |
| 20. 9. | 20 ^h | 1000 | 5000 | — | 280° | 340° | 240° | 220° | 220° | 210° | 245° |
| 21. 9. | 7 ^h | 1500 | 12000 | — | 480° | 490° | 445° | 410° | 270° | 245° | 456° |
| 21. 9. | 10 ^h | 1750 | 16000 | — | 620° | 595° | 570° | 560° | 300° | 270° | 586° |
| 21. 9. | 17 ^h | 1750 | 16500 | — | 750° | 745° | 665° | 680° | 335° | 315° | 710° |
| 22. 9. | 8 ^h | 2000 | 14500 | 15 | 860° | 860° | 760° | 780° | 360° | 350° | 820° |
| 22. 9. | 14 ^h | 2000 | 14500 | 20 | 930° | 925° | 860° | 865° | 420° | 385° | 896° |
| 22. 9. | 19 ^h | 2000 | 14500 | 20 | 930° | 940° | 870° | 840° | 440° | 400° | 895° |
| 23. 9. | 8 ^h | 2000 | 14500 | 30 | 940° | 960° | 880° | 860° | 440° | 416° | 910° |
| 23. 9. | 12 ^h | 2200 | 14500 | 30 | 1020° | 1000° | 930° | 910° | 440° | 420° | 965° |

3. Rippen mittels Druckbolzen niederdrücken.
4. Gasgeben und darauf achten, daß die Flamme nicht gegen das Gewölbe schlägt.
5. Alle Muttern der Pufferfederschrauben sofort um weitere 3 bis 5 mm lösen, da das Gewölbe 10 bis 15 Minuten nach dem Gaseinlassen am abziehenden Kopf zu steigen beginnt.
6. Etwa 30 Minuten nach Gasgeben Druckbolzen um etwa 1 cm lösen.
7. Nach dem Umsteuern ist derselbe Vorgang für die andere Ofenseite zu wiederholen.
8. Bis zum Erreichen der Betriebstemperatur sind ungefähr alle zwei Stunden die Meßpegel am Gewölbe zu kontrollieren und nach deren Höhe sowie nach der Stellung der Pufferfedern, diese zu regeln.

mittleren Verschleiß von 50—60 mm in 12 Wochen. Das wäre also 5 mm pro Woche. Wenn es gelingt, das Gewölbe vor direktem Kontakt mit der Flamme und vor häufigem Einfluß der Kaltluft zu schützen, so wird dieses als normal anzusehende Verschleißtempo gehalten.

Eine genaue Beobachtung des Gewölbezustandes ist nur unter Anwendung regelmäßiger Kontrollen mit Meßinstrumenten möglich. Zu diesem Zwecke werden bei manchen Werken Thermolemente in die Gewölbesteine eingebaut, um so regelmäßig die abnehmende Gewölbestärke temperaturmäßig zu erfassen (Abb. 4). Diese Methode, deren Genauigkeit für den rauhen Ofenbetrieb genügt, indem man bei Aussetzen der Anzeige des Thermolementes einen Abstand der Lötstelle von 3—5 cm von der Gewölbeinnenfläche schätzt, setzt den Betriebsmann in

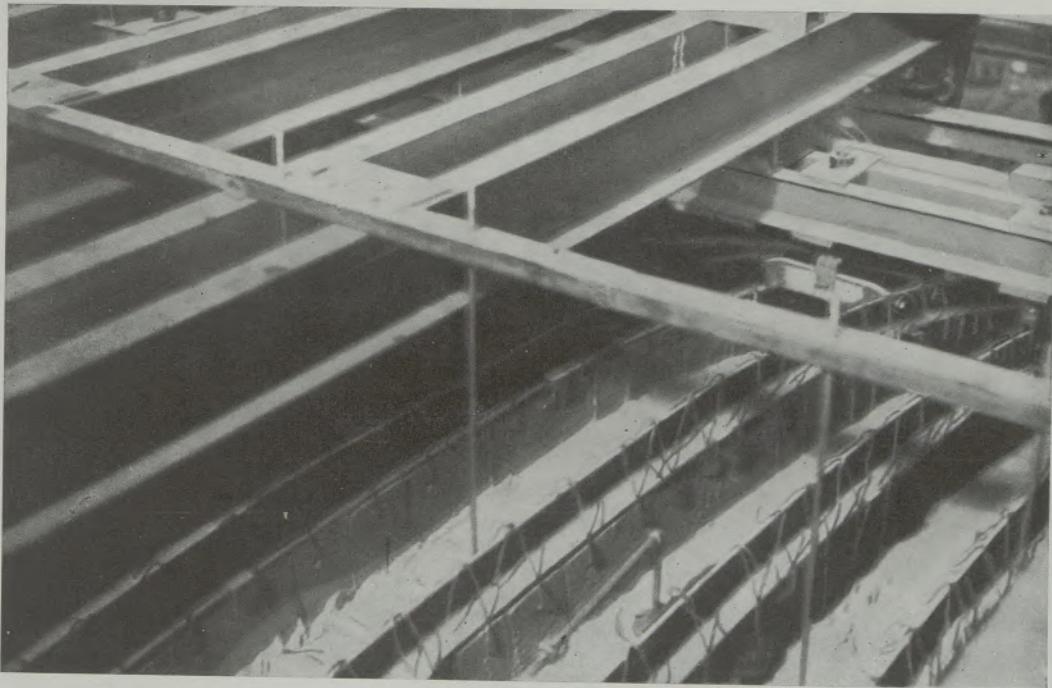


Abb. 2

Anordnung der Meßstellen am Gewölbescheitel

9. Nach Erreichen der Betriebstemperatur sind die Druckbolzen, sofern sich das Gewölbe in der gewünschten Lage befindet, zu blockieren.
 10. Es empfiehlt sich, in den ersten zwei Wochen alle Tage die Meßstellen am Gewölbe und die Ankerschrauben gemäß Tabelle zu kontrollieren.
 11. Später, nach sechs bis acht Wochen, zeigt sich öfters ein weiteres Steigen des Scheitels, hervorgerufen durch Treiberscheinungen in einer etwa 80 mm dicken Schicht. Es muß jetzt wieder die Spannung der Anker nachgelassen werden.
- Dieser Abblätterungszyklus wird sich etwa alle 12 heißen Wochen wiederholen, entsprechend einem

die Lage, rechtzeitig geeignete Maßnahmen für Fortführung, Reparatur oder Abstellen des Ofens zu treffen. Hand in Hand mit dieser Überwachung kann aber auch die Beobachtung der Gewölbeaußentemperatur gehen, die bis ungefähr 600° C mit dem Anlegepyrometer und später, mit praktischen Helligkeitsvergleichen gehandhabt werden kann. Bei der letzteren Art, die Gewölberötung bei abgetragener Isolierschicht an der Gewölbeaußenseite zu schätzen, muß man gleichzeitig auf eventuelle Deformationen dieses Gewölbeteiles achten. Es handelt sich bei einer derartigen Beobachtung des Gewölbes meist um bestimmte Gewölbestellen über dem Abstich, über den

Einsetztüren oder im Bereiche der zu den Führungsbögen abfallenden Schräggewölbe. Die Helligkeitsvergleichsprüfung wird dadurch erleichtert, daß man die betreffende Gewölbestelle mit einem Preßluftstrahl anbläst und die Zeit bis zum Verschwinden der Rötung als Maßstab für die dort vorhandene Gewölbedicke ansieht. Bei einiger Übung gibt diese Art der Schätzung gute Resultate.

Temperaturen von 250° C im Bereich der Führungsbögen, 230° C über dem Abstich und 270° C über der mittleren Einsetztüre. Das Aussehen des Gewölbes war zu diesem Zeitpunkte vollkommen zufriedenstellend, das heißt, die Gewölbeinnenfläche war mit einem gleichmäßigen, zusammenhängenden Pelz überzogen. Der Brennerrückbrand betrug damals 0,35 m, das entspricht 1,3 mm pro Charge. Dieser

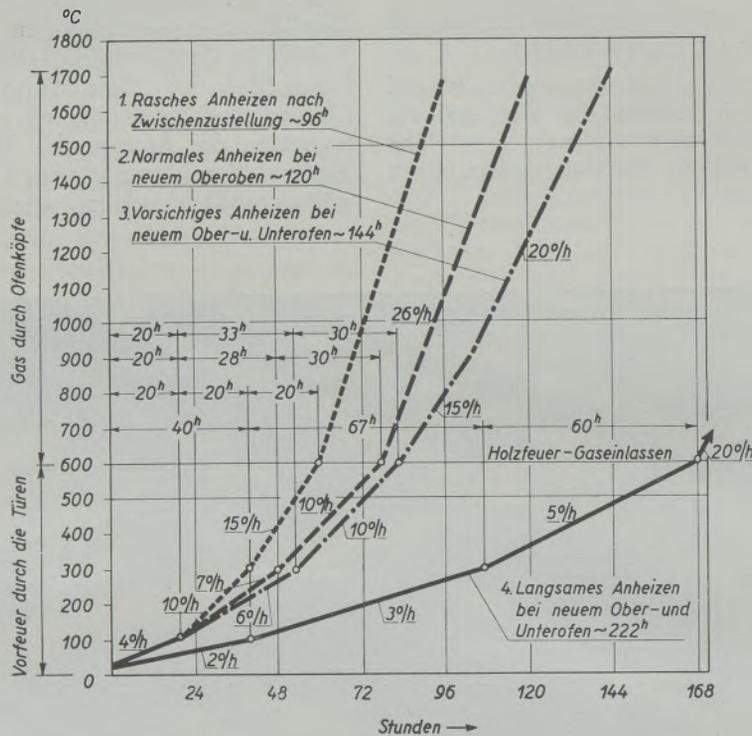


Abb. 3
Anheizdiagramm für basische Öfen, wie es in den letzten 10 Jahren verwendet wurde

Bei neu zugestelltem Gewölbe wurden vor Aufgabe der Gewölbeisolierung bei den schon in Betrieb befindlichen Öfen Außentemperaturen von nicht mehr als 220° C im Bereiche des Herdraumes gemessen. Eine weitere Beobachtung der Gewölbeaußentemperatur bei einem generatorgasgefeuerten 30-t-S.M.-Ofen nach 265 Schmelzen ergab beispielsweise

Verbrauch läßt auf ziemlich forcierten Betrieb schließen.

Dasselbe Gewölbe wurde nach einigen Monaten bei 518 Schmelzen wieder untersucht und zeigte schon verhältnismäßig starke Abplatzungen über seine ganze Fläche, die gegen die Rückwand zunahm. Die Messung der Gewölbeaußentemperaturen, 8 Stunden nach Wegnahme der Isolierschichte, ergab schon bedeutend höhere Außentemperaturen von 390° bis 610° C je nach Stärke des betreffenden Gewölbe-teiles und Lage der Meßstelle.

Meßstellenanordnung am Gewölbe

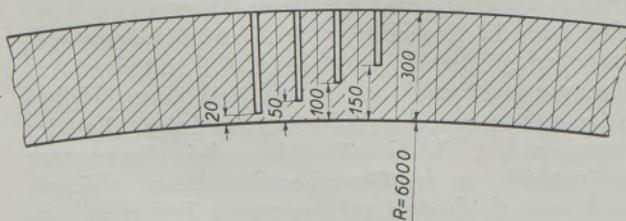


Abb. 4
Gewölbestärkenmessung mittels Thermoelementen

Die später gezeigte Abb. 5 zeigt Ergebnisse einer Gewölbebeobachtung und enthält auch — in Klammer geschrieben — die sich nach dem Artikel „Fort-schritte im Bau von Elektro-Lichtbogenöfen [(3) Abb. 10] ergebenden Gewölbestärken. Die später bei abgestelltem Ofen durch Anbohren gemessenen Gewölbestärken stimmten mit den rechnerisch ermittelten Steinstärken ± 10 mm überein. An den schrägen Luftzuggewölben desselben Ofens wurden

bei dieser Chargenzahl links und rechts 380° bzw. 390° C gemessen, welches einer Gewölbestärke von etwa 150 mm entspricht. Der Rückbrand der Brenner betrug nach 515 Schmelzen 900 mm, was einen spezifischen Rückbrand pro Schmelze von 1,75 mm ergibt.

In der letzten Zeit wird bei forciertem Betrieb häufig Kaltluft auf die betreffende Gewölbestelle aufgeblasen und man erreicht dadurch, trotz des verhältnismäßig großen Wärmeverlustes, gute Ergebnisse in Bezug auf die Verlängerung der Lebensdauer eines solchen Gewölbes. Der Zeitpunkt des Nachsetzens wird von vielen Werken verschieden angesetzt und es gilt dafür das unter der Technologie des Nachsetzens Gesagte (4).

Für den Fall, daß der Ofen aus irgend einem Grunde außer Betrieb genommen werden muß, ist selbstverständlich die vorhin geschilderte Gewölbebehandlung sinn gemäß wieder anzuwenden. Nach Wegnahme des Gases ist es zu vermeiden, die Einsetztüren und den Essenschieber zu öffnen. Das Anziehen der Pufferfedern ist in dem Maße und in demselben Rhythmus vorzunehmen wie das Erkalten des Ofens vor sich geht. Rasches Erkalten des Ofens bringt zwar dem Betriebsmann augenfällige zeitliche Vorteile; die so gewonnenen Stunden gehen aber bestimmt auf Kosten der Haltbarkeit wieder verloren.

Als Faustregel für das Erkalten des Gewölbes gilt, daß der Gewölbescheitel nicht mehr als 15 mm sinken darf. Es empfiehlt sich, die Pufferfedern mehrmals kräftig anzuspannen, um ein starkes Reißen des Gewölbes zu verhindern.

Wie schon J. D. Sullivan 1936 (5) feststellte, geht die Abnutzung des Gewölbes durch Spalling, erodierende Wirkung der Flamme, chemische Angriffe durch Schlackenspritzer und durch die Aufnahme von Eisenoxyd aus den Gasen vor sich. Auch in diesem Zusammenhang wird erwähnt, daß eine nicht zu starke Isolierung die Haltbarkeit des Gewölbes verlängert, weil der geringere Temperaturabfall im Stein diesen weniger auf Spalling beansprucht. Trotzdem ist eine Überhitzung des Gewölbes zu vermeiden, da damit die früher erwähnten chemischen Abnutzungsvorgänge gefördert werden.

Welchen Umfang die Aufnahme von Oxyden annehmen kann, zeigen zwei Analysenbeispiele (6) von pelzförmigen Gewölbeansätzen, entnommen aus der Gewölbemitte bei verschiedenen Verschleißstadien des Gewölbes.

| | Prozent | | Prozent |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| Fe ₂ O ₃ | 67,73 | } 84,53 | 74,02 |
| FeO | 16,8 | | — |
| Al ₂ O ₃ | 1,08 | | 1,97 |
| Mn ₃ O ₄ | 4,64 | | — |
| Cr ₂ O ₃ | 2,87 | | 11,37 |
| CaO | 1,38 | | 0,68 |
| MgO | 2,82 | | 10,04 |
| SiO ₂ | 2,79 | | 0,28 |
| P ₂ O ₅ | 0,21 | | — |

Es ist bei Untersuchung von gebrauchten Gewölbesteinen häufig festgestellt worden, daß gewisse Oxyde in einer größeren Menge vorhanden waren, obwohl der ursprüngliche Stein und die Zusammensetzung der Flugstaubatmosphäre dies nicht rechtfertigten. Es mußte daraus geschlossen werden, daß doch aus der S.M.-Ofenschlacke fein zerstäubte Oxyde an das Gewölbe gelangen, ohne dies strömungstechnisch erklären zu können. Dies trifft vor allem bei den hohen Gehalten an SiO₂, aber auch Fe₂O₃ im gebrauchten Stein zu und es konnte bei näherer Betrachtung der Betriebsverhältnisse in einem Werke die Möglichkeit einer derartigen Beanspruchung aus der Schlacke nachgewiesen werden.

Werke, die mit hohen Herden fahren, weil ihr Produktionsprogramm (z. B. bei harten Chargen) ein starkes Anwachsen des Herdes bedingt, werden sicherlich bei verringertem Gewölbeabstand eine stärkere Schlackenbeanspruchung des Gewölbes feststellen können. Wenn dazu noch im Falle einer stark überfrischten Charge das Nachfüllen von Roheisen erforderlich wird, so wird bei dieser heftigen Reaktion ein Schäumen und Spritzen bis zum Gewölbe unvermeidlich sein.

In Betrieben, welche mit einem hohen Anteil an sehr stark rostigem Leichtschrott arbeiten, ist ebenfalls durch die Anhäufung des kalten Einsatzes bis in die Nähe des Gewölbes die Möglichkeit gegeben, Eisenoxyd durch die abgelenkte Flamme zum Gewölbe mitzureißen.

Bei Öfen, deren Roheiseneingußöffnung an der Ofenrückseite verhältnismäßig hoch angeordnet ist, kommt es auch häufig vor, daß nicht nur Schlackenspritzer, sondern auch Roheisenspritzer das Gewölbe in verhältnismäßig großer Menge erreichen.

Von allen diesen mechanisch zum Gewölbe gelangenden Oxyden abgesehen, ist die gasförmige Phase des Eisenoxydes nicht zu vernachlässigen.

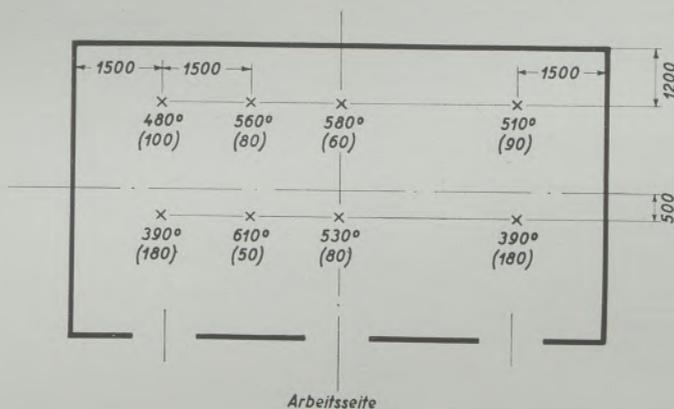


Abb. 5
Gewölbeaußentemperaturen und Steinstärken

Zur Kontrolle des Gewölbes während der Ofenreise gehört auch, wie an anderer Stelle schon ausgeführt, die Überwachung der Pufferfederlängen, wodurch eine gleichmäßige Druckübertragung auf die Gewölbesteine gewährleistet wird. Bei Abnahme der Gewölbestärke um einen wesentlichen Teil von z. B.

des Betriebes Temperaturmessungen vorgenommen und es wurde dabei folgende Meßanordnung gewählt:

Für den Temperaturverlauf im Gewölbe wurden an zwei Stellen des Gewölbes, und zwar in der Gewölbe mitte und an den Führungsbögen je vier Meßstellen mittels Thermoelementen in vier verschiedenen Stein-

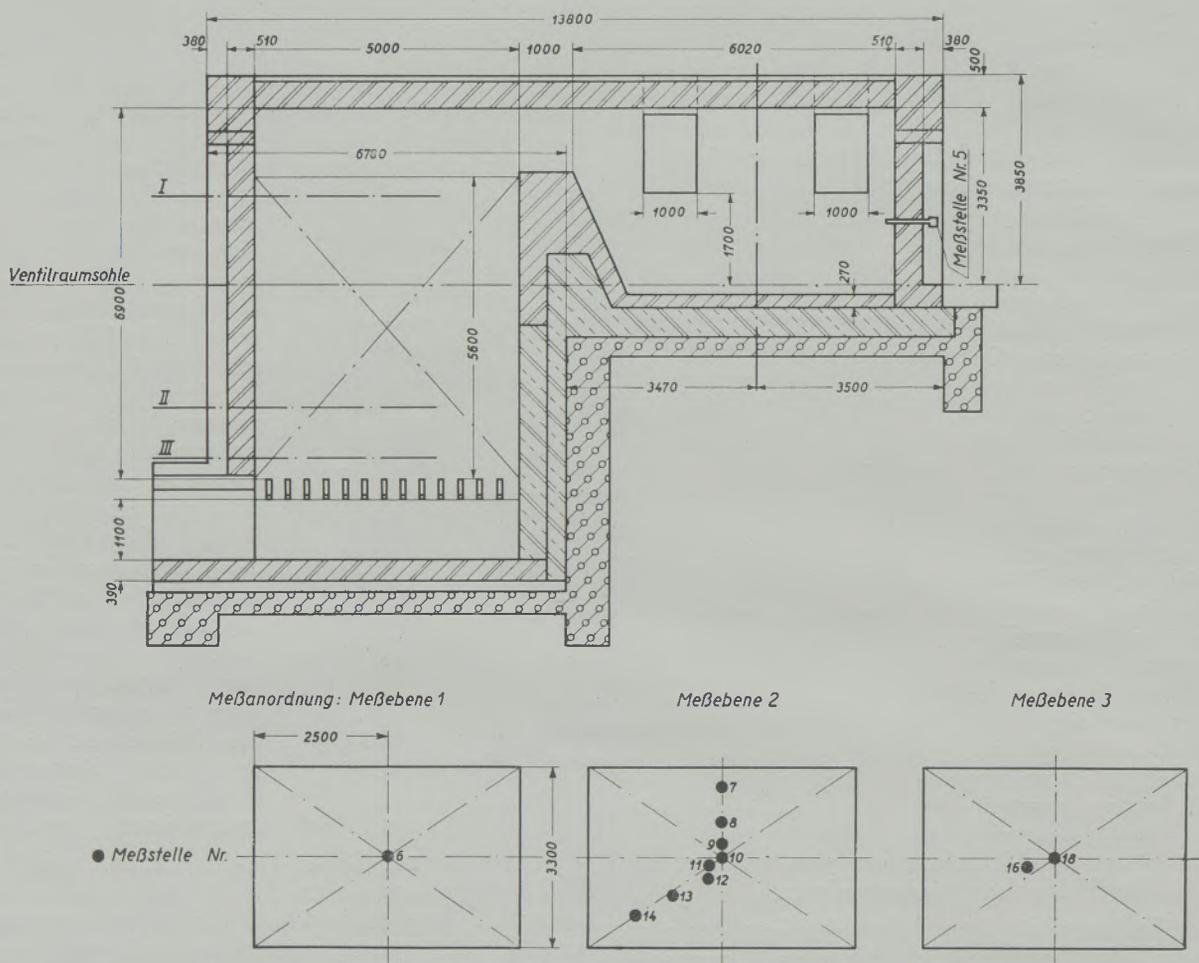


Abb. 6

Temperaturmeßstellen im Unterofen

40 bis 50% der ursprünglichen Dicke des Gewölbes empfiehlt es sich, die Pufferfederbelastung zu überprüfen und sie entsprechend der Gewichtsabnahme des Gewölbes zu korrigieren. Dabei darf nicht vergessen werden, daß beim Hängestützgewölbe nicht das Gesamtgewicht des Gewölbes in Anrechnung gebracht werden kann, da die aufgehängten Rippensteine nicht im gleichen Sinne wie die freitragenden Furchensteine gewertet werden können. Im Artikel „Beitrag zur Technik der Magnesitanwendung“ (7) ist in Abb. 19 ein Diagramm dargestellt, welches zur Erleichterung der Ermittlung der Pufferfederbelastung bei verschiedenen Gewölberadien entworfen worden ist.

In einem anderen Beispiel bei einem 60 t generatorgasgefeuerten S.M.-Ofen wurden ebenfalls während

des Betriebes Temperaturmessungen vorgenommen und es wurde dabei folgende Meßanordnung gewählt: Für den Temperaturverlauf im Gewölbe wurden an zwei Stellen des Gewölbes, und zwar in der Gewölbe mitte und an den Führungsbögen je vier Meßstellen mittels Thermoelementen in vier verschiedenen Stein-

tiefen angebracht. Die Oberflächentemperaturen wurden wieder mit einem Anlegepyrometer gemessen und gleichzeitig mit Thermo chromstiften, welche durch Farbumschlag die Temperaturen der Oberfläche anzeigen, vergleichend kontrolliert. Zur Gegenüberstellung der Gewölbeinnentemperaturen, die sich aus den Ablesungen der Thermo elemente ergaben, wurden weiters das normale Glühfadenpyrometer und das Optix-Gerät verwendet. Diese Messungen wurden bei abgestellter Flamme durchgeführt, um durch Rauchgase keine Fehlablesungen zu bekommen.

Zum Messen der Abgastemperaturen waren im Gas- und Luftzug Thermo elemente, geschützt durch gasdichte Rohre, eingebaut. In der Abb. 6 „Schnitt durch die rechte Luftkammer“ ist die Meßanordnung im Unterofen zur besseren Orientierung in einer

Skizze festgehalten. Es wurde hierbei die Temperaturverteilung in 3 Meßebenen, und zwar 3. Steinlage von oben, 11. Steinlage von unten und 3. Steinlage von unten beobachtet. Es wurden weiter noch in der Meßebene 2, also im halben Gitterquerschnitt, sechs Steinmitteltemperaturen, 1 Steinoberflächentemperatur und 1 Mediumtemperatur gemessen. In der Meßebene 3, also in der 11. Steinlage von unten, wurden

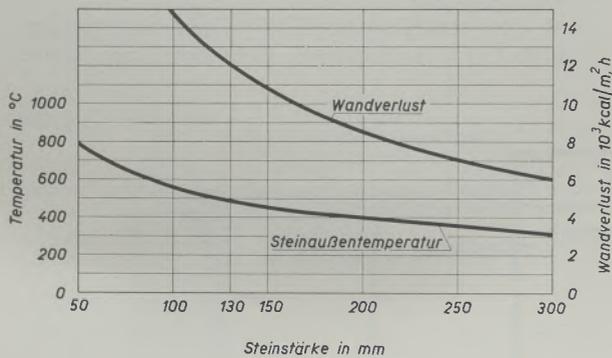


Abb. 7

Steinaußentemperatur und Wandverlust in Abhängigkeit von der Steinstärke

ebenfalls eine Steinmitteltemperatur und die Mediumtemperatur beobachtet.

Unter den Tragsteinen war eine Meßstelle zur Messung der Abgastemperatur bzw. Lufteintrittstemperatur in das Gitterwerk angeordnet.

Für die Messung der Steinmitteltemperaturen wurden besonders gelochte Gittersteine verwendet. Auch die Schlackenkamertemperatur wurde durch ein Schauloch mittels eingeführten Thermoelements registrierend geprüft.

An die Überlegungen über den Temperaturverlauf im S.M.-Ofengewölbe, den Wärmeverlusten durch das Gewölbe sowie dem Temperatursprung an der Gewölbeaußenseite beim Auflegen von Nachsetzsteinen müssen gewisse Voraussetzungen geknüpft werden:

- Zeitlich gleichbleibende Innentemperatur (es wurden 1700°C angenommen),
- möglichst homogener Aufbau des Steines,
- gleichbleibende Wärmeübergangsbedingungen an der wärmeabgebenden Seite.

Obwohl der Temperaturverlauf nur in unendlich dünnen Querschnitten geradlinig erfolgt, da das Temperaturgefälle nur bei gleichbleibender Wärmeleitfähigkeit konstant bleibt, ist es trotzdem für die Praxis genügend, den Temperaturverlauf im Stein geradlinig anzunehmen.

Es wurde festgestellt, daß der rechnerisch ermittelte Wert für die Außentemperatur und somit des Wandverlustes durch das Gewölbe mit den praktisch durchgeführten Messungen gut übereinstimmt. In Abb. 7 sind die Werte graphisch dargestellt worden, wobei man die Ermittlung bis zu einer Steinstärke von 130 mm durchgeführt hat. Der Kurvenverlauf von 130 mm auf 50 mm Steinstärke ist geschätzt

worden, entspricht aber annähernd den wirklichen Verhältnissen beim Chrommagnesitstein.

Wenn man die Stärke des Restgewölbes mit 50 mm annimmt und einen Nachsetzstein gleichen Materiales, wie es das ursprüngliche Gewölbe hatte, auflegt, so kann man die Temperaturänderung an der Gewölbeoberfläche graphisch ermitteln. Bei einer Gewölbestärke von 0 mm wäre die Außentemperatur gleich der Innentemperatur. Stimmt bei einer Gewölbestärke von 50 mm die Außentemperatur mit 780°C und besitzt der Nachsetzstein eine Höhe von 120 mm, so wäre bei der gesamten Steinstärke (Restgewölbe + Nachsetzstein) von 170 mm die Außentemperatur 420°C . Der Temperatursprung an der Oberfläche des Restgewölbes beträgt (von 780°C auf 1320°C) also 540°C . Da kein völlig sattes Aufliegen des Nachsetzsteines auf dem Restgewölbe möglich ist und eine mehr oder weniger starke Luftzwischen-schicht vorhanden sein kann, wird auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft die Temperaturerhöhung an der Gewölbeoberfläche einen größeren Wert haben. Das Temperaturgefälle im Restgewölbe wird kleiner sein als es in Abb. 8 eingetragen ist.

Diese Temperaturkontrolle des Ober- und Unterofens konnte beim Anheizen des erwähnten 60-t-Ofens in verschiedenen Diagrammstreifen genau erfaßt werden. Diese wurden in den beiden Dia-

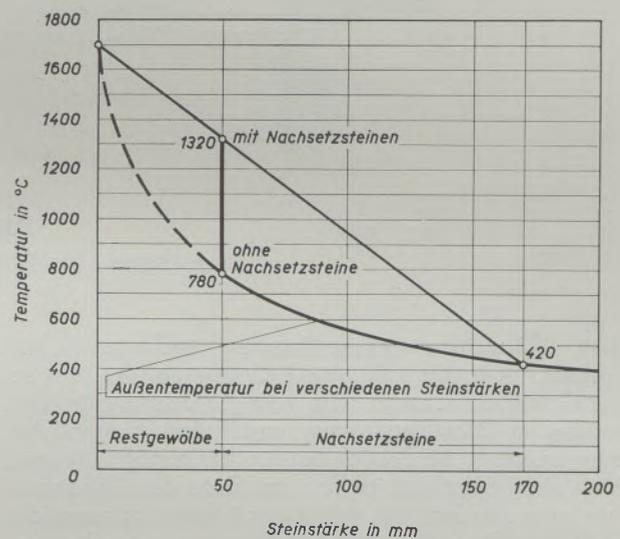


Abb. 8

Veränderung der Außentemperatur durch Auflegen der Nachsetzsteine

grammen über den Anheizverlauf beim Ober- und Unterofen auf einem Blatt dargestellt (Abb. 9).

Der Temperaturverlauf im Gewölbe nach Beendigung der Kohlenfeuerung ist aus dem Diagramm ersichtlich. Einige Stunden vor dem Gaseinlassen ist ein starker Temperaturabfall festzustellen, welcher auf die Vernachlässigung des Holzfeuers zurückzuführen war. Da in diesem Falle der Essenschieber nicht genügend

gedrosselt wurde, ist ein Teil der Wärme durch Absaugen in den Unterofen bzw. in die Esse gelangt und Kaltluft durch die Türen nachgeströmt. Aus der Kurve des Temperaturanstieges im Gewölbe ist weiters ersichtlich, daß die Aufheizgeschwindigkeit bei gleichmäßigem Aufheizen 23°C/h hätte betragen müssen. In Wirklichkeit ist die Gewölbetemperatur innerhalb der ersten zwei Stunden nach dem Gaseinlassen von 130°C auf 1100°C gestiegen, was einer Anheizgeschwindigkeit von 480°C/h entspricht. Wenn man die Wärmedehnung der Gewölbesteine während der ersten zehn Stunden nach dem Gaseinlassen mit

rasch an, blieben dann aber nahezu 30 Stunden lang auf gleicher Höhe. Daran schloß sich ein gleichmäßiger Anstieg von 200 auf 330°C , um dann bis zum Abstellen des Kohlefeuers auf 310°C zu sinken. In den nächsten sieben Stunden trat durch eine betriebliche Verzögerung bis zum Gaseinlassen eine Abkühlung auf 180°C ein. Die Temperatursteigerung nach dem Gaseinlassen war enorm — innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stunden auf über 1000°C — die Temperatur sank aber später bei normaler Gasmenge auf 400°C ab.

Aus den verschiedenen Kurven der Steintemperaturen im Herdewölbe sowie auch der Temperaturen

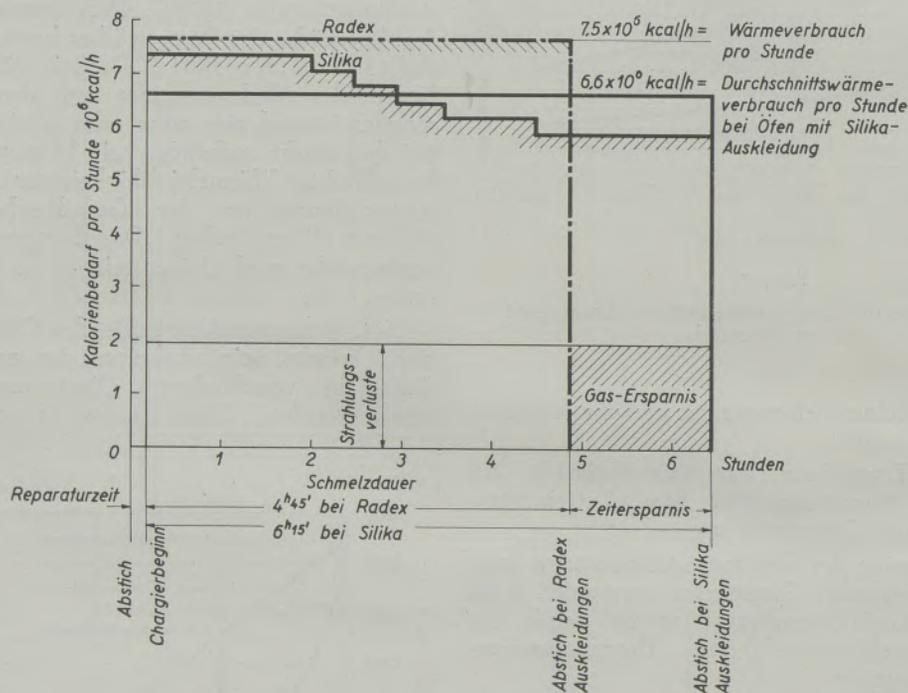


Abb. 10

Vorgeschlagene Ofenführung bei basischer Zustellung

dem Wärmedehnungskoeffizienten $10,9 \cdot 10^{-6}$ berechnet, so ergibt sich eine Dehnung von 52 mm an der Gewölbeinnenseite. Die gesamte Dehnung des Gewölbes in Ofenquerrichtung vom kalten Zustand bis zum Erreichen der Betriebstemperatur beträgt 100 mm. Die Gewölbeaußenseite hat am Ende der Anheizzeit nur eine Ausdehnung von rund 30 mm zu verzeichnen. Aus dieser Gegenüberstellung ist, wie schon im konstruktiven Teil dieser Arbeit erwähnt, besonders augenfällig die Notwendigkeit einer kippbaren Pufferfedernanordnung zu erkennen. Es muß sich nach der für das Hängestützgewölbe unbedingt erforderlichen Pufferfederkonstruktion der sich an der Gewölbeinnenfläche stärker dehrende Stein nicht nur in Richtung der Gewölbestützlinie ausdehnen, sondern auch im Bereiche der Widerlager eine Kippbewegung ausführen können, welche in krasser Weise eine Schrägstellung des aufgehängten Stahlfußwiderlagerprofils ergeben kann.

Die Temperaturen der Abgase bei den Meßstellen 5 bis 18 (Abb. 6) stiegen zu Beginn des Anheizens

im Gitterwerk und Essenzug kann geschlossen werden, daß die Voranheizzeit mit Kohlefeuer von insgesamt 98^{h} während der letzten 36 Stunden keine fühlbare Temperatursteigerung mehr erbracht hat.

Aus dem Kurvenverlauf kann weiters abgeleitet werden, daß das plötzliche Ansteigen der Gewölbetemperaturen, aber auch der Temperaturen im Unterofen, wenn irgend möglich hätte abgeschwächt werden sollen, um eine stetige Temperatursteigerung in allen Ofenteilen zu gewährleisten. In solchen Momenten ereignen sich unkontrollierbare Dehnungsvorgänge, die besonders im Gewölbe zum Abdrücken der Gewölbesteine führen können. Aber auch die übrigen Ofenteile können einer an der Ofeninnenfläche auftretenden plötzlichen Temperatursteigerung nicht rasch genug folgen bzw. die vorhandenen Reibungswiderstände und Drücke überwinden, so daß auch hier schalenförmige Abplatzungen, die sich erst später ablösen, die unangenehme Folge sind.

Die Vorschriften, die für eine richtige Verlegung basischer Steine und deren Behandlung bei Inbetrieb-

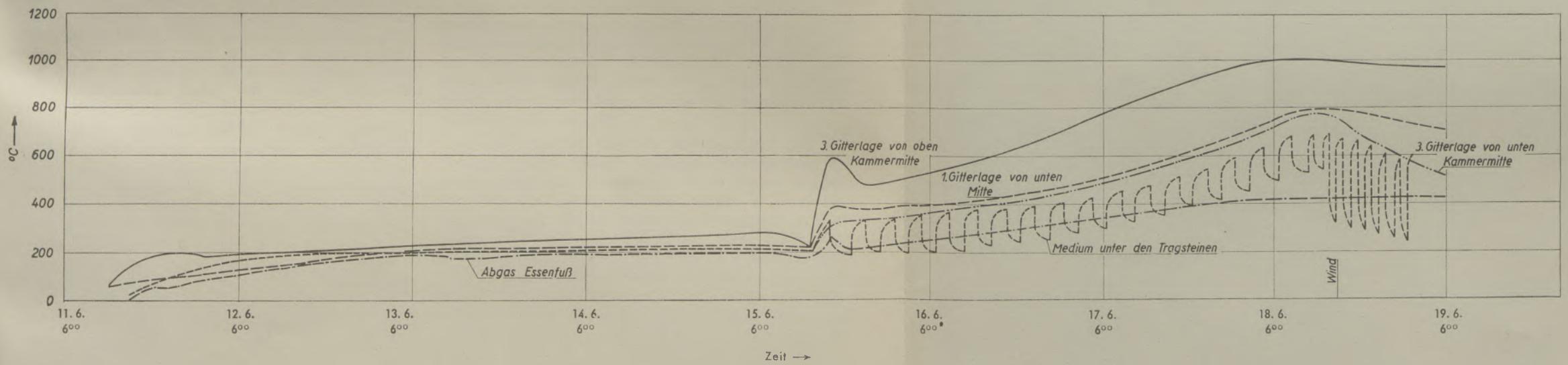
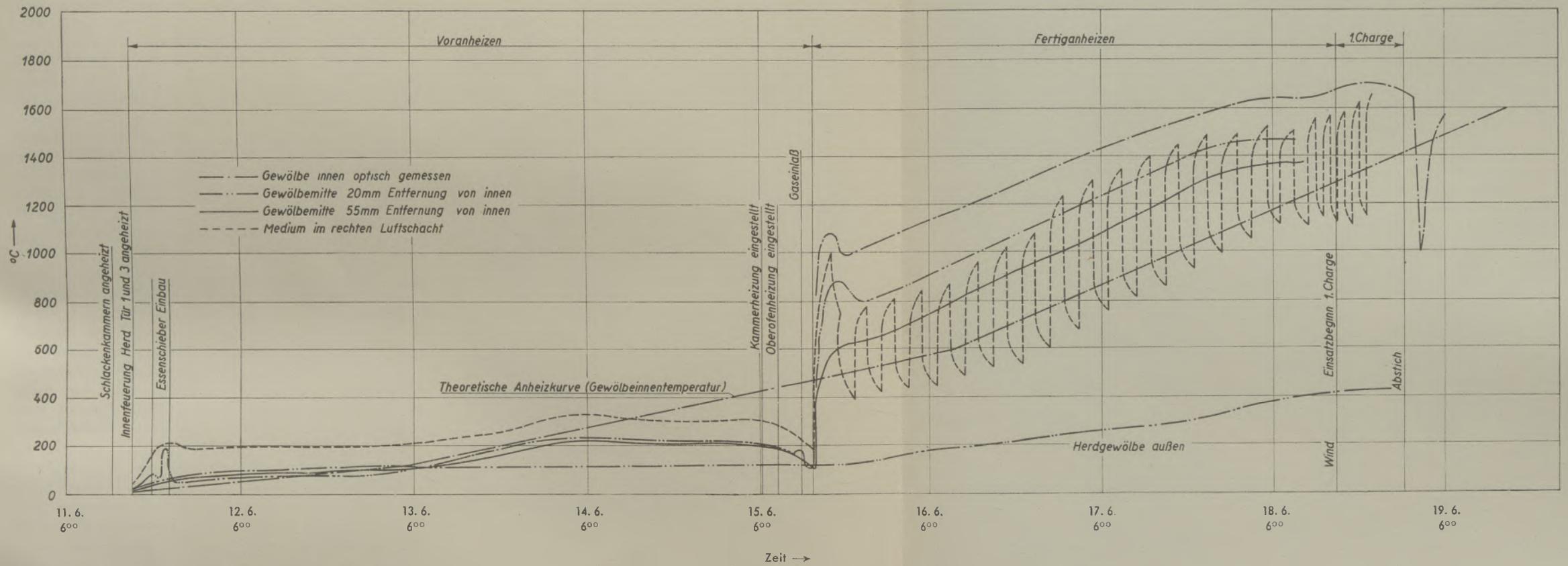


Abb. 9
 Temperaturkurven des Ober- und Unterofens, aufgenommen während der Inbetriebsetzung

setzung und Betrieb gegeben wurden, werden von den Werken, die zum dauernden Verbraucher basischer Steine geworden sind, nicht mehr in dem Maße beachtet, wie es zweckmäßig erscheint. So ist z. B. die Verwendung von Drahtgeflechten in den Lagerfugen der Gewölbesteine eine wohlüberlegte und technisch begründete Maßnahme. Aus Ersparungsgründen sind viele Werke zur Verwendung von Blechzwischenlagen auch für diese Fugen übergegangen. In den Zeiten der Einführung der basischen Gewölbe hat der Stahlwerker für jedes neue Gewölbe neue Pufferfedern bestimmter Belastbarkeit genommen und diese nach vorausgegangener Ermittlung des Belastungsdiagramms während der Inbetriebsetzung des Ofens kontrolliert. Die im Laufe der Jahre weich und unelastisch gewordenen Pufferfedern entsprechen nicht mehr den früheren Werten.

Die Beobachtung und Reinigung der Gaszüge ist ebenfalls eine Maßnahme, die zur Erhaltung einer immer gleichmäßigen Gaszuführung und gelenkten Flamme im Hinblick auf die Erzielung einer guten Haltbarkeit beiträgt. Das Blindheizen während der Sonntagreparaturen sowie die Vorschrift, die Einsätze nur wenn unbedingt erforderlich zu öffnen, sind ebenfalls Bedingungen, die für die Erzielung wirtschaftlicher Ergebnisse gestellt werden müssen. Dasselbe gilt für die Herdreparaturen und das Flickern der Türpfeiler, die nicht nur für die Haltbarkeit des betreffenden Ofenteiles von Wichtigkeit sind, sondern auch eine Beeinflussung anderer Ofenteile im guten oder schlechten Sinne ausüben können.

Vor dem Ausblasen von Löchern im Herd mittels eines Preßluftstrahles kann im Interesse der Steinhaltbarkeit nicht genug gewarnt werden, weil durch feinerstäubte Schlacken- und Stahlteilchen eine äußerst schädliche Beanspruchung der umliegenden Ofenteile, in vielen Fällen auch des Gewölbes, stattfindet. Dazu kommt noch die sehr scharfe Abkühlung durch die Preßluft, die beim Einführen sowie beim Kontrollieren meist auf andere Ofenteile gelenkt wird.

Alle diese erwähnten Details sind in dem vorliegenden Falle nicht einwandfrei berücksichtigt worden, wie eine Nachprüfung der Ofenreise ergab, und haben zusammen mit dem anfangs erwähnten Umstand der zu raschen Temperatursteigerung beim Gaseinlassen sicherlich zu dem wenig günstigen Endresultat beigetragen.

Als Beispiel für eine in jeder Hinsicht erfolgreiche Ofenreise soll ein 65-t-Ferngasofen mit Braunkohlenstaubkarburierung erwähnt werden, bei welchem der Verfasser bei der Zustellung, Inbetriebsetzung und mehrmals während der Ofenreise beratend zugegen war.

Für diese erstmalige ganzbasische Zustellung mit Chrommagnetsteinen war dem Stahlwerk eine Garantie von 925 Schmelzen für die Haltbarkeit des Gewölbes gewährt worden. Das Werk erwartete weiters eine Brennstoffersparnis von 10 % und eine Produktionssteigerung von 5 % gegenüber dem Mittel der früheren Silikaofenreisen. Damit wäre eine Steigerung der Schmelzleistung von 8,2 t/h auf 8,6 t/h verbunden gewesen. Die mittlere Brennstoff-

menge bei Silikaauskleidung war 14 Mill. kcal/h und es müßte sich demnach beim basischen Ofen eine mittlere Brennstoffzufuhr von 12,600.000 kcal/h ergeben.

Um den Unterschied zwischen Silika- und basischer Zustellung herauszufinden, wurde bei der Inbetriebsetzung des Ferngasofens die gleiche Gasmenge verwendet. Es wurde also mit 1700 m³/h Koksgas = 6,56 Mill. kcal/h (4100 kcal/m³) und 65 kg Braunkohlenstaub/t Stahl = 2,25 Mill. kcal/h nach dem Anheizen begonnen.

Ausgehend von dem Radex-Mitteilungsblatt Nr. 17 (Abb 10), welches auf Grund von theoretischen Überlegungen entworfen wurde, sollte also durch Verkürzung der Chargendauer unter Beibehaltung einer gleichmäßig hohen Gasmenge während einer Schmelze der Vorteil eines geringeren Gasverbrauches zum Ausdruck gebracht werden. Da es aber weder

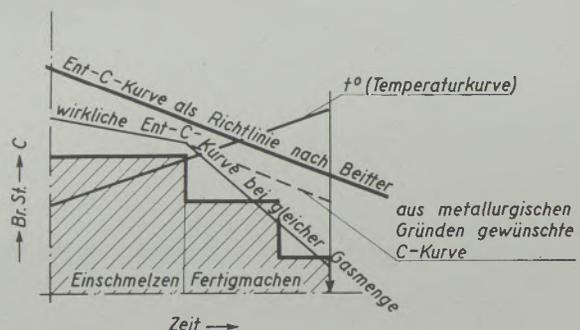


Abb. 11

Wärmezufuhr und Entkühlungsgeschwindigkeit

metallurgisch noch wirtschaftlich gut möglich ist, mit einer konstant gleichgroßen Gasmenge bis ans Ende des Schmelzprozesses durchzufahren, mußte eine Arbeitsweise gewählt werden, welche sich annähernd diesen großen Vorteilen, die nur bei basischen Öfen erzielbar sind, anpaßte.

In der Abb. 11 sind die Überlegungen und die Methode dieser damals erprobten Betriebsweise in einem Diagramm festgehalten. Es ist daraus ersichtlich, daß die Kurve der Wärmezufuhr in einer bestimmten Zeit sich der Kurve der Entkühlung in derselben Zeit anpassen muß, damit nicht durch eine zu hohe Wärmezufuhr der Verlauf der Entkühlungskurve in ungünstiger Weise — also zu stark abfallend — beeinflusst wird. Es ist wichtig, den richtigen Zeitpunkt für die Gasdrosselung zu finden, da auch die Temperatur der Schmelze zufolge exothermer Vorgänge im Bad steigen kann, wenn die zugeführte Gasmenge verringert worden war. Nachdem sich in manchen Fällen bei höheren Badtemperaturen die isolierende Wirkung der Schlacke durch starkes Schäumen bemerkbar macht, kann hier, im Gegensatz zu Öfen mit Silikagewölben, die Gasmenge gleich hoch belassen bleiben, um dieses für das Gewölbe kritische Intervall zu überwinden. Anschließend wird die Gasmenge reduziert, um die metallurgischen Vorgänge nach bestimmten Richtlinien zu Ende zu führen.

Es ist daher der Vorteil der basischen Auskleidung besonders in diesem Augenblick von großer Bedeutung, da im kritischen Moment einer Gefährdung der Gewölbehaltbarkeit — wie sie bei Silikagewölben im Verlaufe einer Charge immer auftritt — eine plötzliche Brennstoffdrosselung nicht notwendig ist, ohne daß wirtschaftliche Folgen, wie eine Verringerung der Gewölbehaltbarkeit oder Verlängerung der Chargendauer, eintreten.

Es dürfte interessieren, in welcher Weise bei diesem Beispiel das Diagramm für richtige Brennstoff-

gramm (Abb. 14) festgehalten. Beim Anheizen dieses Ofens ging man so vor, daß man mittels Hilfsbrenner am Herd bis 300° C für Silikagewölbe möglichst rasch und anschließend langsamer bis 700° aufheizte. Bei dieser letzteren Temperatur erfolgte das Einlassen des Kopfgases, welches beginnend mit 600 m³ pro Stunde auf 1100 m³ pro Stunde bis zum Erreichen von 1300° C gesteigert, das ist um rund 25 m³/h erhöht wurde. Bei 1300° C setzte man mit der Zugabe des Braunkohlenstaubes ein. Da zum Zeitpunkte dieser Inbetriebsetzung über das An-

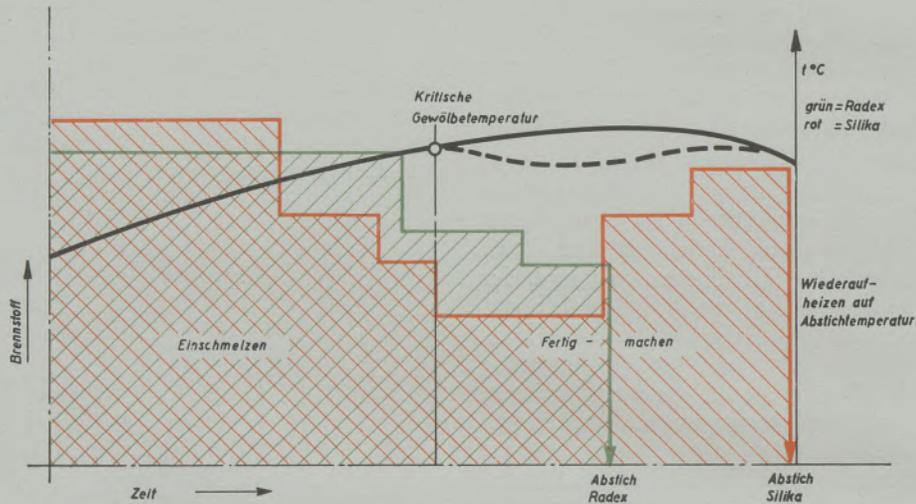


Abb. 12

Vergleich der Ofenführung bei Silika- und Radexauskleidung

zufuhr während einer Charge unter genauer Temperaturbeobachtung ermittelt wurde, welches für die späteren Ofenreisen mit basischer Auskleidung richtunggebend war (Abb. 12).

Auch das nachträglich ermittelte Diagramm einer Gegenüberstellung der Wärmezufuhr bei einer früheren Silika-Ofenreise und der ersten „basischen“ Ofenreise in Abhängigkeit von den Betriebsmonaten, dürfte in diesem Zusammenhange von Interesse sein (Abb. 13).

Für die laufende Bestimmung der Gewölbestärken wurden im Gewölbe an kritischen Stellen eine Reihe von Steinen eingebaut, die bei einer Gesamthöhe von 300 mm verschieden tiefe Bohrungen aufwiesen, in welche zwecks Messung der Gewölbetemperaturen Thermolemente eingebracht wurden. Ein Stein hatte ein durch seine ganze Länge durchgehendes Bohrloch, in welches ein Eisen-Konstantan-Element eingebracht war, welches die Temperaturen während des Anheizens zu messen ermöglichte. Alle angebohrten Steine bekamen nach der Inbetriebsetzung Pt-PtRh-Elemente, welche 280 mm, 250 mm, 200 mm und 150 mm tief eingebracht waren. Nach dem Verschleiß von 30 mm Stein fällt das jeweils tiefste Element aus und es tritt das nächsthöhere Element in Funktion (siehe Abb. 4).

Die Resultate der Gewölbestärkenmessungen bei vier basischen Gewölben sind im anliegenden Dia-

gramm basischer Öfen noch keine klaren Richtlinien gegeben waren, wurde das Anheizen gemäß Abb. 15 so durchgeführt, daß die Wärmedehnungskurve für die basische Auskleidung eine stetig ansteigende Gerade ergab, die bei Annäherung an die Betriebstemperaturen einen stärkeren Anstieg der Wärmedehnung voraussetzte.

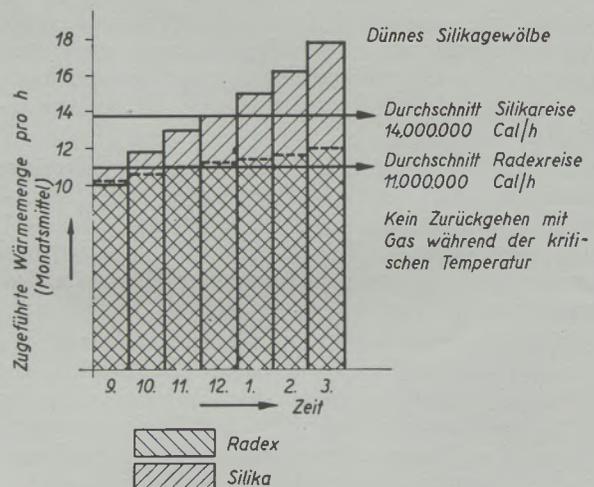


Abb. 13

Gegenüberstellung der Wärmebilanzen abgeschlossener Silika- bzw. „basischer“ Ofenreisen

Der Zeitplan beim Anheizen war folgender:

| | | |
|-----------|-----------|-------|
| Bis 300° | | 30°/h |
| 300—700° | | 16°/h |
| 700—1300° | | 20°/h |

Die Dauer des Anheizens bis zur ersten Schmelze betrug etwa fünf Tage.

Nach Erreichen von 1300° C blieb die Gasmenge gleich und es wurde karburiert. Die Umstellung er-

eine große Anzahl praktischer Erfahrungen vermittelte, nachstehend angeführt werden:

Das Gewölbe, das als Hängegewölbe ausgeführt war, stürzte nach 990 Schmelzen ein. Es hat damit die garantierte Schmelzenzahl um 65 Schmelzen übertroffen. Die Gesamterzeugung betrug während dieser Ofenreise 49.349 t gute Blöcke, um 54 % mehr als das Mittel früherer Silika-Ofenreisen. Unter der Annahme, ein Silika-Ofen könnte ebenfalls 49.349 t

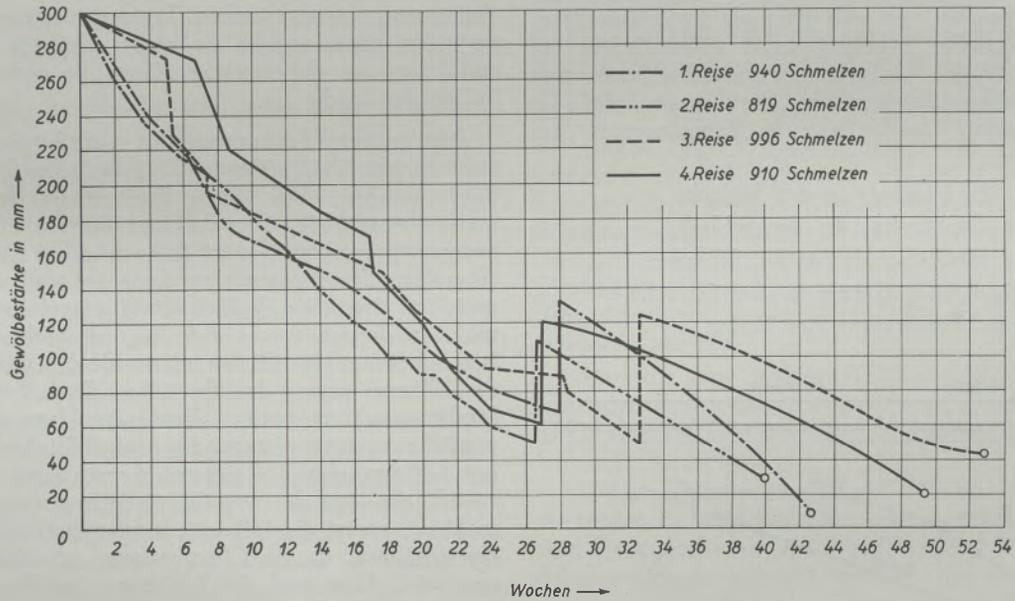


Abb. 14
Diagramme der Gewölbestärkenmessungen von 4 Ofenreisen

folgte viertelstündlich, das Verhältnis von Gas zu Luft wurde zeitlich folgendermaßen reguliert:

- 8h Gas : Luft = 1 : 1
- 4h Gas : Luft = 1 : 2
- 2h Gas : Luft = 1 : 3
- 2h Gas : Luft = 1 : 4
- 2h Gas : Luft = 1 : 4,5

Dann wurde Braunkohlenstaub dazugenommen, wobei die Menge stündlich erhöht wurde.

Dieser Anheizvorgang wurde später genau studiert und die Anheizdiagramme, wie sie für ganzbasisch zugestellte Öfen üblich sind, im Radex-Handbuch Seite H 387/2 als Anheizvorschrift festgehalten.

In den letzten Jahren ist auch diese Anheizvorschrift weiter verbessert worden mit dem Ziele, die Anheizzeit zugunsten einer Produktionssteigerung noch weiter zu verkürzen. Diese Erkenntnisse wurden in der Praktikerecke der „Radex-Rundschau“ (8) veröffentlicht.

Zurückkehrend zu dem Beispiel des 65-t-Ferngasofens sollen folgende Endresultate dieser ersten Ofenreise, die im Jahre 1939 beendet wurde und

Stahl erzeugen, errechnen sich die Betriebskosten vergleichsweise wie folgt:

| | basisch | sauer |
|--|-----------|-----------------|
| Maurerlöhne für Zustellung und Reparatur | 0,80 RM/t | 0,54 RM/t Stahl |
| Steine | 1,26 „ | 1,47 „ „ |
| Gas | 6,58 „ | 6,65 „ „ |
| Kohlenstaub . | 0,72 „ | 0,81 „ „ |

Es ergibt sich daraus eine Kostenersparnis beim basischen Ofen von 0,11 RM/t Stahl = RM 5400 für die ganze Ofenreise. Diese Gegenüberstellung ist bilanzmäßig nicht richtig, da die Mehrerzeugung des basischen Ofens in derselben Zeit, in welcher eine oder zwei Silika-Zustellungen gemacht werden müssen, nicht berücksichtigt wurde.

Zu den weiteren Beobachtungen, die beim Betrieb ganzbasisch zugestellter Öfen gemacht wurden, müssen auch solche metallurgischer Art gezählt werden. Zu den daran geknüpften theoretischen Überlegungen, die der Verfasser hierbei angestellt hat, muß erwähnt werden, daß sie nicht Anspruch auf unbedingte Richtigkeit erheben können, man mußte

aber für die praktischen Ergebnisse eine technisch vertretbare Erklärung suchen.

Für unberuhigte Handelsqualitäten ist der Schlackenwechsel bei über 0,5 % Phosphor im Einsatz notwendig. Bei Spezialqualitäten ist das Schlackenziehen auch unter 0,5 % P erforderlich und man geht mit der ersten Schlacke auf 0,1 % P und 0,1 % S. Durch das Schlackenziehen tritt im allgemeinen eine Verlängerung der Charge um 20 bis 30 Minuten ein. Beim Erschmelzen derartiger Chargen in einem basischen S.M.-Ofen wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die Entphosphorung schneller vor sich ging als im Silika-Ofen. Dieses praktische Ergebnis steht offensichtlich im Gegensatz zu den bisherigen wissenschaftlichen und metallurgischen Erkenntnissen, die besagen, daß die Entphosphorung durch folgende Komponenten gefördert wird:

1. Hoher FeO-Gehalt in der Schlacke,
2. Hoher CaO-Gehalt in der Schlacke,
3. Hoher MnO-Gehalt in der Schlacke,
4. Niedriger SiO₂-Gehalt in der Schlacke,
5. Niedrige Temperatur des Bades.

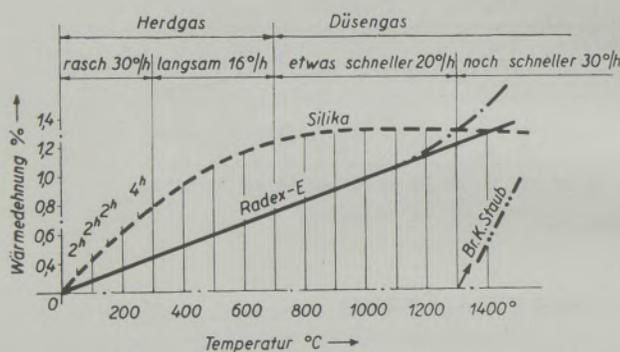


Abb. 15

Gegenüberstellung der praktischen und theoretischen Wärmedehnungskurven beim Anheizen eines 65-t-Ferngasofens

Es kann daher nur folgende Erklärung dafür gegeben werden: Beim ganzbasischen Ofen ist es möglich, eine größere Brennstoffmenge zuzuführen, da man höhere Temperaturen als beim Silika-Ofen halten kann. Die Folge davon ist, daß Lösungsvorgänge in der Schlacke rascher ausgelöst werden, während die Badtemperatur niedrig bleibt. Es ist beim ganzbasischen Ofen, bei Vorhandensein genügender Mengen von CaO und FeO möglich, durch rasches Aufheizen Kalk und Erz schneller in Lösung zu bringen. Bei der Gegenüberstellung eines Silika-Ofens und eines heißgehenden basischen Ofens konnte bei gleichem Erzeugungsprogramm beim basischen Ofen um 14 % mehr Erz und 75 % mehr Kalkstein, bei gleicher Badtemperatur, gesetzt und dadurch die Entphosphorung beschleunigt werden, was in einer kürzeren Fertigungszeit ersichtlich wurde. So war es auch bei manchen Werken möglich, mit einer Schlacke zu fahren und dabei trotzdem einen Phosphorgehalt von 0,02 % im Stahl zu erreichen.

Bei der Entschwefelung ist zu erwähnen, daß diese im Gegensatz zur Entphosphorung oxydarmes

Schmelzen, ausreichenden Kohlenstoff- und Mangan-gehalt der Schmelze sowie reduzierende Flammenführung bedingt. Damit sind die Forderungen dieser Abscheidungsarten vollkommen entgegenlaufend. Es können daher diese beiden Vorgänge nicht gleichzeitig vor sich gehen, sondern es ist die Prozeßführung nur mit zwei Schlacken möglich. Da bei guter Entschwefelung, besonders während des Einschmelzens, mit hohem Luftüberschuß (bis zu 80 %) gefahren wird, ist die Gewähr gegeben, daß jener Schwefel, welcher aus Generatorgas mit hohem Schwefelgehalt stammt, genügend ausbrennt, ohne daß man zu einer starken Temperatursteigerung gezwungen wäre, welche zu einer erhöhten Manganreduktion aus der Schlacke führt, die nicht in allen Fällen erwünscht ist.

Eine weitere Beobachtung in metallurgischer Hinsicht spricht für die Verwendung basischer S.M.-Ofenauskleidungen. Bei vielen Werken ist der Einsatz stark chromhaltig. Dies bedingt höhere Einschmelztemperaturen, bis zu dem Zeitpunkt, da das Niederschmelzen des Einsatzes zu Ende ist und die Kochperiode, also eine Badbewegung eingeleitet werden muß. In diesem Augenblick liegt die Schmelze glatt wie ein Spiegel im Ofen und strahlt den größten Teil der Wärme gegen das Gewölbe. Diese reflektierte Strahlungswärme genügt allein schon, um ein Silikagewölbe zu einem langandauernden Fließen zu bringen. Wenn man in diesem Moment mit dem Gas zurückgeht, um die zugeführte Wärmemenge zu ermäßigen, so ist dies allein aus wirtschaftlichen Gründen schädlich, da die Chargendauer erheblich verlängert wird. Hier muß die Erhöhung der Wärmezufuhr einsetzen, die aber nur beim basischen Gewölbe ratsam erscheint. Da die anfallende Menge an chromhaltigem Schrott oft nicht allein im Elektroofenbetrieb geschmolzen werden kann und der S.M.-Ofenbetrieb dazu herangezogen werden muß, ist die Frage der wirtschaftlichen Verwendung durch die Einführung des ganzbasischen Ofens weitgehend gelöst worden.

In einem kurzen Beispiel soll nachgewiesen werden, daß man die in einem Chrommagnesit-Gewölbe verwendete Menge an metallischem Chrom ohne weiteres durch Chromreduktion aus der Schlacke und damit aus dem Einsatz ersetzen kann. Ein Gewölbe mit einem Gewicht von 130 t Chrommagnesitsteinen enthält bei 70 % Chromerzgehalt rund 20 t metallisches Chrom. Wenn man annimmt, daß im Einsatz 70 % Schrott ist, welcher aus 50 % chromhaltigem Schrott besteht, der ungefähr 1 % Chrom enthält, so sind bei einem Gesamteinsatz von 70 t, 50 t Schrott, davon 25 t chromhaltiger Schrott; das gibt 250 kg metallisches Chrom pro Charge. Wenn wir den Abbrand abnormal hoch ansetzen und dafür 50 % in Rechnung stellen, so wäre noch immer ein Chromrückgewinn von 125 kg pro Charge zu verzeichnen. Der Gehalt an metallischem Chrom eines Gewölbes wäre bei etwa 200 Schmelzen chromhaltiger Spezialstähle gewichtsmäßig wettgemacht, wobei aber berücksichtigt werden muß, daß der Chromgehalt des Gewölbes nicht 100 %-ig im Spezialstahl aufscheinen würde, wenn man das Chromerz nicht zur Steinerzeugung, sondern zur Herstellung von Ferrochrom

verwenden würde. Ein derartiger Beweis wurde während des letzten Krieges erfolgreich geführt, um die Anwendung chromhaltiger Spezialsteine für Hochtemperaturöfen sicherzustellen. So konnte in einem praktischen Beispiel der Nachweis erbracht werden, daß es mit Hilfe einer ganzbasischen Auskleidung bei einem 70-t-Ofen gelungen ist, über die Vorteile der höheren Haltbarkeit, der Leistungssteigerung und der größeren Betriebssicherheit hinaus, einen Rückgewinn von 15 t metallischen Chroms aus dem Schrott für Spezialstahlerzeugung während einer Ofenreise zu buchen.

Eine häufige Erscheinung, das sogenannte Schäumen der Schlacke, bereitete früher ebenfalls große Schwierigkeiten, da es meistens dann auftrat, wenn die Charge losgekocht war, eine dicke Schlackendecke — gleichsam isolierend — eine Wärmeübertragung auf das Bad verhinderte und die plötzlich auftretende Strahlung auf das Silikagewölbe meist zum Fließen desselben führte. Dieses Schäumen, das öfters bei höheren Roheisensätzen eintritt, kann ursächlich darauf zurückgeführt werden, daß die Reduktion des in der Schlacke gebundenen FeO erst bei einer gewissen Temperatur erfolgt. Kocht die Schmelze los, so kann der Wärmebedarf bei der eintretenden Reduktion die Wärmezufuhr zur Schlackenoberfläche übersteigen, so daß eine Unterkühlung der Schlackendecke erfolgt. Es ist daher das Schäumen eine Folge des sinkenden Flüssigkeitsgrades der Schlacke und verringert die Wärmeaufnahme. Es wird dadurch vorübergehend die Viskosität der Schlacke erhöht. Bei ganzbasischer Zustellung tritt diese Erscheinung zufolge des möglichen höheren Wärmeangebotes seltener auf und hat keinesfalls eine sofortige schädliche Wirkung mit frühzeitig erkennbaren Folgen für das Gewölbe. Damit ist allerdings nicht behauptet, daß ein basisches Gewölbe ähnliche Beanspruchungen unbegrenzt erträgt.

II. Haltbarkeitsergebnisse

Es ist schwierig, für die wirtschaftliche Anwendung basischer Steine und Massen eine genaue Definition zu geben, da nicht nur die Betriebsverhältnisse und die daran geknüpften Bedingungen für eine wirtschaftliche Anwendung in jedem Werk — sogar bei nebeneinanderstehenden Öfen gleicher Größe — verschieden sein können. Die verschiedenen Ofensysteme und Beheizungsarten, das Produktionsprogramm und die Chargierverhältnisse sind von Werk zu Werk so verschiedenartig, daß eine vergleichsweise Zusammenfassung der Ergebnisse immer von zweifelhafter Bedeutung sein muß. Trotzdem haben sich bestimmte Begriffe für die Ermittlung einer wahrscheinlichen Rentabilität herausgebildet, die bisher hauptsächlich in den erreichten Chargenzahlen, erschmolzenen Tonnen und heißen Wochen ihren Ausdruck fanden. Es kann aber mit dieser Festlegung noch immer erwartet werden, daß bei gleicher Ofengröße und Beheizungsart und derselben Schmelzenzahl das eine Resultat für ein Werk wirtschaftlich angesehen werden kann, während es für das andere Werk nicht ausreichend ist. Am besten eignen sich Gegenüberstellungen über erreichte Chargenzahl,

Produktionshöhe und Ofenausnutzungsgrad von mehreren aufeinanderfolgenden Ofenreisen ein und desselben Ofens bei gleichbleibendem Produktionsprogramm und wechselnden Zustellungsmaterialien. Die Tabelle 3 bringt Beispiele tatsächlich verfahrenere Ofenreisen zweier nebeneinanderstehender Öfen gleicher Größe, mit gleichem Einsatzprogramm, einmal mit Silika und einmal mit Chrommagnetit zugestellt. Als Vergleich wird noch ein Ofen größerer Kapazität mit angeführt, welcher hinsichtlich der mit Silika erreichten Chargenzahl gewisse Schlüsse auf eine mit Chrommagnetit mögliche Haltbarkeit zuläßt. Aus diesem Beispiel kann auch entnommen werden, welche Faktoren auf die Rentabilitätsrechnung einen gewissen Einfluß ausüben und neben den Haltbarkeits- und Leistungszahlen keineswegs vernachlässigt werden dürfen. Über dieses Thema der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit basischer Ofenbaustoffe, die sich nicht nur auf die Chargenzahlen beziehen darf, sondern Brennstoffersparnis, geringere Reparaturzeiten, bessere Stahlqualität, höhere Betriebssicherheit und letzten Endes besserer Ofenausnutzungsgrad einschließen müssen, ist in verschiedenen Artikeln dieser Zeitschrift des öfteren hingewiesen worden.

Schon vor dem zweiten Weltkriege wurden in den laufenden Radex-Mitteilungsblättern Daten über erzielte Haltbarkeitsergebnisse bei basisch zugestellten S.M.-Öfen veröffentlicht.

In den Radex-Mitteilungen Nr. 60, 61 und 62, die in den ersten Kriegsjahren herausgegeben wurden, sind Resultate von Öfen verschiedener Größen und Beheizungsarten genannt worden, die als Endergebnis von abgeschlossenen Ofenreisen ganzbasisch zugestellter S.M.-Öfen zu werten waren. Im Artikel „Das basische Hängegewölbe“ (9), wurde ein Teil dieser Haltbarkeitswerte, bezogen auf die Gewölbe, wiedergegeben, wobei neben der Schmelzenzahl auch die verfahrenen heißen Wochen als Vergleichsbasis für die Leistung der betreffenden Anlage angeführt wurde. Alle diese Ergebnisse, die in verschiedenen Ländern Europas erzielt wurden, sind von den Stahlwerken, in welchen diese Öfen betrieben worden sind, als wirtschaftlich anerkannt worden, obwohl die Betriebsverhältnisse nicht nur hinsichtlich der Ofensysteme und Kapazitäten verschieden waren, sondern auch die Preissituation für jedes Werk je nach Entfernung von Magnetitlieferanten, aber auch nach dem Grade des technischen Fortschrittes des betreffenden Landes große Unterschiede aufwies.

Es ist auch in letzter Zeit sehr viel über die richtige Beurteilung der Haltbarkeit basischer Ofenbaustoffe diskutiert worden. Zu dieser Frage nahm der Verfasser in einem Vortrag eindeutig Stellung (10); die Haltbarkeitsergebnisse von ungefähr 50 Ofenreisen der letzten Jahre werden in einem Diagramm festgehalten.

Die tatsächlich bei ganzbasischen Öfen erzielten Ergebnisse, die durch Betriebsberichte belegt werden können, werden in dieser Darstellung vom Verfasser als nicht kennzeichnend genug angesehen, wenn man nicht eine andere Form der Beurteilung heranzieht, welche auch auf Ofenleistung und demnach die Betriebsweise Rücksicht nimmt. Es wird vorgeschla-

Tabelle 3: Erzeugung, Leistung, Ofenhaltbarkeit, Wärme- und Steinverbrauch von Kaltgasöfen bei Silika- und Cr-Mg-Gewölbezustellung*

| Ofen | Gewölbe- baustoff | Ofen- reisen | Gesamt- erzeu- gung | Gesamt- betriebs- stunden | Gesamt- Kalender- monate (einschl. Repara- turzeit) | Durchschn. Anzahl der Kalender- monate je Ofenreise (einschl. Reparaturzeit) | Durchschn. Stahl- erzeugung je Kalender- monat und je Ofenreise (einschl. Reparaturzeit) | Gesamtwärmeverbrauch je to Stahl | | | Mittl. Füll- zeit | Anteil der Erzeugung in % | | | Anteil der Betriebs- stunden in % | | |
|--------------|----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------|--|--|---|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | | | | | | | | davon | | Legier- ter Stahl | | Be- ruhig- ter Stahl | Unbe- ruhig- ter Stahl | Legier- ter Stahl | Be- ruhig- ter Stahl | Unbe- ruhig- ter Stahl | |
| | | | | | | | | aus Fern- gas | aus Braun- kohlen- staub | | | | | | | | 10 ⁶ kcal/to |
| I 55 to | Radex E | 3 je Reise | 145 340 48 445 | 20 175 | 36½ | 12·2 | 4 000 | 1·528 | 80·4 | 19·6 | 3·18 | 22·5 | 58·0 | 19·5 | 23·5 | 56·4 | 20·1 |
| II 55 to | Silika | 6 je Reise | 142 307 23 720 | 20 790½ | 46 | 6·6 | 3 100 | 1·477 | 78·9 | 21·1 | 3·20 | 15·8 | 40·6 | 43·6 | 16·5 | 38·9 | 44·6 |
| III 65 to | Silika | 5 je Reise | 134 385 26 880 | 16 763¾ | 35 | 7·0 | 3 900 | 1·357 | 78·4 | 21·6 | 3·38 | 24·0 | 32·8 | 43·2 | 25·0 | 32·2 | 42·8 |

| Ofen | Gesamt- mittel : Stunden- leistung | Mittlere Stundenleistung | | | Steinverbrauch kg/to | | | | | Steinkosten RM/to | | | | |
|------|---|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | | Legier- ter Stahl | Beruhig- ter Stahl | Unbe- ruhigter Stahl | Scham- Gitter- steine | Silika- steine | Chrom- magne- sit- steine | Magne- sit- steine | Gesamt- stein- ver- brauch | Scham- gitter- steine | Silika- steine | Chrom- magne- sit- steine | Magne- sit- steine | Gesamt- stein- ver- brauch |
| Nr. | to/h | to/h | to/h | to/h | kg/to | kg/to | kg/to | kg/to | kg/to | RM/to | RM/to | RM/to | RM/to | RM/to |
| I | 7·20 | 6·87 | 7·4 | 7·05 | 1·6 | 3·3 | 4·7 | 0·4 | 10·0 | 0·19 | 0·22 | 1·18 | 0·10 | 1·69 |
| II | 6·85 | 6·57 | 7·13 | 6·69 | 2·2 | 5·4 | 2·4 | 0·6 | 10·6 | 0·23 | 0·37 | 0·57 | 0·13 | 1·30 |
| III | 8·02 | 7·70 | 8·16 | 8·09 | 2·3 | 6·6 | 1·7 | 0·4 | 11·0 | 0·24 | 0·46 | 0·39 | 0·09 | 1·18 |

Anzahl der Chargen:

Ofen I ~ 929
Ofen II ~ 450
Ofen III ~ 425

* Nach A. Mund

gen, die Haltbarkeitsergebnisse dieser 50 Öfen nicht der Ofenkapazität, sondern, nach Umrechnung der Stundenleistung auf die Herdfläche, der Herdflächenleistung gegenüberzustellen. Diese Werte wurden in einem zweiten Diagramm zusammengestellt und ergaben viel aufschlußreichere Zahlen über die Bewährung basischer Ofenbaustoffe in den betreffenden Öfen.

Um beurteilen zu können, ob eine gewisse Stetigkeit in der Anwendung und Bewährung basischer Ofenbaustoffe in den letzten Jahren festzustellen ist,

liegen als die vor diesem Termin erzielten Endresultate. In der Gruppe 3 hat sich der Abstand deutlich vermindert und die Haltbarkeit der Öfen um 200 t Kapazität liegt in den beiden untersuchten Zeiträumen angenähert auf gleicher Höhe.

Die Mittelwerte der Stundenleistungen liegen in Gruppe 1 bei den Öfen, deren Laufzeit vor dem 31. 12. 1951 war, anfänglich höher als bei den nach dem 31. 12. 1951 abgestellten Öfen. In der Gruppe 2 ist die Leistung nahezu gleich. In der Gruppe 3 steigt die Leistung der erst in letzter Zeit abgestellten

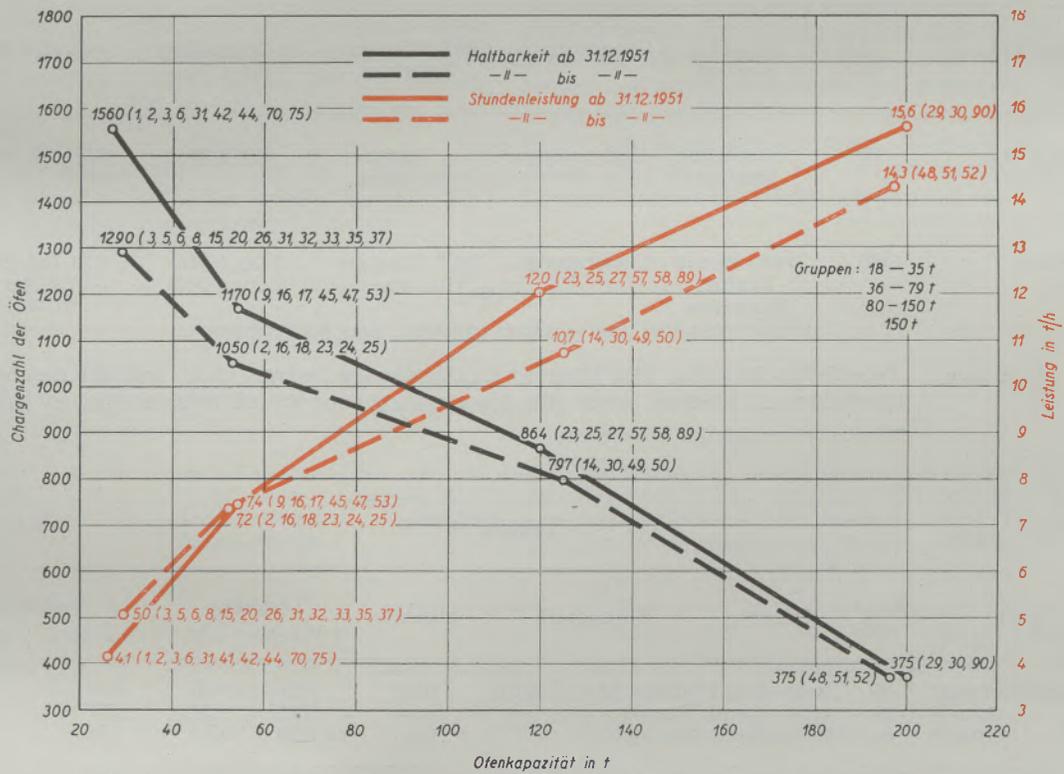


Abb. 16

Haltbarkeits- und Leistungsbeispiele, gegenübergestellt vor und nach dem 31. 12. 1951

hat es der Verfasser unternommen, eine Gegenüberstellung der Haltbarkeitsergebnisse und damit zusammenhängend der Leistungszahlen von 25 vor dem 31. 12. 1951 abgestellten S.M.-Öfen mit den Resultaten von 24 Öfen zu vergleichen, deren Ofenreise nach dem genannten Zeitpunkt beendet wurde. Diese vergleichende Zusammenfassung hat sowohl generatorgas- und mischgas- sowie kaltgas- und ölgefeuerte Öfen herangezogen, wobei die S.M.-Öfen in 4 Gruppen von 18—35 t, 36—79 t, 80—150 t und über 150 t eingeteilt wurden. Die aus den einzelnen Gruppen mit verschiedenen Ofenanzahlen als Mittel errechneten Schmelzenzahlen und Leistungswerte, wurden in Abb. 16 in einem Diagramm zusammengestellt. Bei einem Vergleich der Haltbarkeitswerte sieht man, daß die ermittelten Werte in den Gruppen 1 und 2 der nach 1951 abgestellten Öfen wesentlich höher

Öfen sehr stark an und übertrifft die Öfen der vorausgegangenen Periode eindeutig.

Es kann aus dieser Gegenüberstellung geschlossen werden, daß die Haltbarkeit innerhalb der letzten Jahre angestiegen ist. Weiter läßt sich der große Unterschied in der Haltbarkeit von Öfen kleinerer Kapazität durch die höhere Leistung der vor dem 31. 12. 1951 beendeten Ofenreise erklären, während das gute Ergebnis bei den großen Öfen, wohl nur durch gewissenhafte Ofenpflege, Verbesserung der Steinqualität und vor allem durch Neuerungen in der Konstruktion der Öfen erzielt worden ist.

Zu diesem Diagramm muß noch erwähnt werden, daß hier sowie auch bei den, bei den Vorträgen gebrachten Darstellungen, nur mittlere, also einigermaßen normale Ergebnisse herangezogen wurden und

Tabelle 4

(Geschichte der ganzbasischen britischen Vorkriegs-S.M.-Öfen)
Ergebnisse mit britischen Vorkriegsöfen

| Werk | Kapazität t | Ofentyp | Brennstoff | Einsatz | Leistung | Haltbarkeit (Chargen) |
|---------------------|----------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|--|
| Dorman Long | 100 | Kippofen | | | | 500 noch in gutem Zustand* |
| Shelton 40 | | | | | | 340 |
| Bilston 4,41 | 55 | Kippofen Venturi | Generatorgas | 40% flüssiges Roheisen | 14 Schmelzen 792 t/Wo | 1485 (100 Wochen) |
| Hallside 42 | 60 | feststehend Venturi | Generatorgas | festes Roheisen | 860 t/Wo | 985 (60 Wochen) |
| Redbourn 18 + 42 | 100 | feststehend Venturi Blairzüge | Generatorgas | 70% flüssiges Roheisen | 1430 t/Wo (Silika 900) | 700 (58 Wochen) (Silika 200 20 Wochen) |

Anmerkung: Feuerfestes Material: Die Öfen in Großbritannien waren nicht nur österreichischer Konstruktion, sondern auch die feuerfesten Steine waren österreichischen Ursprungs

* Zum Zeitpunkt der Konferenz

Tabelle 5

| Werk | Kapa- zität | Ofentyp | Brennstoff | Einsatz | Leistung | | Haltbarkeit | |
|--------------------|----------------|-------------|-------------------|--------------|----------|--------|---------------------------|------------------------------------|
| | | | | | t/Woche | t/h | Chargen | (Wochen) |
| 1) Templeborough | 80 | feststehend | Heiz- bzw. Teeröl | fest | 1321 | 7,87 | 518 | (24) |
| „ Ofen B | 80 | feststehend | Teeröl | fest | 1281 | 7,86 | 361 | (19) |
| „ Ofen B | 80 | feststehend | Heizöl | fest | ca 1220 | ca 7,3 | 275 | (38) |
| 2) Redbourn Ofen B | 113 | feststehend | Teeröl + Koksgas | fest/flüssig | 995 | 7,0 | 387 Silika: 140 | (38) (11) |
| 3) Redbourn Ofen F | 100 | feststehend | Teeröl + Koksgas | fest/flüssig | 945 | 6,66 | 315 | (28) |
| 4) Consett Ofen J | 150 | feststehend | Teeröl + Koksgas | fest/flüssig | 1655 | 10,1 | 291 | (27) |
| Silika: 115 | | | | | | | (11) | |
| 5) Bilston Ofen A | 56 | Kippofen | Heizöl | flüssig | 1207 | 7,32 | 995 Silika: 210 | (47) noch in Betrieb (13) |
| 6) Ijmuiden Ofen 5 | 167 | feststehend | Heizöl | fest/flüssig | 2227 | 13,45 | 431 Silika: 90 | (32) |

Anmerkung: Die Zustellung der Öfen erfolgte in Anlehnung an die bewährten Konstruktionen ganzbasischer britischer Vorkriegs-S.M.-Öfen, unter Mitverwertung neuerer in England und Amerika gewonnener Erkenntnisse. Das feuerfeste Material stammte ausschließlich aus englischen Steinfabriken

eklatante Mißerfolge und besonders Rekordergebnisse wie 3000 und 4000 Chargen, absichtlich weggelassen wurden. In dieser Zusammenfassung sind auch die laufend erzielten Werte eines steirischen Stahlwerkes von 2000 Chargen nicht aufgenommen, obwohl sie in dem betreffenden Stahlwerke als erreichte Norm angesehen werden, jedoch in anderen Stahlwerken noch nicht reihenmäßig erzielt werden konnten. Die Ursache für diese guten Ergebnisse kann nur in einer vollständigen Erfassung aller konstruktiven und betriebsmäßigen Belange sowie in einer minutiösen Einhaltung aller für ganzbasische Öfen geltenden Erfahrungen und Vorschriften gesucht werden.

Obwohl die in diesem Kapitel genannten Ergebnisse aus offiziellen Betriebsberichten stammen, sollen nachfolgend einige Literaturstellen anderer technischer Zeitschriften zitiert werden, die die bisherigen Feststellungen des Verfassers bestätigen bzw. unterstreichen.

Der Special Report No. 46 der 36. Steelmaking Conference im Mai 1951 der British Ceramic Re-

search Association und der British Iron and Steel Research Association, „The All-Basic Open-Hearth-Furnace“, erschienen im April 1952 (11), befaßt sich in einer 86 Seiten umfassenden Wiedergabe der wichtigsten Vorträge ausschließlich mit der Besprechung aller zustellungstechnischen Fragen über den ganzbasischen S.M.-Oberofen. In den Artikeln von W.A. Archibald (12), G.R. Rigby (13), J.E. Pluck (14), J. Mc. Cracken (15), J. Mackenzie (16) und J. H. Chesters und J. Mackenzie (17), D. C. Muir (18) werden die Erfahrungen mit ganzbasisch zugestellten S.M.-Öfen der Nachkriegszeit, welche mit englischen Seewassermagnesiten versehen waren, vergleichsweise mit Vorkriegsöfen in England besprochen, die mit Steinen österreichischer Provenienz ausgestattet waren. Man kann als Schlußfolgerung dieser außerordentlich interessanten Auseinandersetzungen festhalten, daß der Erfolg mit ganzbasischen Öfen am europäischen Kontinent am bemerkenswertesten, Versuche mit britischen Öfen in bezug auf längere Haltbarkeit und höhere Produktion erfolgversprechend sind. Es kann

Tabelle 6
Haltbarkeit und Leistung anderer ausländischer Öfen

| Land | Kapazität | Brennstoff | Basische Konstruktion | Leistung | |
|---|-----------|---|--|---|---------------------------|
| Australien (Brokenhill Proprietary Co. Newcastle) | 125 | 80% flüssiges Roheisen durchlaufende Arbeitswoche | basisch mit Ausnahme des Hauptgewölbes | Mit Flickern an einem Ende wurden 1053 Schmelzen erzielt, im Vergleich mit 359 mit Silika. Das Gitterwerk hält mehrere Jahre. Es konnte von unten ausgeräumt werden. Produktion war 30,7% höher als bei Silika | |
| Frankreich | 50 | Generatorgas geheizter Maerzofen | Radex E Züge | Haltbarkeit des Gaszuges in Schmelzen | Silika 300 Basisch 900 |
| | | | | Tagesproduktion in Tonnen | 185 315 |
| | | | | Kohlenverbrauch im Generator pro Tonne Stahl | 2,2 2,0 |
| Ungarn | 35 | Ölheizung | ganzbasisch | durchschnittl. Gewölbehaltbarkeit 350 Schmelzen. Stundenleistung 9,5 t. Für diese ist normalerweise ein 75-t-Ofen erforderlich. | |
| Indien | | | ganzbasisch | Es wurde nur erwähnt, daß in Indien hergestellte Chrom-Magnesitsteine verwendet wurden, die bei einer Belastung von 2 kg/cm ² und 1700° C keine Deformation erleiden und für die minderwertiges, einheimisches Chromerz verwendet wurden. | |
| Rußland | | | Gewölbe 50/50 Chrom-Magnesit | Nach 181 Schmelzen keine bemerkenswerte Veränderung des Gewölbes. Nach 360 Schmelzen nur 15% Verschleiß. Ein späterer russischer Bericht beschreibt einen Versuch mit 12 Zoll dickem Chrom-Magnesit-Gewölbestücken, verlegt mit Blechen am Führungsbogen und über der Rückwand, in einem sonst normalen Silikagewölbe, das angeblich eine 32% längere Haltbarkeit ergibt als mit Silika, und einem gleichmäßigen Verschleiß | |

weilers festgestellt werden, daß die Ergebnisse mit ganzbasischen Öfen in England bezüglich fortlaufenden Betriebes und minimaler Temperaturschwankungen als sehr günstig anzusehen sind und besonders bei feststehenden Öfen bis zu einem gewissen Grade Fortschritte gemacht wurden. Die mit Erfolg verwendeten Chrommagnesit- und Magnesitchromsteine wurden in Gewölben neuester Konstruktion vollständig oder teilweise aufgehängt mit der Möglichkeit, gewisse Gewölbeteile auch abzustützen. Alle

Literaturwiedergabe mit einer in diesen Rahmen passenden Schlußfolgerung abzurunden, werden zwei Tabellen (Tabelle 4 und 5) als Übersetzung aus dieser Artikelreihe gebracht, die einerseits die guten Vorkriegsergebnisse hinsichtlich Haltbarkeit und Leistung der mit österreichischen Spezialsteinen und Konstruktionen versehenen britischen Öfen aufzeigen, und andererseits die Versuche mit basischen Ofenbaumaterialien britischen Ursprunges zugestellten Nachkriegsöfen mit teilweise guten Haltbarkeits-

Tabelle 7

Eigenschaften des Chrommagnesites für Gewölbe, erzeugt nach technologisch verschiedenen Methoden

| Erzeugungswerke und Technologie der Erzeugung | Gehalt in % | | Temperatur, bei welcher unter Belastung die Deformierung beginnt | |
|---|-------------|--------------------------------|--|------------|
| | MgO | Cr ₂ O ₃ | Beginn | 40% Druckb |
| „Magnesit“ | 71,2 | 9,6 | 1550 | 1610 |
| „Ordschonikidze“ (VNIIO) | 4,3 | 22,6 | 1490 | 1550 |
| „K. Marx“ (VNIIO) | 43,8 | 22,- | 1490 | 1550 |
| „Petrovsk“ (VNIIO) | 40,9 | 25,5 | — | — |
| „Dzerschinsk“ | 60,2 | 14,- | — | — |

Tabelle 8

Schnelligkeit des Verschleißes des Chrommagnesitgewölbes während einer Schmelze

| | Werk „K“ | | Werk „A“ | |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | Erste Campagne 187 Charg. | Zweite Campagne 139 Charg. | Erste Campagne 439 Charg. | Zweite Campagne 570 Charg. |
| Im rückwärtigen Teil | 0,9 | 1,08 | 0,33 | 0,25 |
| In der Mitte | 1,1 | 0,91 | 0,33 | 0,25 |
| Im vorderen Teil | 1,1 | 1,— | 0,31 | 0,30 |

Konstruktionen, die derzeit in England mit ganzbasischer Auskleidung laufen, haben aufgehängte Widerlager mit Abfederung an der Rückseite des Ofens. Es wird festgestellt, daß merkliche Tendenzen in der Stahlindustrie auf beiden Seiten des Atlantik vorhanden sind, ähnliche Gewölbekonstruktionen und Steine zu gebrauchen, wofür noch eine gewisse Entwicklungsarbeit erforderlich erscheint. Um diese

und Leistungsergebnissen belegen und somit die Bewährung basischer Ofenbaustoffe in S.M.-Öfen verschiedener Systeme und Kapazitäten unter Beweis stellen. Daß hierbei die Öfen österreichischer Provenienz bedeutend besser abschneiden, sei in diesem Zusammenhange nur am Rande vermerkt.

Des Interesses halber wird auch noch die Tabelle 6 gebracht, die die Haltbarkeit und Leistung anderer

ausländischer Öfen, von englischer Warte aus betrachtet, behandelt und es dient auch diese Aufstellung zu einem gewissen Teile als Bestätigung der im Kapitel V enthaltenen Berichte.

Aus einem Auszug aus der tschechischen Zeitschrift „Hutnické listy“ Nr. 12, Dezember 1953, der Zeitschrift des Ministeriums für Hüttenindustrie und Erzgruben, können neben den Ausführungen über die Bewährung von Chrommagnetitgewölben bei höchsten Temperaturen, ebenfalls Ergebnisse mit basisch zugestellten S.M.-Öfen entnommen werden, die in ihrer Höhe bemerkenswert erscheinen. Es werden zwei Ofenreisen eines 185-t-S.M.-Ofens erwähnt, welche mit basischen Gewölben 439 bzw. 570 Chargen erreichten. Die Ofenreisen mußten infolge schlechter Funktion der Gitterkammern vorzeitig beendet werden, obwohl die Gewölbestär-

ken an den Rändern noch 200 bis 300 mm betragen, bei einer ursprünglichen Gewölbestärke von 318 mm. Bei einem 125-t-Siemens-Martin-Ofen im Werke E trat ebenfalls eine ähnliche ungünstige Auswirkung der zu kleinen Schlackenammern ein, so daß man den Ofen bereits bei 180 Schmelzen zur Reinigung der Schlackenammern abstellen mußte. Die temperaturwechselbeständigen Chrommagnetitsteine für die Gewölbe stammten aus dem Magnetitwerk Satka im Ural. Eine Zahl, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erwähnenswert ist, wird von dem Berichterstatler M. S. Kamenitschin in „Ogneupory 1952 Metallurgizat“ (19), aus welcher russischen Zeitschrift dieser tschechische Bericht übernommen wurde, in bezug auf die Verwendung basischer Gittersteine genannt, und zwar erzielte man in dem erwähnten 185-t-S.M.-Ofen mit 570 Chargen Gewölbehaltbarkeit eine Gitterhalt-

Tabelle 9
Betriebsdaten von S.M.-Öfen mit Gewölben aus verschiedenem Material

| Hütte | Ofenkapazität | Gewölbe-material | Nach welcher technologischen Methode erzeugt | Anzahl der Ofenreisen | Durchschnittliche Gewölbehaltbarkeit pro Campagne (Chargen) |
|-------|----------------------|--|--|-----------------------|---|
| „B“ | 185 | Chrommagnetit aus Satka Dinas | „Magnetit“ | 1 | 317 |
| | | | | 2 | 180 |
| „V“ | 185 | Chrommagnetit aus Satka Časovjarsk | „Magnetit“ „VNIIO“ | 3 | 343 |
| | | | | 7 | 233 |
| „G“ | 185 | Einheimischer Chrommagnetit | „VNIIO“ | 5 | 256 |
| „A“ | 185 | Chrommagnetit aus Satka | „Magnetit“ — — | 2 | 505 |
| | | | | 10 | 175 |
| „D“ | 170 | Dinas Chrommagnetit aus Satka Chrommagnetit a. Pantelejmonov | „Magnetit“ „VNIIO“ — — | 1 | 462 |
| | | | | 1 | 163 |
| | | | | 15 | 232 |
| „E“ | 125 | Dinas Chrommagnetit aus Satka | „Magnetit“ — — | 5 | 351 |
| | | | | 3 | 209 |
| „Ž“ | 75 | Dinas Chrommagnetit aus Satka Einheimischer Chrommagnetit Einheimischer Chrommagnetit | „Magnetit“ „VNIIO“ „Neue Methode“ — — | 7 | 478 |
| | | | | 5 | 155 |
| | | | | 12 | 290 |
| | | | | 15 | 184 |
| „Z“ | 130 50 | Dinas Chrommagnetit aus Satka Dinas Chrommagnetit aus Satka | „Magnetit“ — — „Magnetit“ — — | 3 | 410 |
| | | | | 19 | 203 |
| | | | | 4 | 459 |
| „I“ | 130 100 50 | Dinas Chrommagnetit aus Satka aus Satka aus Satka | „Magnetit“ „Magnetit“ „Magnetit“ | 5 | 132 |
| | | | | 4 | 285 |
| | | | | 3 | 352 |
| | | | | 3 | 518 |

barkeit von 1069 Chargen. Es wird hiebei festgestellt, daß die Verwendung von basischen Gittersteinen eine Gewähr dafür bietet, daß das Anbacken von Staub bei sehr hohen Temperaturen in weit geringerem Maße auftritt als bei Silika- und Schamottegitterung und daher die Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen „Wärmeregimes“ während der ganzen Ofenreise erleichtert. Dazu kommt, daß bei ganzbasischer Ober- und Unterofenzustellung die Entfernung der Schlacke aus den genügend groß bemessenen Schlackenammern wegen der bröseligen Beschaffenheit der Schlacke einen großen arbeitsmäßigen Vorteil darstellt. Es werden weiter noch Überlegungen bezüglich der Körnung und Analyse und der Beanspruchungsarten angestellt, die zum Großteil unseren Ansichten hinsichtlich Spalling und Bursting entsprechen. Besonders interessiert der Satz, daß Erzeugnisse mit niedrigem Gehalt an Cr_2O_3 weniger am Zerfall durch Einfluß von Eisenoxyden leiden als Steine mit hohem

Gehalt an Cr_2O_3 . Die Analysentabelle 7 bringt verschiedene Erzeugnisse der Satka-Werke, die aber in ihrem Aufbau mit unseren Chrommagnesit- bzw. Magnesitchromsteinen weitgehend übereinstimmen. Über die Schnelligkeit des Verschleißes der Chrommagnesitgewölbe während einer Schmelze, also der Gewölbstärkeabnahme in Millimetern ausgedrückt, wird in Tabelle 8 eine interessante Übersicht gegeben, die aber in jedem Falle mit mitteleuropäischen Ergebnissen vergleichbar ist.

Die Tabelle 9 mit Betriebsdaten von S.M.-Öfen, welche mit Gewölben verschiedener Art ausgestattet waren, ist sehr aufschlußreich, da sie die Gegenüberstellung von Dinas- zu Chrommagnesitgewölben enthält und die Ergebnisse mit Chrommagnesitgewölben bei den Öfen meist großer Kapazität eine gute Übereinstimmung mit den mitteleuropäischen Werten zeigen.

Zusammenfassung

In Siemens-Martin-Öfen werden nach amerikanischen Angaben Spitzentemperaturen zwischen 1700 bis 1870° C gemessen. Diese Temperaturen gehen bereits über die zulässige Druckfeuerbeständigkeit bei basischen Steinen von 2 kg/cm² bei $t. = 1590$ bis 1630° C hinaus, daher möglichst lockere Einspannung bei Hängestützgewölben. Auf die Wichtigkeit, die Pufferfedern bei jeder neuen Zustellung zu überprüfen und von jeder Feder ein Diagramm anzufertigen, wird hingewiesen und die Mängel aufgezeigt, die durch Nichtbeachtung dieser Maßnahme entstehen können. Eisenoxyd wird von basischen Steinen aufgenommen und zeigt je nach Basizität des Steines verschiedene Wirkungen; die Eindringtiefe der Oxyde hängt zum großen Teil vom Temperaturverlauf im Stein ab. Zur Kontrolle des wirtschaftlichen Betriebes des Siemens-Martin-Ofens gehört die einwandfreie Messung der Stein- und Mediumtemperaturen in den Gitterkammern, und zwar in verschiedenen Lagen der Kammerpackungen.

Die Bedeutung des Temperaturverlaufes im Gewölbe und im nachgesetzten Gewölbe wird unterstrichen, da rechtzeitiges Kühlen durch Preßluft trotz des größeren Wärmeverbrauches haltbarkeitsverlängernd wirkt und daher noch wirtschaftlich ist. Beim Wiederanheizen neu zugestellter Siemens-Martin-Öfen ist zu unterscheiden, ob der Oberofen basisch zugestellt wurde, oder ob auch der Unterofen neu zugestellt worden ist, wobei hier wieder zwischen basischer und nicht basischer Zustellung unterschieden werden muß. Die Schätzung der Gewölbstärke auf Grund gemessener Außentemperaturen hat sich in der Praxis gut bewährt. Durch Verwendung basischer Gewölbe ist die Chromrückgewinnung in Siemens-Martin-Öfen wesentlich erleichtert worden. Zum Schlusse werden Haltbarkeitsvergleiche basischer Erzeugnisse österreichischer und ausländischer Provenienz gebracht; die Tabellen zeigen deutlich, daß die Qualität österreichischer Erzeugnisse den englischen und russischen Produkten überlegen ist.

Summary

According to reports from America the maximum temperatures observed there in open-hearth furnaces range between 1700 and 1870° C. These temperatures are in excess of those admissible for basic refractories, the refractories under load of which is 1590—1630° C = 2 kg/cm² te. It is, therefore, necessary to so adjust the tension of the buffer springs of the suspended held-down roof that the roof bricks are not subjected to too strong a compression. The importance of overhauling the buffer springs each time a new roof has been installed and of making a diagram of each buffer spring is emphasized, and attention is called to the harmful consequences the non-observance of these precautionary measures is liable to entail. Basic refractories absorb iron oxide, and the effects of this absorption vary with the basicity of the bricks. The depth of

the iron oxide infiltration depends to a great extent upon the temperature drop in the bricks. To ensure economical open-hearth operation it is necessary to keep a close check on the temperature of the gas or air in the checker chambers and of the checkerwork temperature, the temperature measurements to be made at different heights of the checkerwork.

The importance of the temperature drop in the roof without and with filler bricks is stressed, as air blast cooling at the right time will extend the service life of the roof, which measure will prove economical although it increases heat consumption. In heating up a newly lined open-hearth furnace, it is important to consider whether basic material has been used for the furnace proper, and, in case the refractory material of the lower furnace structure has also been replaced, whether basic or non-basic

material has been used. The practice of estimating roof thickness on the basis of the outside roof temperature has given good results. Basic roofs are considerably facilitating chrome recovery in open-hearth operation.

In conclusion the service life of Austrian refractories is compared with that of refractories of foreign manufacture. The tables show clearly that the Austrian product is superior to the English and Russian materials.

Résumé

Suivant des indications américaines on a mesuré des températures maxima entre 1700 à 1870° C aux fours Martin. — Ces températures dépassent déjà la résistance admissible contre la pression des briques basiques de 2 kg/cm² à $t = 1590 - 1630^{\circ}$ C est pourquoi qu'il ne faut pas trop serrer la voûte butée et suspendue. — L'auteur insiste sur l'importance d'examiner les ressorts avant chaque nouvelle construction et d'en tirer un diagramme. Pour le cas que ces mesures ne sont pas prises l'auteur énumère les inconvénients en résultant. L'oxyde de fer infiltre dans les briques basiques; suivant la basicité de la brique les effets de l'infiltration sont différents. — La profondeur de l'infiltration par l'oxyde de fer dépend principalement de l'écoulement de température dans la brique. — Le mesurage correct des températures des briques aux empilages, surtout aux différentes couches dans les chambres présente un contrôle important du rendement utile de la marche des fours Martin. Le refroidissement en temps par l'air comprimé influencent favorablement la durée malgré

la consommation d'énergie thermique plus grande. L'importance de l'écoulement de température dans la voûte et dans la voûte réparée avec des briques de voûte et dans la voûte réparée avec des briques de recharge est soulignée. Au rallumage de nouvelles constructions de fours Martin il faut distinguer si la superstructure est construite entièrement basique ou si également l'infrastructure a été construite de nouveau. — Dans le dernier cas il faut distinguer entre une construction basique et non basique de l'infrastructure. Il s'est bien avéré dans la pratique de juger l'épaisseur de la voûte en mesurant les températures extérieures. La récupération du chrome aux fours Martin a été sensiblement facilité par l'utilisation des voûtes basiques. L'auteur finit en comparant les résultats de durée des matériaux basiques de provenance autrichienne et étrangère; les tableaux montrent clairement que la qualité des produits autrichiens est supérieure à celle des produits anglais et russes.

Literaturverzeichnis

- Bericht des Stahlwerksausschusses des VDEh.
- Hütter, L., „Die Wertigkeit der Beanspruchungsarten bei der Beurteilung der Haltbarkeit basischer Ofenbaustoffe“, Radex-Rundschau 1953, Heft 2.
- Hütter, L., „Fortschritte im Bau von Elektro-Lichtbogenöfen“, Radex-Rundschau 1948, Heft 5/6.
- Hütter, L., „Die Entwicklungslinie der Anwendung von Magnesitzerzeugnissen in Siemens-Martin-Öfen“, Radex-Rundschau 1953, Heft 9/10.
- Sullivan, J. D., American Ceramic Society, 1936.
- Berleck, J., Analysenberichte vom 29. 1. 1941 und vom 4. 9. 1941.
- Hütter, L., „Beitrag zur Technik der Magnesitanwendung“, Radex-Rundschau 1950, Heft 2.
- Praktikerecke, Radex-Rundschau 1953, Heft 1, Seite 36.
- Hütter, L., „Das basische Hängewölbe“, Radex-Rundschau 1947, Heft 1/2.
- Hütter, L., „Fortschritte in der basischen Zustellung von Siemens-Martin-Öfen“, Stahl und Eisen, 1952, Heft 21.
- The All-Basic Open-Hearth Furnace, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Archibald, W. A., „History of the All-Basic Open-Hearth Furnace“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Rigby, G. R., „Properties of Basic Raw Materials and Bricks“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Pluck, J. E., „Stresses in All-Basic Furnace Roofs“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Cracken, J. Mc., „Operating Experience on the Trial Furnace“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, London, April 1952.
- Mackenzie, J., „Performance of Refractories in All-Basic Open-Hearth Furnace“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Chesters, J. H. and J. Mackenzie, „A Critical Analysis of the Results of All-Basic Open-Hearth Furnace Trials“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1952.
- Muir, D. C., „The Trial All-Basic Furnace in Great Britain and Holland“, Special Report No. 46 of the Iron and Steel Institute, April 1946.
- Kamenitschin, M. S., Ogneupory 1952, Metallurgizet.

AUS DER LITERATUR*Österreichisches Montan-Handbuch 1953*

27. Jahrgang, verfaßt im Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau, Oberste Bergbehörde, Wien 1953, Montan-Verlag, Wien I., Dr.-Karl-Lueger-Ring 12. 289 Seiten und eine Übersichtskarte der wichtigsten Bergbaue Österreichs.

Im Herbst vorigen Jahres erschien nun zum 27. Male das Kompendium der österreichischen Montanwirtschaft des vorvergangenen Jahres, das *Österreichische Montan-Handbuch 1953*. Gegenüber dem Vorjahr wieder an Inhalt zugenommen, vermittelt es, in 36 Abschnitte gegliedert, einerseits ein äußerst anschauliches Bild über das Geschehen im Bergwesen Österreichs und bildet andererseits einen willkommenen Wegweiser zu den mit dem Montanwesen zusammenhängenden Behörden, Körperschaften und Verbänden. In übersichtlicher Anordnung sind in 75 Zahlentafeln die Statistiken über die Förderung der einzelnen Bergbauzweige, Belegschaftsstand und Löhne sowie bergwirtschaftliche Angaben zusammengefaßt, zu deren Belegung 33 Schaubilder und montangeologische Einleitungen wesentlich beitragen.

Besonderer Raum wurde der Gesamtversorgung Österreichs mit festen Brennstoffen gewidmet und hierbei der Rahmen eines Montanhandbuches vielleicht etwas überschritten. Dagegen muß man leider die Erwähnung der Versorgung mit flüssigen und gasförmigen Brennstoffen vermissen.

Die Zusammenstellung der wichtigsten gesetzlichen Bestimmungen sowie die Übersicht über die wichtigsten öffentlichen Abgaben im Bergwesen werden dem alten Betriebsmann ebenso willkommen sein wie dem neuen Freischürfer. Wer immer aber mit Planungen in bergbaulicher Hinsicht zu tun hat, wird die Statistik der jüngsten Vergangenheit benützen, um sich vor Fehlkalkulationen zu bewahren. Denn — vergessen wir nicht — wo immer wir stehen, stehen wir auf den Schultern unserer Vorgänger.

Arnold Awerzger.

Eigentümer und Herausgeber: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, Kärnten
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Luis Hütter, Radenthein, Kärnten
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

424,40

RADDEX

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM APRIL 1954

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Entwicklungswege im Walzwerksofenbau (Stoßöfen) | |
| <i>Von W. Fiedler, Diemladi und F. Fedter, Kindberg</i> | 63 |
| Eine neue Methode zur maßanalytischen Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten | |
| <i>Von H. Flaschka, Graz und H. Jakobljevic, Leoben</i> | 83 |
| Hitzebeständige Stähle und Legierungen | |
| <i>Von L. Wetternik, Kapfenberg</i> | 87 |
| Die Ermittlung der Wärmeverluste zusammengesetzter Wände | |
| <i>Von K. Leitner, Radenthein</i> | 95 |
| Aus der Literatur: | |
| Herstellung von Thomasstahl mit niedrigem Stickstoff- und Phosphorgehalt | 101 |



12. MAI 1954

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 520 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.



Entwicklungswege im Walzwerksofenbau (Stoßöfen)

Von W. Fiedler, Diemlach, und F. Fechter, Kindberg

Zusammengestellt im Auftrage des Walzwerksausschusses der Eisenhütte Österreich

(Erwärmungsvorgang; Wärme-Übergang; Oberflächenmetallurgie-Abbrand und Entkohlung; Auswahl und Bewertung der Brennstoffe; Strömungstechnik; Regelung; Brenner und Flammenausbildung; Bauliche Details, Herdschienen; Ofenbaustoffe; Beispiele ausgeführter Anlagen.)

(Process of heating. Heat transmission. Surface metallurgy. Sealing and decarbonization of steel. Selection and evaluation of fuels. Technique of flow control. Regulation. Burner and formation of flame. Constructional details. Skids. Material used in furnace construction. Examples of completed plants.)

(Processus d'échauffement, transmission de la chaleur; la métallurgie des surfaces; formation de battitures et décarbonisation de l'acier; le choix et évaluation des combustibles; la technique des fluides; réglage; les brûleurs et la formation de la flamme; détails de construction; les matériaux utilisées dans la construction de fours; exemples des installations effectuées.)

Der Entwicklungsweg im modernen Ofenbau wird maßgeblich bestimmt durch die stetig zunehmenden wissenschaftlichen Erkenntnisse des Erwärmungsvorganges, Wärmeübergang und der metallurgischen Veränderungen, welche sich am Wärmgut während des Aufenthaltes im Ofenraum vollziehen.

Der Erwärmungsvorgang mit Durchwärmung und deren Gütegrad ist der Gegenstand einer großen Anzahl eingehender Untersuchungen. Obwohl von exakten analytischen oder empirischen Grundlagen ausgegangen wird, ist in allen diesen Arbeiten eine gewisse Unsicherheit in der zahlenmäßigen Annahme bestimmter Grundwerte (Wärmeleitzahl, Wärmeübergangszahl) gemeinsam.

Aus der Reihe der Verfasser seien hier folgende Namen genannt: Schmidt, Schwiedeeßen, Wesemann. Besonders anschaulich sind die Gleichungen von Helweg, da diese die funktionsmäßige Verknüpfung der

gerade für stärkere Wärmgutabmessungen sowie besonders empfindliche Qualitäten ist durch die zweite Potenz von X eindeutig bewiesen. Die Formel für Wärmespannungen beweist, daß die Zerstörung eines Blockes nicht nur durch zu rasches Aufheizen verursacht werden kann, sondern ihre Ursachen genau so gut in Restspannungen liegen können, welche bereits von der Abkühlung des vorausgegangenen Arbeitsganges herrühren. Der Aufheizvorgang läßt sich in drei Abschnitte unterteilen:

- a) Spannungsstadium. Bis zu einer Temperatur von etwa 600° C können Wärmespannungen gefährlich werden.

Tabelle 1

Gesetze des Erwärmungsvorganges (nach Helweg)

$$\text{Wärmezeit } t = \frac{\Delta i \cdot X \cdot \gamma}{q_0} = \frac{\Delta i \cdot X^2 \cdot \gamma}{2 \lambda \cdot \Delta \delta x}$$

$$\text{Durchwärmung } \Delta \vartheta x = \frac{\Delta i \cdot X^2 \cdot \gamma}{2 \lambda \cdot t} = \frac{q_0 \cdot X}{2 \lambda}$$

$$\text{Wärmespannung } \sigma_z - \sigma_{z0} = \frac{\Delta i \cdot X^2 \cdot \gamma \cdot E \cdot \alpha}{\sigma \cdot \lambda \cdot t}$$

$$\text{Ausgleichzeit } t_{\text{Ausgl.}} \cong \frac{0.3 X^2}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma}$$

einzelnen Einflußgrößen klar aufzeigen. In allen diesen Formeln findet sich der Begriff der Wärmeflußdicke (Symbol X). In sämtlichen Abschnitten des Erwärmungsvorganges sind die Aufheizzeiten proportional dem Quadrate der Wärmeflußdicke X und umgekehrt proportional der Wärmeleitzahl. Der enorme Wert der symmetrisch doppelseitigen Beheizung

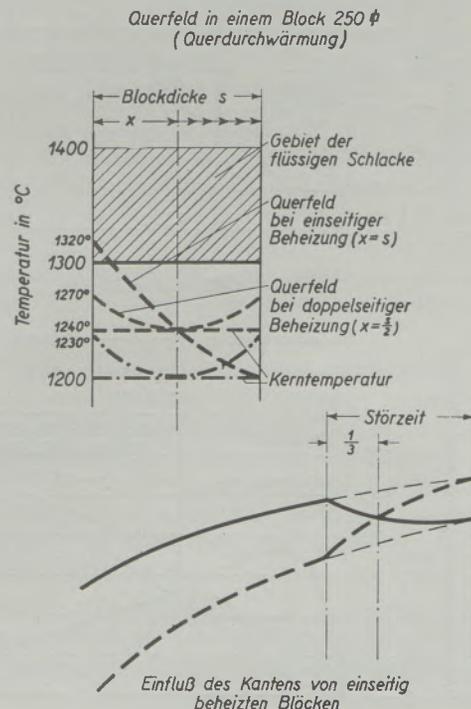


Abb. 1

Durchwärmung von Blöcken (Walzwerk und Schmiede)
Voraussetzung: gleiche Leistung, gleiche Ausgleichzone
(Nach Helweg)

- b) Aufheizstadium. Oberhalb der Temperaturgrenze von 600° C geht das Material in den plastischen Zustand über und baut auf diese Weise die Wärmespannungen ab. Es kann also von diesem Augenblick ab so rasch aufgeheizt werden, als die metallurgischen Erfordernisse der Oberfläche und die technischen Möglichkeiten des Wärmeüberganges erlauben.
- c) Das Ausgleichsstadium. Während des ganzen Aufheizvorganges findet ein ständiger Wärmefluß von der beheizten Oberfläche in das Innere statt, dementsprechend ist also ein Temperaturgefälle in dieser Richtung vorhanden. Aufgabe dieses letzten Stadiums ist nun der Abbau des vorgenannten Temperaturunterschiedes zwischen Ofenfläche und Kern. Bei schwachen Wärmgutabmessungen (Größenordnung für X etwa 30—40 mm) überschneiden sich die einzelnen Abschnitte, so daß sich hier als Grenzfall ein Ofen mit vollkommen gleichmäßigem Temperaturfeld über die Herdlänge als beste Erwärmungsmethode ergibt.

Das wärmetechnische Verhalten eines Stahles wird durch seine Wärmeleitfähigkeit, Wärmedehnungszahl und metallurgische Empfindlichkeit gegen Überhitzungsschäden bestimmt. Zuverlässige Werte der

Wärmeleitzahl liegen nur bis zu der oberen Temperaturgrenze von 800 bis 900° C vor. Darüber hinaus ist das vorhandene Zahlenmaterial dürftig und unsicher. Aber auch bei bekannter Wärmeleitfähigkeit können sich unangenehme Überraschungen einstellen.

So wurden z. B. für die Auslegung einer Ofenanlage die Erwärmungskurven verschiedener Stahlqualitäten rechnerisch bestimmt. Eine Überprüfung nach der Inbetriebsetzung ergab Abweichungen bei den Werten für unberuhigten Flußstahl. Bei der Suche nach den Fehlern stellte sich schließlich heraus, daß der Blasenkranz des unberuhigten Materiales die rechnermäßig zugrunde gelegte Wärmeleitzahl in empfindlicher Weise herabgesetzt hat. Auf dem vorliegenden Lichtbild sind die Stahlqualitäten in vier Gruppen geteilt. Diese Gruppenteilung erfolgt auf Grund des wärmetechnischen Verhaltens und läßt sich in fast sämtlichen Betrieben in ähnlicher Weise durchführen. Während die Einteilungen der Gruppen 1—3 überwiegend durch Wärmeleitzahl und metallurgisches Verhalten gegeben ist, kommt bei der Gruppe 4 die abweichende Wärmedehnungszahl hinzu. Diese beträgt für Qualitätsgruppe 1 bis 3 14×10^{-6} , während sie für die austenitischen Stähle der Qualitätsgruppe 4 bei 18.5×10^{-6} liegt. Aus

dieser starken Wärmedehnung im Verein mit der wesentlich niedrigeren Wärmeleitfähigkeit erklärt sich die hohe Empfindlichkeit der Stähle der Gruppe 4 gegen Erwärmungsfehler.

Wenn auch die Gleichungen und die Zahlengrundwerte gewisse Fehlerquellen offenlassen, so geben sie doch wesentliche Hinweise für den Gang einer werkstoffgerechten Wärmebehandlung, insbesondere bei spannungs- und oberflächenempfindlichen Qualitäten.

Der Wärmeübergang im Ofenraum erfolgt bekanntlich zum überwiegenden Teil durch Strahlung, während der Anteil der Konvektion für die Verhältnisse im Stoßofen mit 15 % des Gesamtwärmeüberganges angenommen werden kann. Die Strahlung selbst setzt sich aus Flammenstrahlung, Wandstrahlung und Gasstrahlung zusammen. Die Bedeutung einer leuchtenden Flamme für die erste Komponente ist hinreichend bekannt. Bei der Wandstrahlung wird die Strahlungszahl um so günstiger, je größer das Verhältnis strahlende Wandfläche zur angestrahlten Blockoberfläche ist. Die Bedeutung der Gasstrahlung kann nicht

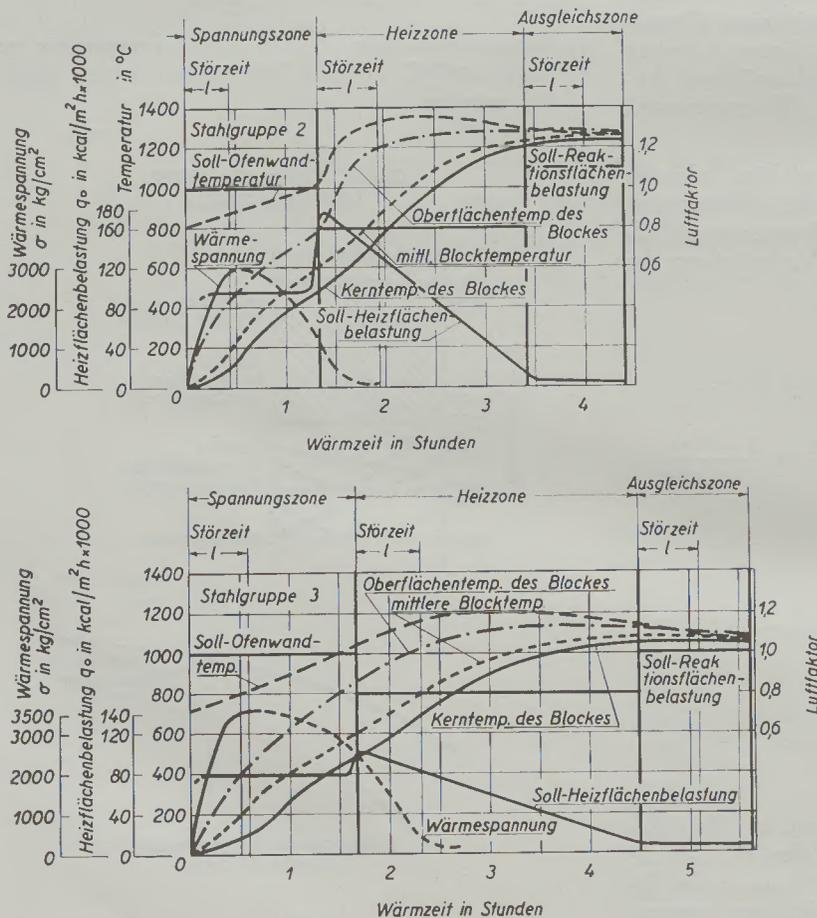


Abb. 2

Soll-Anwärmkurven für doppelseitig symmetrische Beheizung (Blöcke 400 mm \square). Nach Helweg

hoch genug eingeschätzt werden und ist durch Arbeiten von Schack bewiesen. Die strahlenden Komponenten eines Abgasgemisches sind CO₂ und H₂O, andere Gase haben keine Strahlungswirkungen. Die Schack'schen Gleichungen, zeigen daß die Intensität der Gasstrahlung durch den Partialdruck (% Gehalt) sowie Dicke der Strahlungsschicht bestimmt wird.

- 1 Siliz. und unsiliz. Stähle bis etwa 0,20% C
- 2 Niedr. leg. Baustähle, unleg. Werkzeugstähle, niedr. leg. Werkzeugstähle < 0,50% C
- 3 Ferritische und perlitische rostfreie Cr-Stähle, höher legierte u. höher gekohlte Werkzeugstähle
- 4 Austenitische Stähle, Schnellstähle

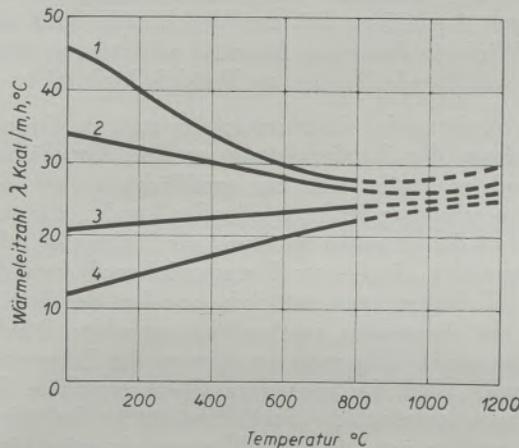


Abb. 3

Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stahlqualitäten

Dies erklärt den großen Vorteil hinsichtlich der Gleichmäßigkeit von Wärmeübergang und Wärmeguttemperatur, welcher durch einen hohen Ofenraum gegeben ist. Auch die schädliche Wirkung

Tabelle 2

Formeln der Gasstrahlung nach Schack

$$q_{CO_2} = 8,9 \cdot (p \cdot s)^{0,4} \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^{3,2} \text{ kcalm}^2\text{h}$$

$$q_{H_2O} = (40 - 73 p \cdot s) \cdot (p \cdot s)^{0,6} \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^{2,32 + 1,37 \sqrt{p \cdot s}}$$

p = Partialdruck ata

s = Schichtdicke in m

T = °K = absolute Temperatur

einer Verdünnung der Abgase mit dementsprechend niedrigerem Partialdruck der strahlenden Komponenten ist aus den Schack'schen Gleichungen klar erkenntlich.

In der Zahlentafel sind für verschiedene Brennstoffabgase vergleichsweise die Wärmeübergangszahlen nach Heiligenstaedt und die absoluten Gasstrahlungszahlen gegen 0° nach Schack wiedergegeben. Diese Zahlen beweisen eindeutig die in der Praxis schon lange bekannte Erfahrung, daß Kalorie nicht gleich

Kalorie zu setzen ist, und daß bei Nichtbeachtung dieser Tatsachen, die Wahl eines bestimmten Brennstoffes beträchtliche Überraschungen zeitigen kann.

Tabelle 3

Wärmeübergangszahl und Gasstrahlung bei Abgasen verschiedener Brennstoffe

| WUZ, f. s = 1,5; ψ = 0,3 in kcal/m ² ·h, m ² | °C | | Koksofengas | Heizöl | Gen.G. | Gichtgas. |
|---|-------------|------|----------------|--------|--------|----------------|
| | Gas | Ofen | | | | |
| | 1600 | 1300 | 457 | | 373 | 288 |
| | 1400 | 1200 | 354 | | 301 | 247 |
| | 800 | 400 | 102 | | 92 | 83 |
| Gasstrahlig. kcal/h, m ² | 1400 900 | | 54500 19100 | | | 37200 12600 |

Über die Oberflächenmetallurgie besteht ein umfangreiches Schrifttum, dessen Ergebnisse sich auf den praktischen Betrieb gut nach einem einheitlichen Schema auswerten lassen. Die Probleme beschränken sich nicht nur auf Verbrennung, Verzunderung und Entkohlung, sondern umschließen noch verschiedene andere Erscheinungen, über deren Ursachen und Zusammenhänge erst die Erkenntnisse der letzten Zeit richtig Aufschluß geben.

Während des Aufenthaltes im heißen Ofenraum spielen sich zwischen Wärmegut und Ofenatmosphäre an der Wärmegutoberfläche Reaktionen ab, deren Verlauf durch die von Temperatur und Zusammensetzung von Gas und Wärmegut bedingten Gleichgewichtskonstanten bestimmt wird und zu Verzunderung, Entkohlung oder sonstigen Erscheinungen führt.

Je nach diesen Gleichgewichtskonstanten unterscheidet man zwischen oxydierender, neutraler oder reduzierender Ofenatmosphäre. Die im betrieblichen Sprachgebrauch als reduzierend bezeichnete Atmosphäre liegt exakt wissenschaftlich betrachtet noch weit von einer reduzierenden Wirkung. Für die Verhältnisse im Stoßofen tritt eine solche erst bei einem Luftfaktor von etwa 0,60 ein.

Sämtliche Oberflächenreaktionen sind unlösbar mit Diffusionsvorgängen aus dem Materialinnern an die Oberfläche und auch durch die Zunderschicht hindurch verbunden. Die Diffusion kann in beiden Richtungen vor sich gehen. Die Diffusionsfähigkeit der verschiedenen Elemente wird durch Begleitelemente und Gefügeausbildung wesentlich beeinflusst. Zum Beispiel birgt die im unlegierten Kohlenstoffstahl vorhandene große Diffusionsfähigkeit des Kohlenstoffes

für die Entkohlung ein großes Gefahrenmoment. Die Entkohlungsempfindlichkeit wird durch Legierung von Si und Mo gesteigert, auch ein höherer Aluminiumgehalt wirkt in der gleichen Richtung. Dagegen sind Cr-legierte Stähle wesentlich unempfindlicher gegen Entkohlung. Man neigt allgemein zu der Ansicht, daß grobkörnige Stähle mehr zur Entkohlung neigen wie feinkörnige. Begründet wird dies dadurch, daß der Kohlenstoff längs der Korngrenzen herausdiffundiert, so daß der Diffusion bei grobkörnigem Gefüge geringere Hindernisse als bei einem feinkörnigen Aufbau entgegenwirken.

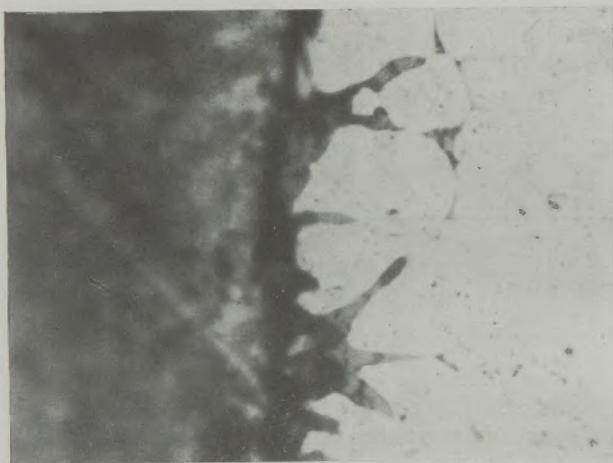


Abb. 4

Korngrenzenangriff durch Zunder

Nach den bisherigen Erkenntnissen spielt sich der Verzunderungs- und Entkohlungsvorgang folgendermaßen ab: Die Erwärmung bewirkt zunächst, daß die äußeren Schichten des Stahles durch Berührung mit der Ofenatmosphäre entkohlt und bei genügendem Luftüberschuß oxydiert werden. Bei weiterer Erwärmung wird der Kohlenstoff des Stahles durch den Sauerstoff des Zunders verbraucht und eine Diffusion der Metallionen und Begleitelemente aus der entkohlten Zone durch die Oxydationsschicht bewirkt.

So können dieselben mit der Ofenatmosphäre in Reaktion treten und die Zunderschicht aufbauen. Der Sauerstoffgehalt der Zunderschicht wird von innen nach außen zunehmen. Der Zunder besteht innerseitig zum größten Teil aus FeO (Eisenoxydul), während außen das Fe_2O_3 überhand nimmt. Die Stärke der Zunderschicht wird von Temperatur, Wärmzeit, Stahlqualität und Ofenatmosphäre beeinflusst.

Entsprechend ihrer abnehmenden Verzunderungswirkung lautet die Reihenfolge der Gase: Sauerstoff, Wasserdampf, oxydierende Gemische, feuchte Luft und Kohlendioxyd. Laut übereinstimmenden Angaben aus dem Schrifttum ist die Gaszusammensetzung lediglich in einem Temperaturbereich unter 950°C von Bedeutung, während bei Temperaturen um 1200

Grad Celsius und darüber der Einfluß der einzelnen Gase auf die Zunderbildung nur geringe Unterschiede aufweist. Bei reduzierender Ofenatmosphäre, oder richtiger gesagt, bei Verbrennung unter Luftmangel wird die Zunderschicht dünn und klebrig, da sie vorwiegend aus FeO besteht. Nach Untersuchungen von Buchholz tritt die Zunderbildung bei Temperaturen über 1200°C und Luftmangel direkt an den Korngrenzen auf. Dies hat eine Schädigung der Korngrenze zur Folge und kann bei Tiefziehgütern und Ziehmaterial sehr unangenehme Formen annehmen. Aber auch jeder warmverarbeitete Stahl wird eingearbeiteten Zunder aufweisen, wenn dieser infolge seiner klebrigen Ausbildung bei der Verformung nicht abfällt. Wird ein derartiges Material gehärtet, so führt dieser anhaftende Zunder zu Weichfleckigkeit.

Bei oxydierender Ofenatmosphäre tritt im Gegensatz hierzu die Zunderbildung an den Kornflächen ein und es ergibt sich ein großflächiger, bei der Warmverarbeitung leicht abfallender Zunder, der sich immer wieder erneuern wird und als Walzsinter oder Hammerschlag (Fe_3O_4 = Eisenoxyduloxyd) bezeichnet wird. Dabei kann natürlich eine bei der Erwärmung des Materiales entstandene entkohlte Schicht mit abzundern. Allgemein ist man zu der Erkenntnis gekommen, daß die günstigste Ofenatmosphäre für entkohlungsempfindliche Stähle bei 30 % Luftüberschuß gegeben ist. Die Entkohlungsgefahr wird hierbei weitestgehend herabgesetzt und wärmewirtschaftlich ist ein solcher Luftüberschuß noch ohne weiteres tragbar.

Die bei höherem Sauerstoffgehalt entstehende Zunderschicht übt eine Schutzwirkung aus. Sie hindert nicht nur den direkten Zugang der Reaktionsgase zum Stahl, sondern besitzt auch infolge ihres oxydischen Aufbaues eine diffusionshemmende Wirkung gegen Sauerstoff. Die durch die Zunderschicht gelangende Menge des entkohlenden Gases ist so gering, daß die Zundergeschwindigkeit nach innen größer, mindestens aber gleich groß wie die Diffusionsgeschwindigkeit des entkohlenden Mittels in den Stahl hineinwirkt. Eine Randentkohlung, aufgebaut auf eine Diffusion des entkohlenden Mittels, wird hierdurch praktisch ausgeschaltet.

Ein wichtiges Kapitel ist der Ofenabbrand und die Zunderbildung. Auch über diese Fragen gibt es reichlich einschlägige Literatur. Auch die Möglichkeit rechnerischer Bestimmung des Ofenabbrandes ist gegeben. Die Verzunderung von 1 kg Eisen ergibt nach Abzug aller Verluste eine Wärmemenge von rund 1000 kcal. Ein Millimeter Stahl ergibt eine Zunderschicht von etwa 2,8 mm. Die stärkste Abbrandveränderung durch den Luftfaktor ergibt sich für einen Luftfaktorbereich von $1,0 \pm 10\%$. Außerhalb dieser Grenze ist die Veränderung nicht mehr so stark. Bei höheren Temperaturen verschwindet der Einfluß der Rauchgaszusammensetzung, in unteren Temperaturbereichen ist der Mangel an H_2O ausgesprochen günstig im Sinne einer geringen Verzunderung.

Wie schon früher erwähnt, diffundieren das Eisen, aber ebenso die Begleitelemente, wie Silizium, Nickel, Kupfer und auch Schwefel durch die Zunderschicht nach außen und ergeben dadurch zum Teil sehr beträchtliche Anreicherungen der Zunderflächen an diesen Elementen. Besonders das Rutschen von Automatenstählen beim Walzen kann, wie durch Beobachtungen erwiesen ist, durch Schwefelanreicherung der

rechnung eines speziellen Falles bei einem Zaggelwärmofen. Es zeigt sich, daß durch Veränderung des Luftfaktors eine Senkung des Abbrandes in der Größenordnung von etwa 0.5 % erreicht werden kann, während andererseits der Einfluß der Aufenthaltsdauer im Ofen (Durchsatzgeschwindigkeit) die Größenordnung von 1 % und mehr erreicht. Dieses letzte Argument weist eindeutig darauf hin, wie wichtig es ist, die Anwärmzeit auf das tatsächlich notwendige Ausmaß zu beschränken.

Um Entkohlung, Verzunderung und sonstigen Oberflächenschäden vorzubeugen, soll die Erwärmung auf das niedrigste für den Warmverarbeitungsvorgang noch zulässige Temperaturniveau erfolgen, eine Forderung, die den Walzwerkern keine reine Freude bereitet. Der Erwärmungsvorgang soll aber auch in

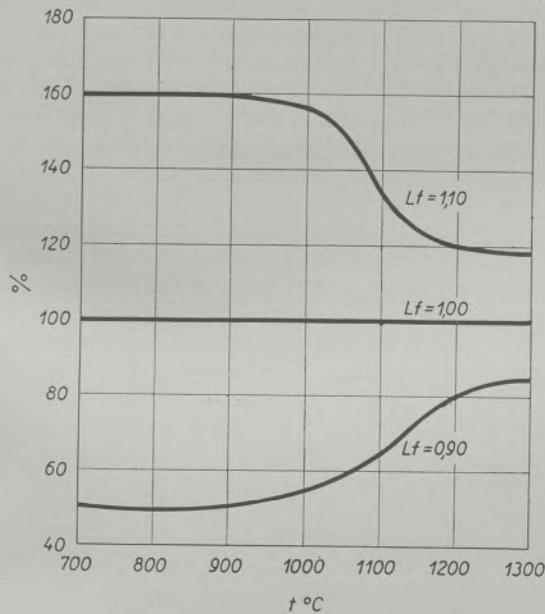


Abb. 5

Verzunderung in % bezogen auf Luftfaktor 1

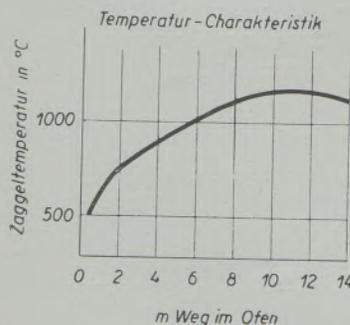
Zunderfläche infolge Diffusion aus dem Materialinneren besser erklärt werden, wie durch etwaige Schwefelanreicherungen aus dem verhältnismäßig schwefelarmen Verbrennungsabgasen. Der experimentelle Nachweis dieser Behauptung wäre eine vorbildliche Anwendungsmöglichkeit von radioaktiven Schwefel-Isotopen.

Das Schaubild zeigt die prozentuelle Abhängigkeit des Abbrandes von Luftfaktor und Temperatur. Die folgende Zahlentafel bringt die konkrete Durch-

Tabelle 4

Richtwerte einiger feuerungstechnischer Wirkungsgrade η_f

| Brennstoff | Hu | Lf | Temperatur | | | η_f | Bemerkung |
|----------------|--------|------|------------|------|-----|----------|-------------------------|
| | | | Abgas | Luft | Gas | | |
| Naturgas | 7000 | 1,05 | 850 | 20° | 20° | 58,2 | |
| | | | | 400 | 20° | 72,8 | |
| | | | | 550 | 20° | 78,3 | |
| Koksofengas | 4000 | 1,05 | 850 | 20° | 20° | 61,2 | |
| | | | | 400 | | 75,0 | |
| | | | | 550 | | 81,5 | |
| Heizöl | 10.000 | 1,05 | 850 | 20° | 20° | 64,3 | |
| | | | | 400 | | 78,4 | |
| | | | | 550 | | 84,0 | |
| Heizöl | 10.000 | 1,20 | 850 | 20° | | 59,3 | |
| | | | | 400 | | 75,4 | |
| | | | | 550 | | 81,9 | |
| Gen. Rohgas | 1450 | 1,10 | 850 | 400 | 200 | 69,1 | |
| | | | | 550 | 200 | 74,2 | |
| H. O. Gichtgas | 900 | 1,05 | 900 | 650 | 350 | 70,2 | |
| Gen. Rohg. | 1450 | 1,10 | 800 | 20° | 200 | 80,7 | O ₂ = 90% ig |
| Gen. Oxygas | 1810 | | 850 | 400 | 200 | 72,2 | O ₂ = 35% ig |
| Gen. Oxygas | | | 850 | 550 | 200 | 77,5 | |



| Ofen-Abbrand kg/m ² | | |
|--------------------------------|----------|-----------|
| Std. i. Ofen | Lf = 1,0 | Lf = 1,20 |
| 1,014 | 0,900 | 1,260 |
| 1,474 | 1,710 | 2,200 |
| 2,215 | 2,100 | 2,700 |

| Ofen-Abbrand in % | | |
|-------------------|----------|-----------|
| Std. i. Ofen | Lf = 1,0 | Lf = 1,20 |
| 1,014 | 0,88 | 1,23 |
| 1,474 | 1,68 | 2,15 |
| 2,215 | 2,06 | 2,65 |

$$\alpha_t = \alpha_1 \cdot \sqrt{t}$$

Abb. 6

Abbrand (Durchrechnung eines spez. Falles)

möglichst kurzer Zeit erfolgen, was auf den großen Vorteil doppelseitiger Beheizung und scharf abgesetzter Ofenzonen hindeutet. Eine Ofenatmosphäre bei Luftmangel kann in vielen Fällen ausgesprochen gefährlich werden, besonders bei Temperaturen von 1200° C aufwärts.

Die Auswahl der Brennstoffe wird weitgehend durch die jeweiligen örtlichen Verhältnisse diktiert. Ein Vergleich verschiedener Brennstoffsorten ein und derselben Art (z. B. verschiedene Generatorkohlen) soll hier nicht erörtert werden. Beim Vergleich verschiedener Beheizungsarten (also z. B. Generatorgas, Heizöl, Kohlenstaub) sei die alte Tatsache in Erinnerung gebracht, daß es auf den Vergleich des Preises der im Ofenraum nutzbar ver-

fügbaren Kalorie und nicht des Einkaufspreises frei Hüttenlagerplatz ankommt. Eine größenordnungsmäßige Gegenüberstellung der feuerungstechnischen Wirkungsgrade verschiedener Brennstoffe ist in der Tabelle 4 wiedergegeben. Die Luftvorwärmung von 550° C ist hierbei ebenfalls untersucht, weil diese Temperatur als oberste Grenze der noch mit normalen unlegierten, außen isolierten Rohrleitungen beherrschbaren Vorwärmung angenommen ist. Nicht gelöst ist in diesem Falle die konstruktive Ausbildung preiswerter Luftabsperroorgane sowie eine befriedigende Haltbarkeit der exponiertesten Rekupe- ratorelemente. Da zur Zeit Sauerstoff bei allen Gebieten der Hüttentechnik Interesse findet, ist zum Abschluß dieser Zahlentafel die Verbrennung von

fast die gleiche Preisrelation, nämlich 25 0/0. Auch unter Einrechnung einer Abhitzezugschrift bei der Verbrennung mit 90 0/0 Sauerstoff darf der anlegbare Preis für 1 m³ Sauerstoff nicht mehr als 40 0/0 des Preises von 1 kg Kohle betragen. Das sind Werte, die außerhalb jeder wirtschaftlichen Möglichkeit liegen.

Die Strömungstechnik ist ein überaus umfangreiches und kompliziertes Wissensgebiet, welches im Ofenbau in zunehmendem Ausmaße Bedeutung gewinnt. Die strömungstechnisch richtige Gestaltung des Ofenraumes sowie Bemessung und Formgebung der Abgaswege, der Brennstoff- und Luftleitungen sind entscheidend für das Funktionieren der gesamten Anlage. Immer wieder kann bei Fällen von Versagern festgestellt werden, daß es nicht so sehr die konstruktive Durchbildung des Ofenkörpers ist, als manchmal recht unbedeutend erscheinende Details der obgenannten Anlagenteile, bei welchen sich strömungstechnische Fehler und Störungen ergeben. Die Grundbeziehungen zwischen Druck und Geschwindigkeit werden als bekannt vorausgesetzt, seien jedoch hier kurz wiedergegeben.

Lieferdaten des Ventilators: Leistung 9000m³/h bei 20°C, h ges. 180mm W.S., h stat. 162mm W.S., Drehzahl 1420 U/min, N=13,6 PS

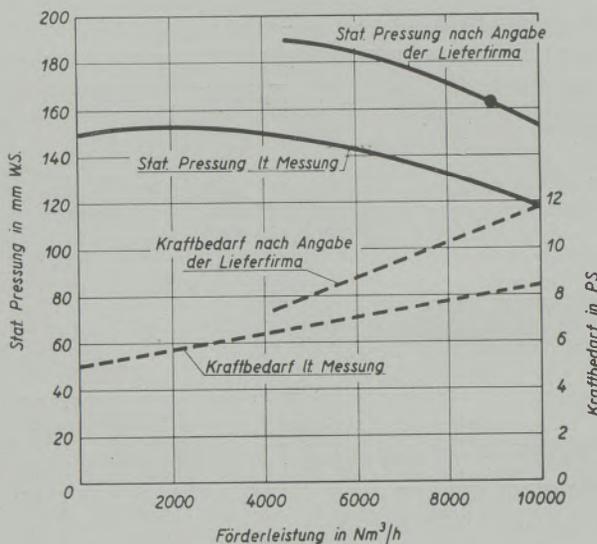


Abb. 7
Überprüfung eines Ventilators

normalem Generatorrohgas mit 90 0/0 Sauerstoff und eines mit 35 0/0 Sauerstoff erblasenen und mit atmosphärischer Luft verbrannten Generatorgases untersucht. Infolge des wesentlich geringeren Abgasvolumens bei Verbrennung mit 90 0/0 Sauerstoff läßt sich ein feuerungstechnischer Wirkungsgrad von über 80 0/0 erreichen. Wegen des geringeren Stickstoffgehaltes der Verbrennungsgase sind die Partialdrücke CO₂ und H₂O rund doppelt so hoch wie bei einem Rauchgas des gleichen Brennstoffes mit atmosphärischer Luft. Infolgedessen ist die Gasstrahlung beträchtlich intensiver und führt zu bedeutend niedrigeren Abgastemperaturen wie normal. Nimmt man unter Einrechnung der Vergasungs- und Leitungsverluste eine Gasausbeute von 1.82 Nm³/1 kg Kohle an, dann dürfte ohne Abhitzezugschrift der Preis für 1 Nm³ O₂ rund 23 0/0 des Preises von 1 kg Kohle betragen. Interessanterweise ergibt sich für die Verbrennung des mit 35 0/0 Sauerstoff erblasenen Generatorgases mit atmosphärischer Luft von 400° C

Tabelle 5

Grundgleichungen der Strömungstechnik

$$H_{Gesamt} = H_{Dyn.} + H_{Stat.}$$

$$H_{Dyn.} + H_{Stat.} + \Delta H_{Verl.} = konst.$$

$$\Delta H_{Verl.} = \sum \xi \cdot H_{Dyn.}$$

$$H_{Dyn.} = \frac{W_0^2 \cdot \gamma_0}{2g} \cdot (1 + \alpha \theta) = \frac{W_0^2 \cdot \gamma}{2g} \cdot \frac{T}{273}$$

Ein überaus häufig anzutreffender Fall ist eine unzureichende Ventilatorleistung. Es wäre dringend zu empfehlen, vom Lieferanten des Ventilators die Leistungskurve in Form eines Attestes zu verlangen bzw. im Rahmen eines in den Lieferbedingungen vorzusehenden Abnahmeversuches zu ermitteln. Nur allzu häufig muß festgestellt werden, daß der angegebene Betriebspunkt des Ventilators weit außerhalb der Kennkurve liegt.

Die Regelung von Druck und Menge ist unmittelbar mit der Strömungslehre verknüpft. Grundsätzlich verbraucht jede Regelung einen gewissen Druck. Als Regelorgane kommen Schieber, Dreh-

Tabelle 6

Grundgleichungen der Regeltechnik

$$\Sigma p = \Delta p_L + \Delta p_b + \Delta p_r$$

$$\Delta p_r = \frac{w_0^2}{2g} \cdot \gamma \cdot \psi^2 \cdot \xi \quad \psi = \frac{w_1}{w_0}, W_0 = \text{volle Menge}$$

L = Leitung

b = Brenner

r = Regelorgane

klappe und Hahn in Betracht. Die Regelcharakteristik des Schiebers verläuft wesentlich ungünstiger, wie die der Klappe. Bei ersterem ist mit zunehmender Verstellung zunächst kein, dann aber ein sehr scharf ansteigender Regeleffekt vorhanden. Die Kurve für die Regelklappe beginnt bei sonst ähnlicher Tendenz

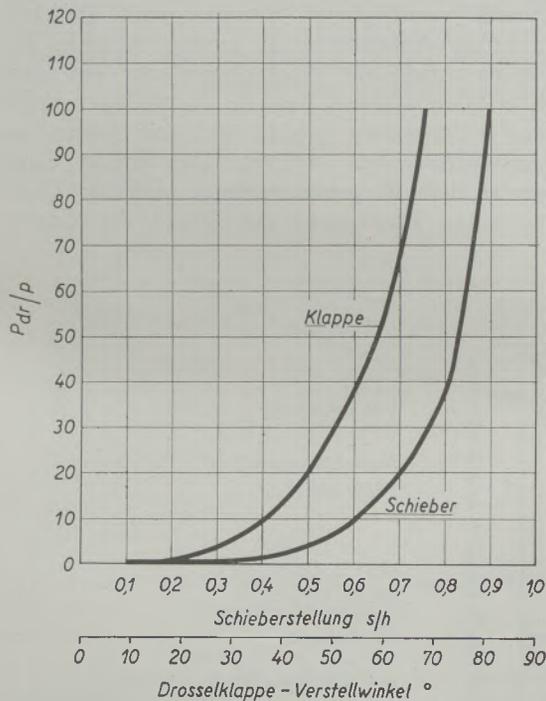


Abb. 8

Regelcharakteristik von Schieber und Klappe

wesentlich früher anzusteigen. Bei Rauchgasschiebern wird dieses Bild infolge der natürlichen Undichtigkeiten im Schiebersitz noch ungünstiger. Man kann in diesem Falle durch eingebaute Kulissen im Schieberquerschnitt bis zu einem gewissen Grade Abhilfe schaffen. Für Regelung von Gas und Luft ist die Verwendung der Drehklappe eine altbekannte Tatsache, sie müßte aber auch in weitaus stärkerem Ausmaß wie bisher für die Regelung der Rauchgaswege herangezogen werden. Die besonders in unserem Industriegebiet anzutreffenden Rauchgasschieber entsprechen äußerst selten den für eine einwandfreie Regelung geltenden Grundsätzen. Weder ein dichtes Schließen noch eine leichte Bewegungsmöglichkeit sind vorhanden. Der Schieber mit schrägem Sitz bewirkt durch sein Anliegen an der Gleitfläche des Führungsschlitzes ein dichtes Schließen und sollte daher trotz der konstruktiven Schwierigkeiten und schwieriger Instandhaltung viel häufiger verwendet werden. Für seine konstruktive Ausbildung sind eine Reihe von Wegen mit Erfolg beschritten worden: Wassergekühlter Schieberkörper, Schieberkörper in einem aus Kühlrohren bestehenden Rahmen eingemauert und der in letzter Zeit in Westdeutschland vielfach angewendete, sogenannte Gliederplattenschieber, der aus mehreren untereinander gehängten Gußplatten besteht, welche je nach ihrer Beanspru-

chung aus normalem oder hitzebeständigem Gußeisen bestehen können. Da hauptsächlich die untere Schieberkante abbrennt, ist es leicht möglich, diesen Verschleiß durch Austausch des letzten Schiebergledes zu reparieren.

Die automatische Regelung ist für eine moderne bis zu den letzten Feinheiten ausgefeilte Ofenanlage unbedingt erforderlich. Sie ist aber auch eine überaus kostspielige Angelegenheit, so daß man in einfach gelagerten Fällen davon Abstand nehmen und mit einer teil- oder schrittweisen Regelung vorlieb nehmen wird. Die wichtigste Voraussetzung für die Durchführung weiterer Regemaßnahmen ist eine Regelung des Herddruckes. Wie Abb. 9 zeigt, bewirken gerade um den Nullpunkt herum bereits geringfügige Druckschwankungen ein sprunghaftes Emporschnellen der Falschlufteinströmungsgeschwindigkeit. Bei Überdruck tritt das Ausflammen auf, welches aber, abgesehen von der Beanspruchung der Ofenarmaturen, bei weitem nicht so gefährlich ist, wie das Einströmen der Falschlufft. Ein praktisches Beispiel soll dies näher erläutern: Ein Knüppelwärmefen verfügt über einen statischen Essenzug von 20 mm WS und befindet sich bei einer Durchsatzleistung von 12,5 t pro Stunde in vollem Gleichgewicht hinsichtlich der Energiezufuhr und des Herddruckes. Die Ziehtüre ist mit einer Lichtöffnung von 0,25 m² wegen der raschen Knüppelfolge ständig geöffnet. Man sieht aus der Darstellung, wie bereits eine Belastungsschwankung von 3—4 % der Energiezufuhr den Herddruck verändert, wenn wie meist üblich am Essenschieber keine Verstellung vorgenommen wird. Man sieht darüber hinaus aus dieser Darstellung, welche beträchtlichen Falschluffmengen bei dieser geringfügigen Veränderung einströmen. Wenn auch durch verschiedene Nebenwirkung praktisch die Folgen nicht ganz so kraß sind wie im Schaubild dargestellt, so ändert dies im Prinzip gar nichts. Die Forderung nach einer Ansprechgenauigkeit des Impulsgebers von 0,01—0,02 mm WS ist also durchaus berechtigt.

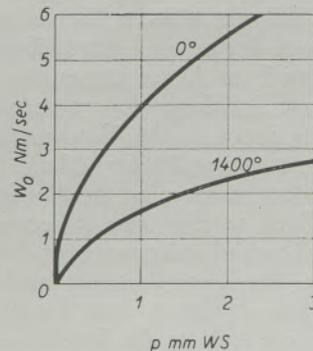


Abb. 9

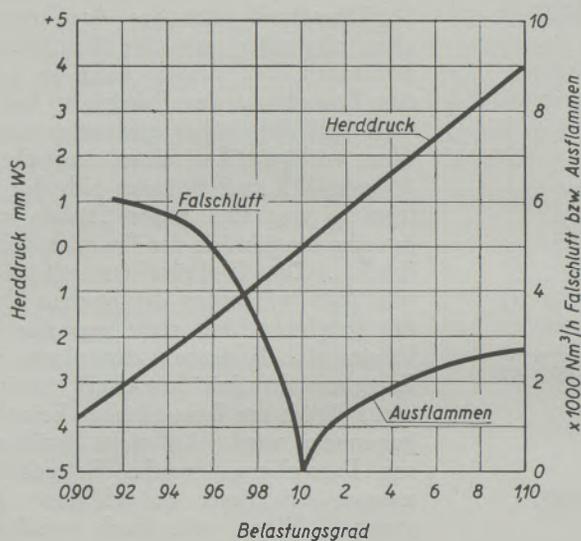
Falschluff-Einströmungsgeschwindigkeit

Eine Regelung des Verbrennungsgemisches ist erst dann diskutabel, wenn der Herddruck und bei der Mengenverhältnisregelung auch die Vordrücke von Brennstoff und Verbrennungsluft geregelt sind. Bei

Heizöl kommt hierzu noch eine Regelung der Öltemperatur oder noch besser und vereinzelt auch schon durchgeführt eine Regelung der mit Temperatur und Qualität ständig schwankenden Viskosität. Grundsätzlich kann man zwei Prinzipien der Gemischregelung feststellen:

- Eine Regelung des Mengenverhältnisses durch mechanische Koppelung oder Brückenschaltung. Diese Methode ist verhältnismäßig einfach, jedoch von Heizwertschwankungen abhängig.
- Regelung des Mengenverhältnisses über den Restsauerstoff im Verbrennungsgas. Dieses Verfahren ist theoretisch einwandfrei, hat jedoch Fehlermöglichkeiten durch Schlierenbildung im Rauchgasstrom.

und Temperatur der einzelnen Verbrennungsräume sowie Rekuperatorsicherung. Zwei ferngasbeheizte Blocköfen wurden nach ähnlichem Prinzip mit vollautomatischer Regelung ausgestattet. Interessant ist eine große Anlage, welche erstmalig vollautomatische Regelung bei Generatorrohgas anwendet. Schließlich soll erwähnt werden, daß auch bei Heizöl zwei Anlagen nach verschiedenen Systemen mit einwandfreiem Erfolg vollautomatisch geregelt werden. Daß auch halbautomatische Regelanlagen sehr gut ihren Zweck erfüllen können, beweist die Anlage, welche zu dem 3-Zonenofen gehört und seit Jahren zur vollsten Zufriedenheit arbeitet. Das Prinzip dieser Anlage ist dadurch gekennzeichnet, daß der Ofenarbeiter seine Schaltungen auf Grund der Geräte-



Beispiel:

Stat. Essenzug:
20 mm WS
Ausstoßöffnung 0,25 m²,
ständig offen

12,5 t Durchsatz / h
bei 380 kcal / kg
entspricht 3270 Nm³ / h
Generatorgas
mit $H_u = 1450$ kcal / Nm³
bzw. 4710 Nm³ / h
Luft, Luftf. 1,10

Abb. 10

Einfluß der Ofenbelastung auf Herddruck und Falschluff

Mehrere amerikanische Reglerfirmen verbinden Prinzip a und b dadurch, daß das über eine Brückenschaltung gesteuerte Brennstoff-Luftverhältnis laufend durch den Sauerstoff im Abgas eingestellt wird. Die nächste Stufe nach Erfüllung der vorgenannten Bedingungen ist die automatische Temperaturregelung. Wenn auch Temperaturregelungen schon in großer Anzahl durchgeführt wurden, so ist dies bei großen Stoßöfen ein Gebiet, welches erst in letzter Zeit zu einem gewissen Abschluß gekommen ist. Immer noch bleibt die Frage der Zuverlässigkeit und Übereinstimmung zwischen Meßwert und Blocktemperatur ein Problem. Interessant ist die Einführung des sogenannten Tendenzelementes, welches den Regler entsprechend der steigenden oder sinkenden Temperaturtendenz eine Art Vorkommando geben soll.

In den letzten Jahren wurde bei einer ganzen Reihe von neuen Ofenanlagen vollautomatische Regelung angewendet und hat sich dort bestens bewährt: Ein gichtgasgefeuerter Durchstoßofen für Vorblöcke mit vollautomatischer Regelung von Herddruck, Gemisch

anzeigen unmittelbar vom Geräteschrank über Druckknopftaster durchführt.

Der Brenner ist durch Art, Größe und Anordnung bestimmend für den Typ des Ofens. Ausgehend von der betrieblichen Forderung nach einfacher Bedienung und Regelbarkeit ist die Tendenz in Richtung weniger, möglichst großer Brenneinheiten gegeben. Zusammen mit der Forderung nach einem hohen Ofenraum resultiert hieraus die Überlegenheit der mit der Brennerachse in Ofenlängsrichtung getroffenen Anordnung. Trotz dieser Vorteile hinsichtlich Wärmegüte und Bedienung muß leider festgestellt werden, daß diesbezügliche Vorschläge von den Ofenbaufirmen oft nur schwer durchdringen können, weil derartige Konstruktionen den Ofenpreis beträchtlich erhöhen (etwa 500.000 S in einem speziellen Falle). Man übersieht jedoch auf der kaufmännischen Seite nur zu leicht, daß dieser Mehraufwand an Anschaffungskosten durch besseres Ausbringen und niedrigeren Brennstoffaufwand bald aufgehoben wird.

Im Gegensatz hierzu ist die Frage, ob lange oder kurze Flammen, durchaus nicht so einfach zu beantworten, sondern wird durch die von Fall zu Fall wechselnden Voraussetzungen gegeben. Ist die Aufgabe gestellt, in einem langgestreckten Raum (Größenordnung etwa 5 m) ein gleichmäßiges weiches Temperaturfeld zu erzeugen, so ist diese am zweckmäßigsten durch wenige langflämmige Brenner (Parallelstrombrenner) zu lösen. Ist dagegen ein verhältnismäßig kurzer Raum (Größenordnung 2 m und darunter) zu beheizen, so ist der kurzflämmige Brenner

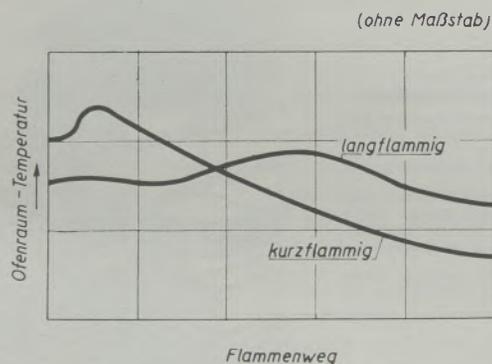


Abb. 11

Charakteristik des Temperaturfeldes von lang- bzw. kurzflämmiger Verbrennung

(z. B. K-Brenner) bestens am Platze. Bei Verwendung langflämmiger Brenner in hintereinanderliegenden kurzen Zonen ist unter Umständen die Möglichkeit der Überlagerung der Temperaturfelder sowie bei einem Hindurchstreichen der Flamme durch eine Zoneinschnürung das Auftreten einer beträchtlichen Injektorwirkung zu gewärtigen. Die Anordnung der Flammenführung in Hufeisenform bedingt besonders bei Mehrzonenöfen einen erheblich höheren Zugbedarf wie die geradlinige Flammenführung. Das Hinwegführen des Flammenstrahles über Abzugsöffnungen hat sich nicht bewährt. Beispielsweise

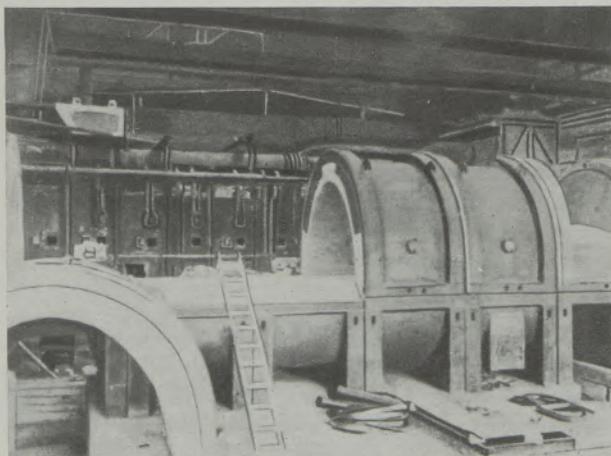


Abb. 12

Brammen-Stoßofen (Schalenbauweise) im Bau

wurde bei einem derartigen Ofen die Flamme durch nachträgliche Anordnung eines feuerfesten Führungsrohres über den Essenabzug hinweggeleitet und hierdurch die Anfangsschwierigkeiten behoben.

Rein ausführungsmäßig ist zu fordern, daß der Brenner leicht auswechselbar sein soll. Schweißkonstruktionen sind abzulehnen. Mechanisch bewegte Teile unmittelbar am Brenner werden wohl nie die Freude des Betriebsmannes sein. Eine weitere Forderung ist ein möglichst weiter Regelbereich, da Zu- oder Abschalten einzelner Brenner je nach Belastungsstufe betrieblich nicht schön ist. Soll der abgestellte Brenner durch Hitzeeinwirkung aus dem Ofenraum nicht beschädigt werden, so muß noch etwas Luft zu seiner Kühlung durchgeblasen werden, eine Forderung, die den Erkenntnissen über Falschluff und exakte Einhaltung des Luftfaktors zuwiderläuft, außerdem den Brennerstein zerstört.

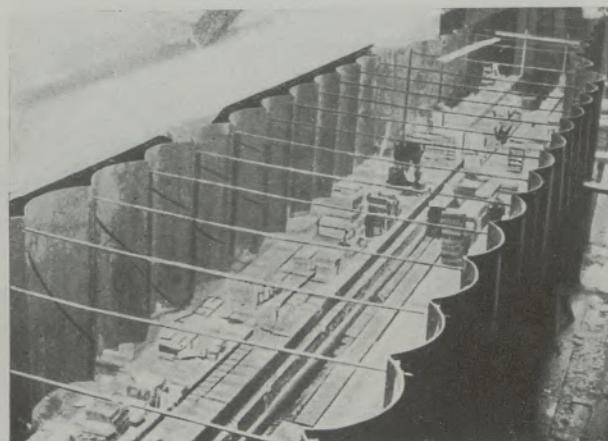


Abb. 13

Ofenarmierung in Schalenbauweise (Bogenbleche)

Auch bei den baulichen Details machen sich verschiedene Entwicklungsbestrebungen bemerkbar. Das altbewährte herkömmliche Ofengehäuse ist aus etwa 25 mm starken Gubeisenplatten und möglichst schweren Profileisenarmierungen aufgebaut. Eine Kardinalforderung, der seitens des Betriebes großes Augenmerk geschenkt werden muß, ist die, daß die dem Verschleiß ausgesetzten Teile leicht und ohne Beschädigung des Mauerwerkes auswechselbar sind. Die Kriegs- und Nachkriegsjahre mit ihrer großen Stahlknappheit, haben eine beträchtliche Unruhe hinsichtlich der Konstruktion der Ofengehäuse hervorgerufen. Das Bestreben, bei der herkömmlichen Bauweise Eisengewicht zu sparen, hat unliebsame Reparaturen und Ausfälle gezeitigt. Was an Investitionskosten eingespart wurde, mußte an Betriebs- und Reparaturkosten in manchmal beträchtlich höherem Ausmaße wieder hineingesteckt werden. Eine Warnung, die auch heute viel zu wenig beachtet wird. Ein beträchtlicher Schritt vorwärts ist die Schalenbauweise. Die unbestrittenen Vorteile der-

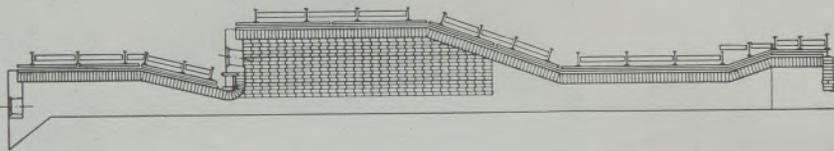
selben liegen in der leichten Austauschbarkeit sowie einfachen Zugangs- und Reparaturmöglichkeiten für das Ofeninnere. Die hufeisenförmigen Kastenträger sind aus 10 und 12 mm starkem Blech geschweißt, die zylindrisch gewölbten Mantelbleche 6 bis 8 mm stark. In gleicher Linie, jedoch erheblich billiger, liegt die seitliche Ofenarmierung aus tonnenförmig gewölbten Bogenblechen. Neben der Einsparung großer Gewichtsmengen kann hier auf die Profilerisenarmierung verzichtet werden. Durch seine har-

winnen. Damit ist auch der Knüppelstoßofen mit Breiten von 5 und mehr Metern in der Zukunft von größter Wichtigkeit. Diese Breiten können ausschließlich mit Hängedecken beherrscht werden, von denen es eine ganze Reihe gutbewährter Konstruktionen gibt, die einander ziemlich ähnlich sind.

Feuerraumdecken und Wände für höchste Beanspruchungen

Die besonders hohen Anforderungen der letzten Jahre an die Stahlindustrie machten es erforderlich, auch neue Wege beim Bau der hochbeanspruchten Stahlwerksöfen zu gehen.

Die Detrick-Organisation entwickelte daher für Siemens-Martinöfen, Tieföfen und Durchstoßöfen, Decken- und Wandkonstruktionen, die den auftretenden hohen Beanspruchungen und den Anforderungen in bezug auf Betriebssicherheit, Gasdichtigkeit und niedrige Reparaturkosten gerechten werden.



Aufbau der Peters-Detrick-Hängedecke

Vorzüge: (siehe nebenstehendes Bild)

1. Gasdichtigkeit durch Anwendung allseitig genuteter Steine.
2. Beste Haltbarkeit durch Zwischenschaltung eines Haltesteines und Lage der Gußklammern außerhalb der heißen Zone.
3. Geringste Abstrahlung durch Verwendung entsprechender Isolierung.

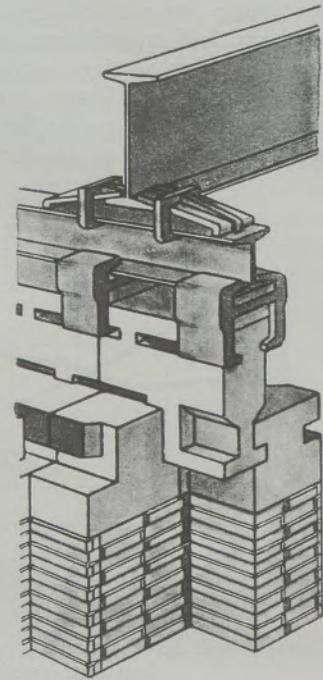


Abb. 14

Moderne Hängedecke (Schnitt)

monikabalgähnliche Konstruktion ist das Gehäuse in der Lage, ein Arbeiten des Ofenkörpers aufzunehmen.

Während die vorerwärmten Stahlblechgehäusekonstruktionen zur Vermeidung von Verwerfungen prinzipiell mit gewölbten Blechflächen arbeiten, ist davon unabhängig auch ein Weg eingeschlagen worden, die Ofenarmierung aus ebenen Blechplatten, aufgeschweißten Versteifungsrippen und geschweißten geraden Blechkastenträgern zu bauen. Da keine der betreffenden Anlagen genügend lange in Betrieb ist, scheint es etwas verfrüht, ein abschließendes Urteil über die Bewährung der Stahlblechgehäuse abzugeben. Wesentlich für den Erfolg ist eine sinnvolle Kombination mit Gußteilen an allen Stellen, welche der Feuereinwirkung ausgesetzt sind. Als Verbindungselement hat sich der Keilbolzen wesentlich besser bewährt als die Schraube.

Am konservativsten ist der feuerfeste Steinteil des Ofens geblieben. Allerdings fehlt es auch hier nicht an Bemühungen, Mauerwerksteile monolithisch oder als Formstein aus Stampfmasse herzustellen. In Italien und Amerika hat diese Bauweise in einem gewissen Ausmaß bereits Fuß gefaßt, sogar komplette Hängedecken sind auf diese Weise angeblich mit Erfolg ausgeführt worden.

Mit Rücksicht auf die kontinuierlichen Halbzeugstraßen wird die Verwendung von Halbzeug dünner und langer Abmessungen beständig an Boden ge-

Das Problem der Herdschienen ist durch die Forderung der doppelseitigen Beheizung zu einem Angelpunkt für die weitere Entwicklung des Walzwerksofens geworden.

Die Bestrebung, Wasser und Eisen aus dem Ofenraum als Bauelement fernzuhalten, hat zu Versuchen mit keramischen Gleitschienen geführt. Als Gleitschiene kommt bisher nur die bei sehr hohen Temperatur gesinterte reine Tonerde (Sintertonerdestein) in Betracht. Diese Steine haben sich an Stellen hoher mechanischer Beanspruchung bei Ofenraumtemperaturen gut bewährt. Seine hohe Verschleißfestigkeit und Temperaturbeständigkeit läßt ihn als Baustoff für keramische Herdschienen geeignet erscheinen. Die Schwierigkeiten bei den bisherigen Anwendungsfällen als Herdschiene, vor allem als freiliegende Schiene bei Unterfeuerung, sind nicht auf ein Versagen des Sintertonerdesteines, sondern auf Qualität und Konstruktion des Tragsteines zurückzuführen.

Da die Schiene empfindlich gegen flüssigen und bakenden Zunder ist, muß der Ofen unbedingt trocken gefahren werden. In den kälteren Ofenzonen kann, schon mit Rücksicht auf die Temperaturwechsellmpfindlichkeit des Sintertonerdesteines auf legierte oder unlegierte Stahlschienen ausgewichen werden. Die vorläufigen Ergebnisse bei durchgeführten Anlagen mit geringer Herdschienenbelastung versprechen

eine erfolgreiche Fortsetzung des begonnenen Weges. Dagegen erscheint das Problem bei schweren Rohblöcken noch nicht gelöst zu sein.

Die Schwierigkeit bei den keramischen Herdschienen haben der wassergekühlten Schiene neuen Auftrieb gegeben. Der Wärmeübergang auf 1 m² Rohroberfläche beträgt bei 1200° C Ofenraumtemperatur für nicht isoliertes Rohr etwa 200.000 kcal/m²h und sinkt bei einer Rohrisolierung von 32 mm auf etwa 40.000 kcal/m² Außenfläche und Stunde ab.

Für die Isolierung der wassergekühlten Rohre sind im Prinzip 3 Methoden zu unterscheiden:

- a) Anbringung eines Drahtnetzes aus hitzebeständigem Stahl, welches seinerseits den aus feuerfester Stampfmasse hergestellten Isolierpanzer trägt.
- b) Auf das Rohr werden Kragenbolzen stumpf aufgeschweißt und zwischen diesen Bolzen die Isoliermasse eingestampft. In Amerika ist dieses Verfahren so weit entwickelt, daß das Aufschweißen der Bolzen automatisch erfolgt.
- c) Ausbildung der Schiene wie bei a), also mit Drahtnetz, jedoch liegt auf dem wassergekühlten Teil zunächst ein Gewebe aus Asbest und über diesem erst die keramische Schutzschicht. Die aus hochfeuerbeständigem Stahl bestehende Gleitfläche ist von dem Kühlrohr ebenfalls durch Asbestzwischenlage getrennt.

Auch bei den isolierten wassergekühlten Schienen ist trockenes Fahren des Ofens wesentlich.

Die richtige Auswahl des feuerfesten Materials ist für wirtschaftliches Arbeiten (Betriebeigenschaften und Haltbarkeit) des Ofens entscheidend. Wesentlicher als der Segerkegel sind Körnung, Bindung und Porenraum des Steines. So neigt ein feinkörniger Stein mit hohem Segerkegel leicht zu Temperaturwechsel- und Rißempfindlichkeit, während ein grobkörniger, nicht zu hoch gebrannter Stein bei gleichem Standvermögen erheblich unempfindlicher sein kann.

Der herkömmliche Baustoff für Walzwerksofen ist der Schamottestein von der halbsauren bis zur hochtonerhaltigen Zusammensetzung, in Sonderfällen an hochbeanspruchten Stellen Silimanit, Korund und ähnliche Qualitäten.

Die Anwendungsmöglichkeiten der hochbasischen Steine und deren Vorteile für den Walzwerksofen sind bei weitem noch nicht voll ausgenutzt. Durch die veraltete Arbeitsweise mit flüssiger Schlacke bedingt, besteht eine gewisse Abneigung gegen die Verwendung von Magnesitsteinen für die Zustellung der Herdsohle. Bei richtiger Ofenführung, welche den neuerzeitlichen Erkenntnissen bezüglich Fahrens mit trockener Schlacke entspricht, ist die Anwendung von grobkörnigem Magnesit ein unbedingter Vorteil. Ein solcher Herd läßt sich nach vorhergehender, geringer Zurücknahme der Temperatur leicht reinigen. Diese Reinigungsarbeiten werden in manchen Betrieben

noch dadurch erleichtert, daß auf den gesäuberten Herd Chromerz aufgestreut wird, wodurch etwaige Zunderplatten leicht abzulösen sind. Wichtig ist es, darauf zu achten, daß die Herdtemperatur möglichst nicht bis zur Grenze der Zundererweichung getrieben wird. Neben der Ausführung in gemauerten Magnesitsteinen findet man bei größeren Öfen, sogar für schwere Blöcke, den gesinterten Magnesitherd. Bei der Verwendung gesintertter Herde im Walzwerks-

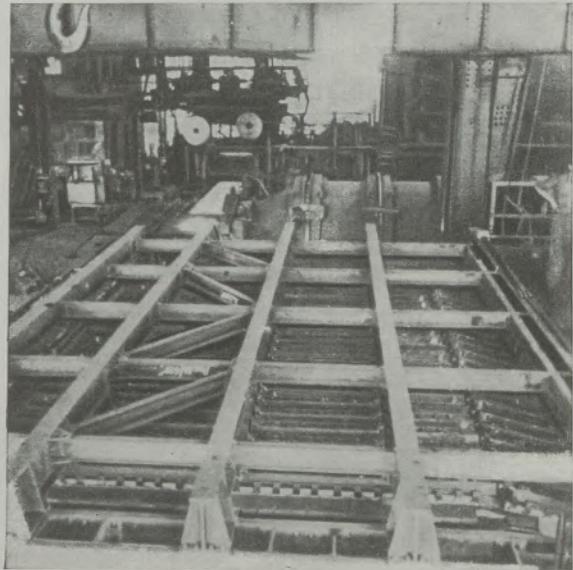


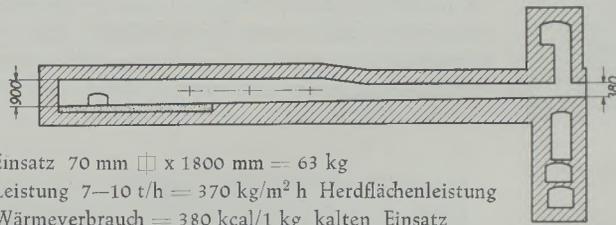
Abb. 15
Hängedecke (Außenansicht)

ofen ist jedoch darauf zu achten, daß Konstruktion und verwendetes Steinmaterial die für das Sintern erforderlichen hohen Temperaturen (etwa 1400 bis 1420° C) ohne Nachteil vertragen.

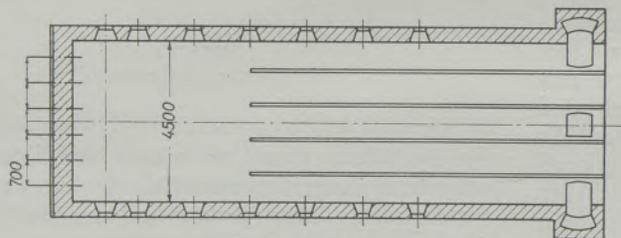
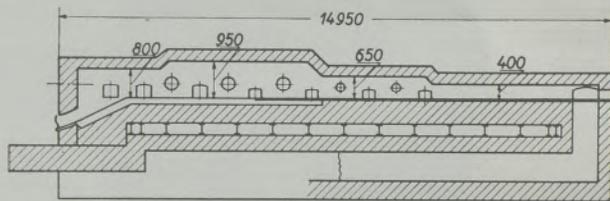
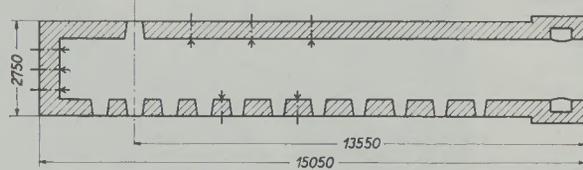
Die Anwendung von hochbasischen Steinen für Unterfeuerungen, hochbeanspruchte Gewölbepartien, Brennerwände und Brennersteine hat sich bestens bewährt. Wichtig ist für die Walzwerksofen, auf eine genügende Temperaturwechselbeständigkeit zu achten. Hinsichtlich Temperaturwechselbeständigkeit ist der Chrommagnesitstein mit seiner guten Haltbarkeit und Standfestigkeit der geeignete Stein für Türbogen und Traggurte unter Brennerwänden.

Bei den im Walzwerksofen normalerweise herrschenden Temperaturen bestehen im Gegensatz zum Siemens-Martin-Ofen baulich keine Bedenken, Magnesit- und Schamottesteine mit gemeinsamer Berührungsfläche zu vermauern. Im Abschnitt „Ausgeführte Ofenanlagen“ ist das Beispiel eines ölgefeuerten Blockstoßofens gezeigt, bei welchem die heißen Ofenzonen durchwegs in Magnesit zugestellt sind, eine Ausführung, die sich gerade bei dieser Feuerung gut bewährt hat.

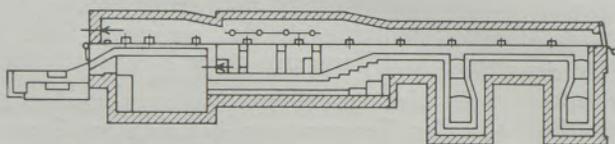
Ausgeführte Ofenanlagen



Einsatz 70 mm \square x 1800 mm = 63 kg
 Leistung 7–10 t/h = 370 kg/m² h Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch = 380 kcal/1 kg kalten Einsatz



Einsatz 95 mm \square x 4000 mm = 275 kg
 Leistung 15 t/h = 240 kg/m² Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch 450 kcal



Einsatz = 440 mm \square x 1500 mm = ca. 2 t
 Leistung = 30–35 t/h = 350 kg/m²/h Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch 380 kcal/1 kg kalten Einsatz

Abb. 16

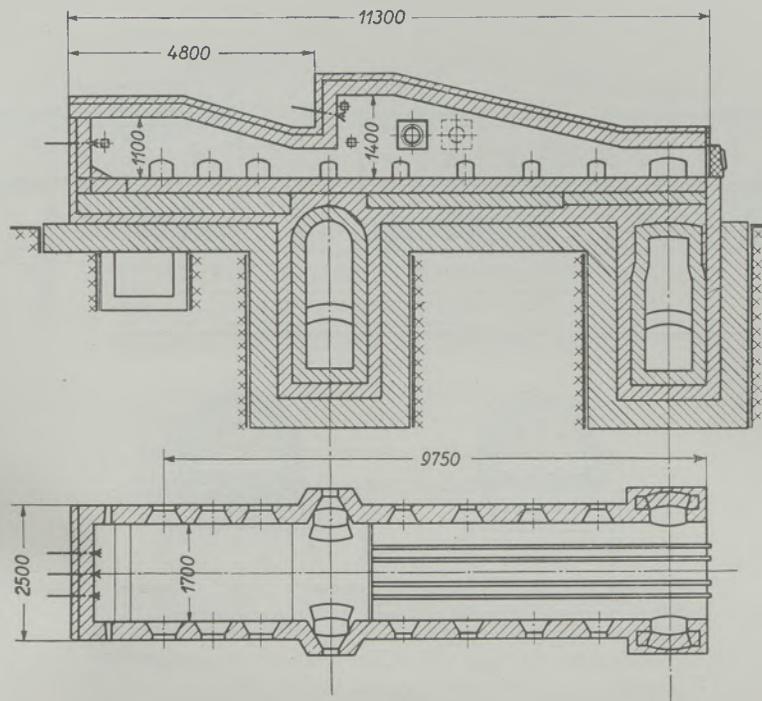
Alter Zaggelstoßofen herkömmlicher Bauweise. Der Ofenraum ist ohne Gliederung, mit Stirn- und Seitenbrennern ausgestattet und verhältnismäßig niedrig. Trotzdem hat er, wie die Kennzahlen beweisen, durchaus befriedigende Leistungen erbracht

Abb. 17

Durchstoßofen für Knüppel. Auch dieser Ofen hat noch keine scharfe Gliederung des Ofenraumes. Interessant ist die Erhöhung des Herdraumes im Gebiet der stärksten Wärmezufuhr. Der Ofen ist mit Hängendecke ausgestattet, die Oberkante der stirnseitigen Ausstoßöffnung wird durch einen wassergekühlten Tragbalken gebildet

Abb. 18

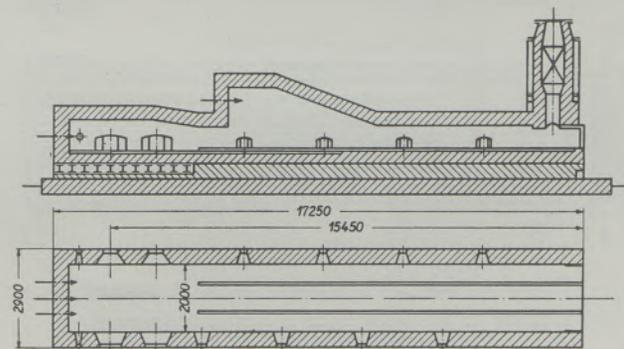
Durchstoßofen für Blöcke. Bei diesem Ofen ist eine Unterfeuerung, Früh- und Hauptabzug, sowie eine leichte Zoneinschnürung festzustellen. Nach Angabe der Lieferfirma dient diese Einschnürung nicht einer Gliederung des Erwärmungsvorganges, sondern dazu, um im Stoßherd leichter Überdruck halten zu können



Einsatz 50–100 mm \square x 1400 mm = ca. 105 kg
 Leistung ca. 6 t/h = 300 kg/m² Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch: ca. 400 kcal / 1 kg kalten Einsatz

Abb. 19

Zettelstoßofen mit deutlicher Zoneneinschnürung, Brenner stirnseitig angeordnet. Der Abzug am Ende der Ziehzone ist nicht als Frühabzug gedacht, sondern dient dem Zweck, den Ofen im Bedarfsfalle auch als Einsatzofen benutzen zu können



Einsatz 280 mm \square x 1400 mm = 0,8 t
 Leistung 5 t/h = 170 kg/m² h Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch: 420 kcal/1 kg kalten Einsatz

Abb. 20

Stoßofen für Blöcke. Obwohl dieser Ofen nur einseitig beheizt ist, zeigt er eine deutliche Zonengliederung und ausschließlich stirnseitig angeordnete Brenner. Der Rekuperator ist unmittelbar auf dem Ofen aufgesetzt

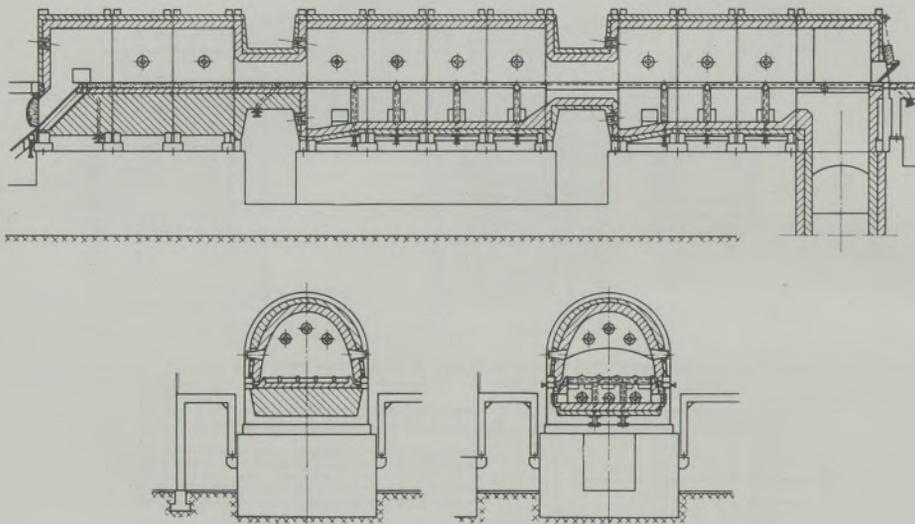
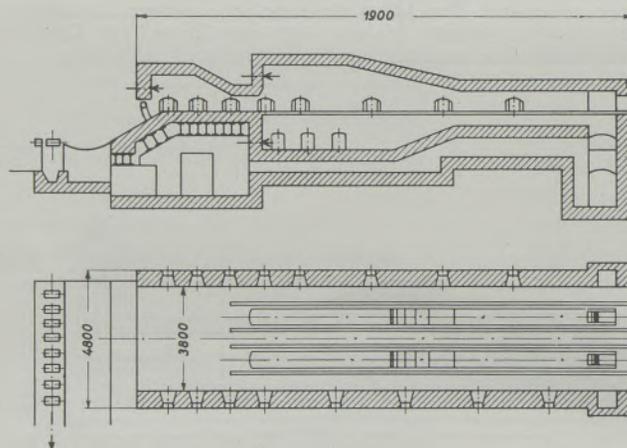


Abb. 21

Umbau des in Abb. 12 dargestellten Brammenstoßofens auf wassergekühlte Gleitschienen und geänderte Brenneranordnung



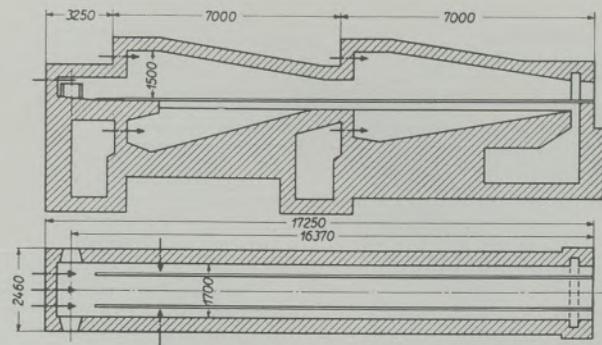
Einsatz $420 \text{ mm} \square \times 1250 \text{ mm} = \text{ca. } 1,5 \text{ t}$ (2reihig)

Leistung $25 \text{ t/h} = 350 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ Herdflächenleistung

Wärmeverbrauch = 400 kcal/1 kg kalter Einsatz

Abb. 22

Durchstoßofen für Blöcke, wahlweise für Öl- oder Gasbeheizung geeignet. Der Ofen hat klare Zonentrennung, stirnseitig angeordnete Brenner und volle Unterbeheizung in der ersten Zone



Einsatz 250 mm \square x 1400 mm = ca. 0,5 t

Leistung 12 t/h = 450 kg/m² h Herdflächenleistung

Wärmeverbrauch: 350 kcal/1 kg kalten Einsatz

Abb. 23

Blockstoßofen mit 3-Zonengliederung und voller Unterbeheizung der ersten beiden Zonen. Die Gleitschienen bestehen aus hitzebeständigem, ferritischem Stahl und sind in Schamottetragesteinen eingebettet. In der nur von oben beheizten Ausgleichszone sind mit gutem Erfolge Gleitschienen aus Sintertonerde eingebaut. In gleicher Weise ist die Ausstoßrinne in Sintertonerde zugestellt. Die wärmetechnischen Eigenschaften des Ofens sind außerordentlich gute. Der Ofen ist leicht einzustellen und weist sehr günstige Wärmeverbrauchsahlen auf

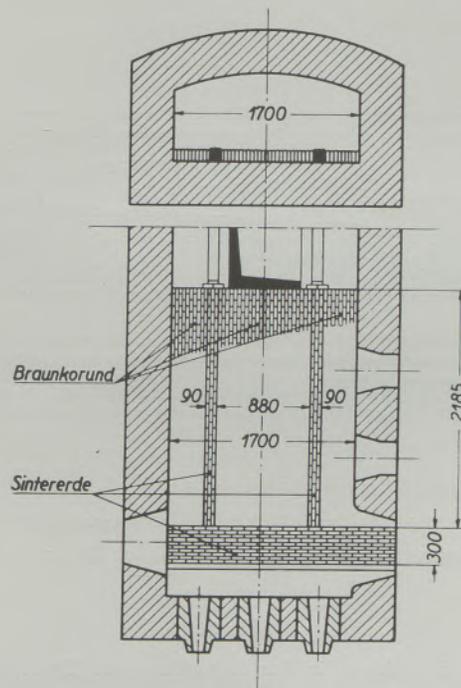


Abb. 24

Einbau der keramischen Herdschienen und der keramischen Ausstoßrinne

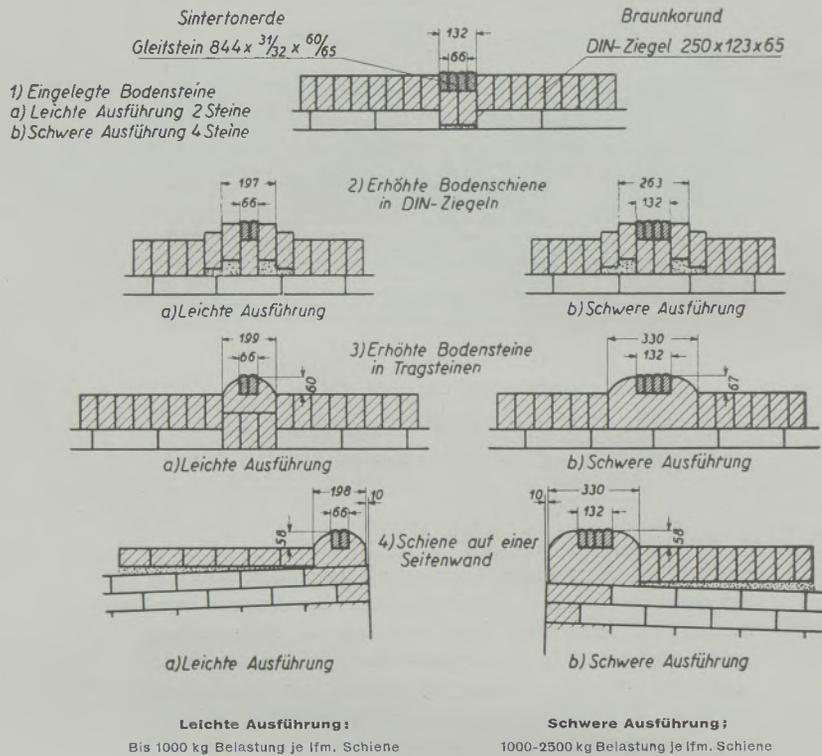
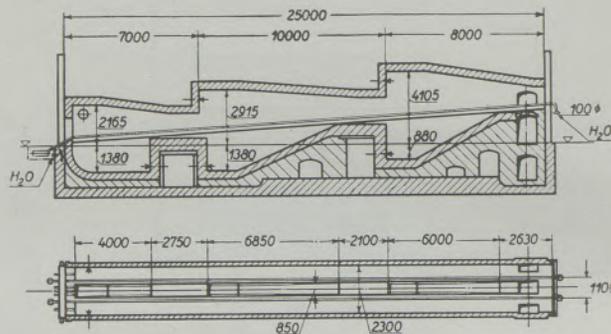


Abb. 25

Prinzipielle Anordnungsmöglichkeiten von keramischen Gleitschienen



Einsatz $500 \times 500 \times 1700 = \text{ca } 3 \text{ t}$
 Leistung $17 \text{ t/h} = 310 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ Herdflächenleistung
 Wärmeverbrauch $= 380 \text{ kcal/l kg}$ kalter Einsatz

Abb. 26

Weitere Entwicklung in der Anwendung des Zonenprinzipes. Alle drei Zonen weisen Ober- und Unterbeheizung auf. Die Brenner sind ausschließlich in Ofenlängsrichtung angeordnet. Die Herdschienen sind wassergekühlt. Die Herdflächenleistung ist sehr beachtlich für Blockquerschnitte von 500 mm^2 . Der Ofen arbeitet äußerst zufriedenstellend

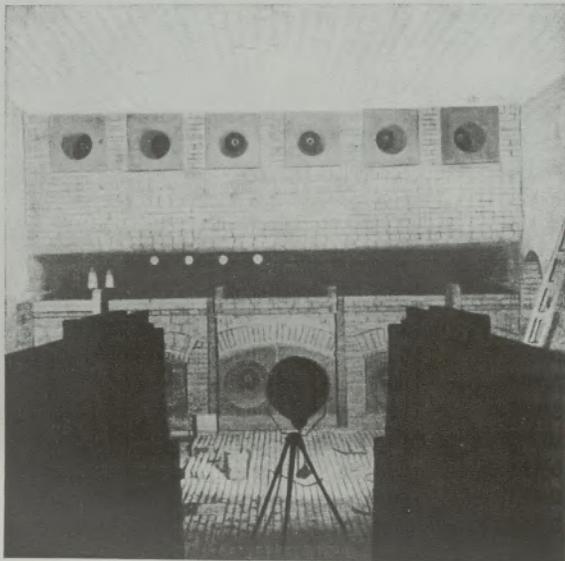


Abb. 27
Innenansicht des RUST-Ofens

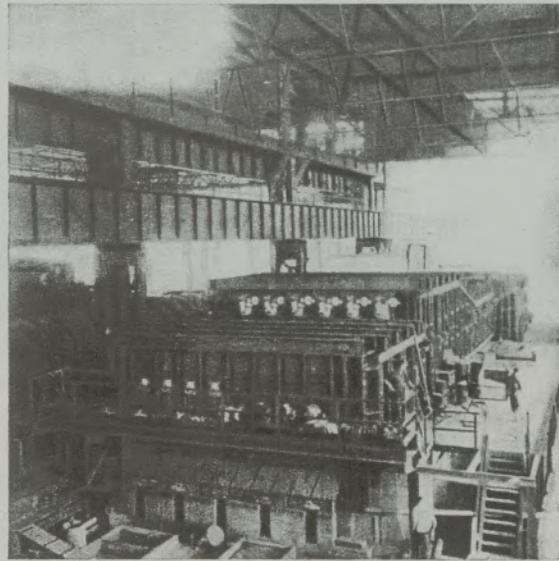


Abb. 28
Gesamtansicht

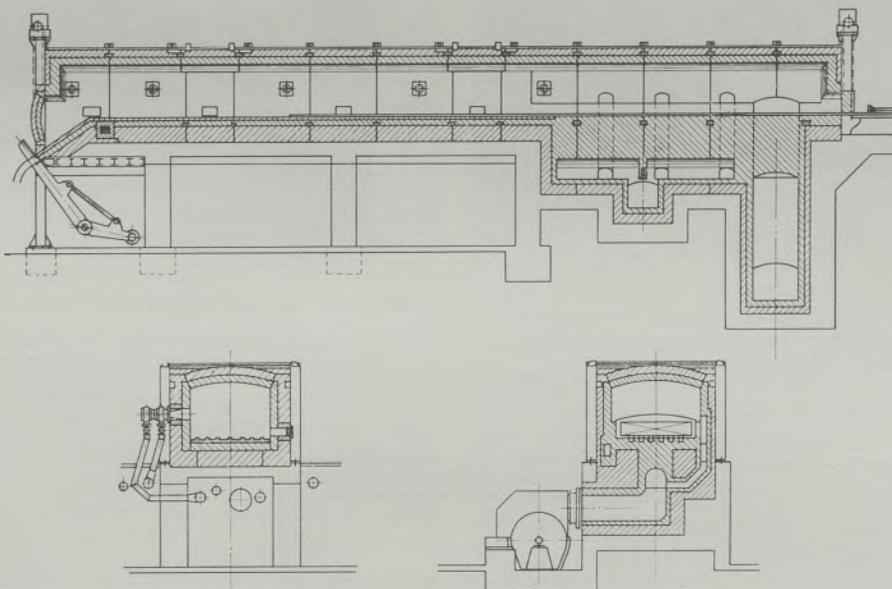


Abb. 29

Ofen neuester Bauart, bei welchem ein grundsätzlich anderer Weg beschritten wurde. Die Zonengliederung ist am Ofenkörper nicht zu ersehen, sondern wurde lediglich in der Energiezufuhr durch die Seitenbrenner vorgenommen. Interessant ist die Anwendung von Abgasumwälzung zur Regelung der Vorwärmegeschwindigkeit des Einsatzgutes (Hochlegierte Edelstahlblöcke)

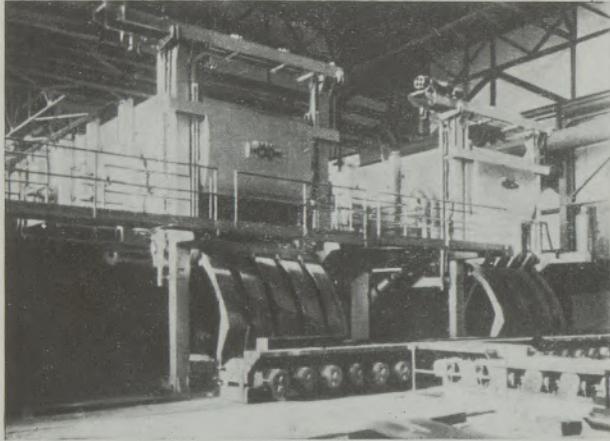


Abb. 30

Ansicht der Ofenanlage von der Ausstoßseite her. Eine sehr schöne Lösung wurde für die Anpressung der Türe gefunden. Der gesamte Führungsrahmen für die Türe ist beweglich und wird in Ruhestellung durch Eldro-Mechanismus an den Ofenkörper mit wassergekühltem Türrahmen angepreßt

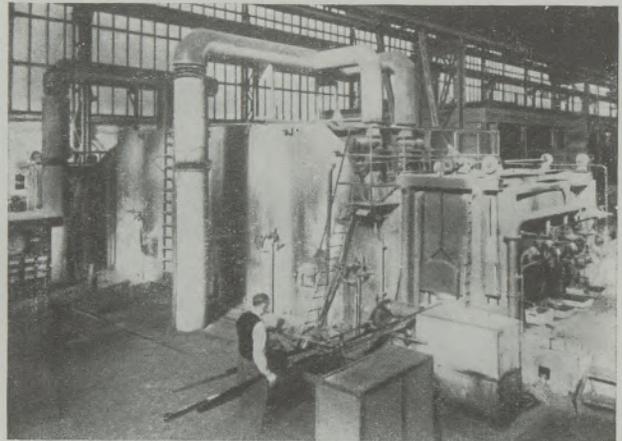


Abb. 31

Ölgefeuerte Stoßofenanlage in Schalenbauweise. Die Brenner sind ausschließlich in Ofenlängsrichtung angeordnet

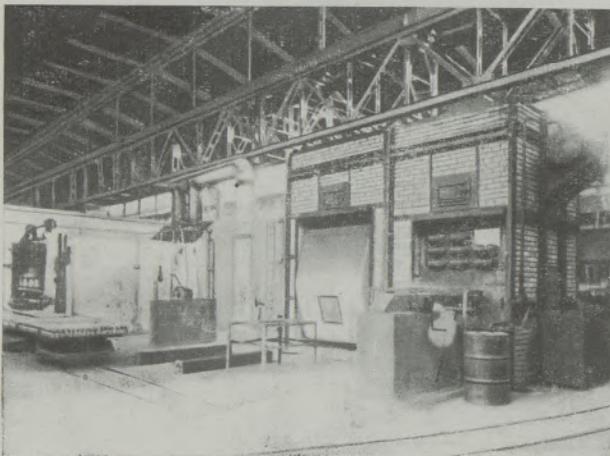


Abb. 32

Einstoßseite des Ofens. Rechts im Vordergrund ist die getrennt davon angeordnete Abhitzeverwertung zu sehen

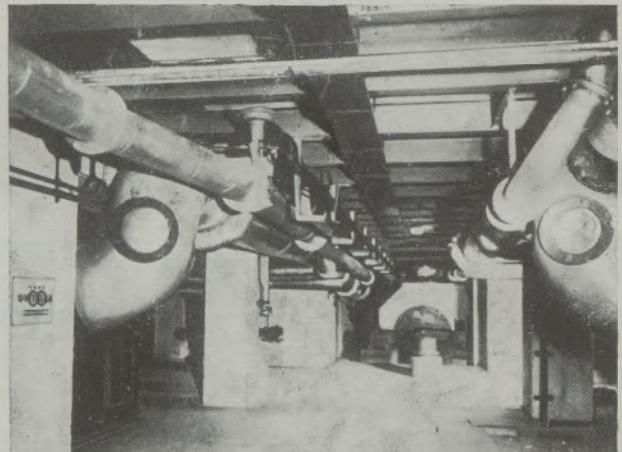


Abb. 33

Nach modernsten Grundsätzen in einem Kanalsystem angeordnete Rohrleitungen für Gas und Luft

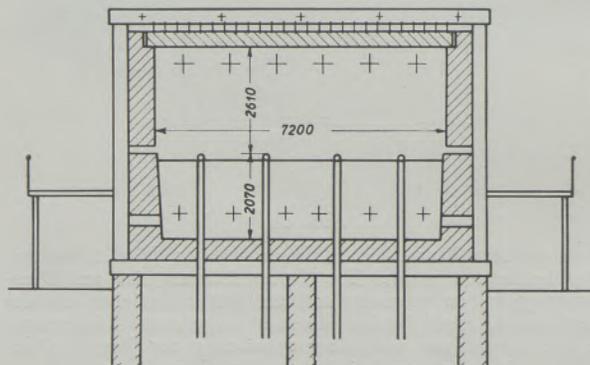


Abb. 33a

Querschnitt des in Abb. 27 und 28 dargestellten Ofens

Zusammenfassung

An Hand einer Übersicht über verschiedene Neuerungen und Erkenntnisse im Bau von Walzwerkstoßöfen wird versucht, die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete aufzuzeigen. Die Gesetzmäßigkeiten des Erwärmungsvorganges, das wärmetechnische Verhalten der verschiedenen Stahlqualitäten und die je nach der Brennstoffart und andere Bedingungen wechselnden Größen des Wärmeüberganges bestimmen die Bemessung und Bauweise des Ofens.

Der Erwärmungsvorgang, oder besser gesagt, der Wärmefluß im Material ist der 2. Potenz der Wärmeflußdicke X proportional. Das wärmetechnische Verhalten des Materiales wird durch die von der Stahlzusammensetzung abhängige Wärmeleitfähigkeit und Wärmedehnung bedingt. Der Wärmeübergang im Ofenraum ist durch die Stärke der Gasschicht, Art des Brennstoffes und Temperatur gegeben. Die verschiedenen Brennstoffe weisen hinsichtlich der Strahlung von Flamme und Abgasen zum Teil sehr beträchtliche Unterschiede auf.

Der Physikalische Übergang der Wärme aus dem Ofenraum auf das Wärmgut ist auch mit chemischen Oberflächenreaktionen verbunden, die infolge Diffusionsvorgängen auch in das Innere des Materiales eindringen. Die Faktoren von Temperatur und Zeit überwiegen hinsichtlich ihrer Wirkung den Faktor Gaszusammensetzung ganz erheblich, soweit dieser innerhalb betriebsüblichen Grenzen liegt. Während bei niederen Temperaturen (unter etwa 950°C) der Einfluß der Gaszusammensetzung noch von Bedeutung ist, tritt dieser in höheren Temperaturbereichen immer mehr zurück. Eine wesentliche Veränderung der Abbrandverhältnisse durch den Luftfaktor liegt nur für den Bereich von Luftfaktor $= 1 \pm 10\%$ vor, außerhalb dieser Grenzen und bei höheren Temperaturen verschwindet dieser Einfluß. Für eine schonende Behandlung der Materialoberfläche ist es wesentlich, die Temperaturen nicht höher und die Wärmzeit nicht länger zu halten als unbedingt notwendig.

Bei Auswahl der Brennstoffarten sind die Kosten der nutzbar frei Ofenraum verfügbaren Kalorie entscheidend. Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung zeigt, daß der Zusatz von Sauerstoff weder zur Vergasung noch zu Verbrennungsluft unter den heutigen technischen Voraussetzungen die Möglichkeit einer Kosteneinsparung ergibt.

Für die Gestaltung der Brennstoff- und Luftzufuhr sowie der Abgaswege gibt die Strömungslehre wichtige Hinweise. Die Überprüfung von Ventilator-

leistung und konstruktiv richtige Gestaltung der Rauchgasschieber sind wichtige Voraussetzungen für einen einwandfreien Ofenbetrieb.

In einem besonderen Abschnitt werden Fragen und Prinzipien der Anwendung von automatischer Regelung erörtert. An Hand eines praktischen Beispiels wird die primäre Bedeutung der Regelung des Herddruckes dargelegt.

Die Entscheidung über Brennerkonstruktion und Flammenführung wird durch die jeweiligen wärmetechnischen und konstruktiven Voraussetzungen weitgehend bedingt. Fest steht, daß sich das Prinzip der Wendeflamme (Hufeisenflamme) für den Stoßofen nicht bewährt hat.

Als Neuheit in der Ausbildung der Ofengehäuse wird die Verwendung von Blechkonstruktionen beschrieben. Hierbei gibt es drei Wege:

1. Gerade Blechplatten mit Rippenversteifung,
2. Tonnenförmig gewölbte Bleche, durch Zuganker zusammengehalten.
3. Segmentbauweise mit geschweißtem Kasten-träger und gewölbten Blechen.

Über die Bewährung dieser Bauarten über längere Zeiträume hinweg liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor.

Eine größere Anzahl von ausgeführten Anlagen wird mit Bildern, Skizzen und Angabe von Leistungs- und Verbrauchszahlen kurz beschrieben. Die Tendenz der Zonengliederung und stirnseitigen Anordnung der Brenner wird an Hand dieser Beispiele aufgezeigt. Hierzu sei noch bemerkt, daß gerade in der letzten Zeit Zweifel über den Wert der dritten Zone (Ausgleichszone) geäußert werden. Zur Klärung dieser Frage wäre eine Untersuchung der Ofenabmessungen, insbesondere der Ausgleichszone, der Beheizungs- und Wärmgutverhältnisse sowie des Herddruckes erforderlich. Vielfach sind diese Größen nicht aufeinander abgestimmt, wodurch sich das Versagen der Zone ohne weiteres ergibt.

Die Frage der Herdschienen-Ausbildung: Wassergekühlt mit Isolierungsmantel oder keramisch wird durch den großen Vorteil der doppelseitigen Beheizung immer wieder aufgeworfen. Besonders bei den letzten beiden Schienenarten ist es unerlässlich, den Ofen mit trockener Schlacke zu fahren.

Richtige Bemessung des Schluckvermögens für Brennstoff, Luft und Abgas, welches um durchschnittlich 25 bis 30 % über der Nennlast des Ofens liegen soll, ist wichtig für gute Betriebseigenschaften der Anlage.

Summary

Present development of the design of rolling mill furnaces is along the line of increased furnace height and division of the furnace into well-defined separate zones. As due to the temperature of the gases in the pusher-type furnace a difference in height of

one meter will result in a difference of approximately one millimeter water column, it is important to provide for tightness of the stack damper both during operation and shut-downs. The enormous advantage of firing such furnaces from two sides has,

by now, been generally realized. Owing to the trouble experienced with the skids the revolving hearth is being widely adopted. This furnace makes possible the effectual heating of the stock from three sides, and is independent of the size of the individual pieces of the stock. Furthermore, it is possible to adapt the length of time the stock remains in the furnace to the rate of working. Attempts at increasing the capacity of the conventional pusher-type furnace per unit of the hearth area beyond safe limits, will, aside from the danger of too quick heating and the injury to the surface of the heating stock it will entail, cause more rapid wear of the furnace lining. Reducing the weight of the steel frame work, for reasons of economy will prove equally detrimental. In calculating the rated capacity of the furnace it is important to include a 25 to 30 %

margin, so as to have a reserve to fall back on when necessary. Particularly in cases where full-automatic or semiautomatic control is used, generous dimensioning of the pipes and ducts will be found to pay dividends. As each change in the direction of the flow and in the diameter and cross-section of the pipes will cause turbulence, it is advisable to provide for long radii of the pipe elbows and for a certain length of straight pipe before the measuring arrangement, so as to restore evenness of flow. However, frequently this measure is not adopted owing to lack of space. Whenever possible, the pipes should be provided with protective tubes and be located below floor level. Insulated portions that are exposed to mechanical injury should be protected by jackets of steel sheeting.

Résumé

La construction des fours de laminoir se développe dans le sens des fours plus hauts et de la division du four dans des zones bien séparées. Le contact de la flamme avec le matériel à chauffer doit être évité. Par suite des températures de marche de gaz au four poussant il faut tenir compte qu'une différence de 1 m de hauteur provoque une différence approximativement de 1 mm de colonne d'eau. Par conséquent la construction du four doit prévoir une grande

étanchéité et le bon fonctionnement du registre pendant la marche et les arrêts. La valeur énorme d'un chauffage bilatéral a été reconnue généralement. Entretemps le four à sole mobile a été mis au point. Celui-ci permet le chauffage trilatéral et ne dépend pas de la grandeur du matériau à chauffer. Les auteurs discutent le développement dans la construction et la marche des fours dans la laminerie.

Eine neue Methode zur maßanalytischen Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten

Von H. Flaschka, Graz, und H. Jakobljevich, Leoben

(Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Calciums in Magnesiten mit Hilfe von Komplexon. Maskieren der Sesquioxyde mit Triäthanolamin. Es werden detaillierte Richtlinien für die Anwendung dieser Methode gegeben.)

(A new rapid method of determining calcium in magnesite with the aid of complexon. Masking the sesquioxides with triethanol amine. Detailed directions for the application of this method are given.)

(Une nouvelle méthode pour déterminer rapidement la teneur en calcium dans la magnésite à l'aide du complexon. Déguisement des sesquioxides par triethanolamine. Des instructions détaillées de l'emploi de cette méthode sont données.)

Jede Calciumbestimmung, die über eine Fällung des Calciums als Oxalat läuft, erfordert einen erheblichen Zeitaufwand, was bei Analysen zum Zwecke der laufenden Betriebskontrolle sehr stark ins Gewicht fällt. Die Zeitdauer der Calciumbestimmungen in Magnesiten wird noch erheblich vergrößert, da sich ein Umfällen des Niederschlages als unumgänglich erweist, wenn man auf einigermaßen genaue Werte reflektiert.

Versuche, das Problem zu lösen, indem man die Fällung des Calciums mit anderen Fällungsmitteln bewerkstelligte, haben wohl Verbesserungen erbracht, ohne jedoch voll befriedigen zu können. Über die Verwendung von Naphthalhydroxamsäure bei der Analyse von Magnesiten haben in dieser Zeitschrift FLASCHKA und HUDITZ eingehend berichtet (1, 2). Die Fällung ist rasch durchgeführt und der Niederschlag enthält so wenig mitgerissenes Magnesium, daß die komplexometrische Titration des Calciums gegen Murexid als Indikator nicht gestört wird. Allerdings muß der Niederschlag vorher verascht werden.

Um die Calciumfällung mit Oxalat ungestört durchzuführen, ist die Möglichkeit der vorherigen Abtrennung der Hauptmenge des Magnesiums mit Hilfe von Natronlauge herangezogen worden. Im Filtrat oder Dekantat dieser Fällung kann in einem aliquoten Teil das Calcium ohne den erheblichen Magnesiumballast niedergeschlagen werden. Aber auch dieses Verfahren hat seine Schwierigkeiten, da nämlich sehr leicht ein wenig Calcium durch Mitreißen oder aber, wenn nicht in absolut carbonatfreiem Medium gearbeitet wird, durch Fällung als Calciumcarbonat in den Magnesiumniederschlag geht. Eine Störung durch den Carbonatgehalt der Lösungen läßt sich ausschalten, wenn man wie GREEAR und WRIGHT (3) gezeigt haben, nur 95 % des vorhandenen Magnesiums fällt, was aber die Analyse dann nicht mehr sonderlich vereinfacht.

Durch die Verbindung der Magnesiumhydroxydfällung mit der komplexometrischen Calciumtitration gelangt man aber zu einer neuen Möglichkeit, die es gestattet, das Calcium in Magnesiten sehr rasch und genau zu bestimmen. Die Grundlage hierfür ist die Tatsache, daß das Calcium von der Aethylendiamintetraessigsäure erheblich stärker gebunden wird, als das Magnesium (4). Das bedeutet, daß in einer

Lösung, die Calcium und Magnesium enthält, nach Zugabe von Komplexon das Magnesium durch Natronlauge als Hydroxyd niedergeschlagen werden kann, ohne daß die Gefahr besteht, daß Calcium mitgerissen wird. Auch eine Fällung des Calciums als Carbonat ist nicht zu befürchten, weil das Calcium gegen dieses maskiert ist. Da die Mengen vorhandenen Calciums nicht genau bekannt sind, muß ein Überschuß an Komplexon zugegeben werden, wodurch auch eine kleine Menge Magnesium gebunden wird. Diese stört aber bei der weiteren Verarbeitung des Filtrates oder Dekantates nicht. In einem aliquoten Teil der vom Magnesiumhydroxyd abgetrennten Flüssigkeit wird der Komplexonüberschuß mit einer Calciumlösung gegen Murexid als Indikator zurücktitriert. Hierbei spielt sich gemäß den Komplexkonstanten zwischen dem zugegebenen Calcium und dem vorhandenen Magnesiumkomplexonat folgender Vorgang ab:



wobei mit Y das Anion der Aethylendiamintetraessigsäure (Komplexon) bezeichnet wird. (Die Grundlagen der komplexometrischen Titrations sind kürzlich (1) eingehend behandelt worden.)

Ist alles vorhandene Komplexon an Calcium gebunden, dann reagiert der erste Tropfen überschüssiger Calciumlösung mit dem Murexid und ein Farbwechsel von Blauviolett nach Rotviolett zeigt das Ende der Titration an.

Diesen Weg einer raschen Bestimmung von Calcium neben Magnesium haben BRUNISHOLZ und Mitarbeiter (5) beschrieben, wobei sie allerdings über ein Verhältnis $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 3$ nicht hinausgegangen sind. Wie eigene Versuche an reinen Lösungen zeigten, ist aber auch eine Steigerung des Verhältnisses bis zu den Gegebenheiten im Magnesit ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Calciumwerte, wenn nur in nicht zu konzentrierten Lösungen gearbeitet wird.

Die komplexometrische Titration des Calciums gegen Murexid wird jedoch durch die Anwesenheit von Eisen, Aluminium und Mangan gestört. Eisen und, wenn ein Oxydationsmittel anwesend ist, auch Mangan, würden bei der Abscheidung des Magne-

siums mit entfernt werden, da höherwertige Metalle mit steigendem pH immer schwächer gebunden werden und bei der herrschenden Alkalität durch Calcium oder Magnesium aus dem Komplexonkomplex verdrängt werden. Das Aluminium aber findet sich als Aluminat im Filtrat. Solange nur kleine Mengen davon vorhanden sind, macht sich die Störung lediglich in einem Ziehen des Umschlages bemerkbar. Bei größeren Mengen jedoch wird die Titration unmöglich. Es muß also R_2O_3 unschädlich gemacht werden. Eine Abscheidung mittels normaler Ammoniakfällung führt nicht zum Ziele, da bei der nachher nötigen Verreibung der Ammoniumsals alle gewonnene Zeit wieder verloren ginge. Man kann jedoch auf eine Abtrennung der Sesquioxyde verzichten, wenn man ein Maskierungsmittel findet, das mit diesen Metallen stärkere Komplexe bildet, als mit Murexid und Komplexon, ohne die für Calcium und Magnesium geltenden Bedingungen zu verändern. Solch eine Substanz im Triäthanolamin entdeckt zu haben ist das Verdienst PRIBILS (6). Triäthanolamin bildet mit Eisen einen roten, mit Aluminium einen farblosen, leicht löslichen inneren Komplex von hoher Stabilität. Mit Mangan bildet sich in Gegenwart von Luftsauerstoff unter gleichzeitiger Oxydation des Mangans zur dreiwertigen Stufe ein grüner Triäthanolaminkomplex. Eine Störung der Calciumtitration durch die Anwesenheit der gefärbten Komplexe ist bei Magnesitanalysen nicht zu befürchten, da die Gehalte an Eisen und Mangan verhältnismäßig gering sind. R. PRIBIL (6) hat, was auch durch Nacharbeit von H. FLASCHKA bestätigt wurde, gefunden, daß bei Anwesenheit von 70 bis 85 mg Fe_2O_3 in der Titrationsprobe absolut einwandfreie Resultate erhalten werden können. Dies bedeutet, daß bei einer Einwaage von 1 g oder auch 2 g Probe mit 10% Fe_2O_3 die kritische Menge von Eisenoxyd in dem zur Titration verwendeten aliquoten Anteil weit unterschritten wird. Die Methode ist also auch für eisenreiche Magnesite allgemein anwendbar.

Die Anwendung aller eben mitgeteilten Erkenntnisse führte zu einer weitgehenden Vereinfachung und Verkürzung der Calciumbestimmung, die nunmehr (vom Zeitpunkt der Einwaage an gerechnet) nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in Anspruch nimmt. Die meiste Zeit hierbei geht auf den Aufschluß und das Absitzenlassen des Magnesiumhydroxydes. Es muß aber bedacht werden, daß man während der Stehzeit die Aufarbeitung des Unlöslichen und die Bestimmung der Sesquioxyde erledigen kann, so daß eine Gesamtanalyse in rund zwei Stunden erledigt ist.

Dazu muß bemerkt werden, daß sich in der Magnesitindustrie Bestrebungen geltend machen, den Wert „in HCl Unlösliches“ möglichst durch den eindeutigen Wert der „Kieselsäure“ zu ersetzen. Dafür kann für betriebliche Erfordernisse ein durch eine Vielzahl von Serienanalysen ermittelbarer Faktor verwendet werden oder es muß die Kieselsäure auf übliche Weise abgeschieden werden, was natürlich mit einem Mehraufwand an Zeit erkauft werden müßte.

Lösungen und Reagenzien

1. Komplexonmaßlösung 0,05 m · 18,605 g Komplexon III (Dinatriumäthylendiamin-tetraacetatdihydrat der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
2. Calciumchloridmaßlösung 0,05 m · 5,0045 g Calciumcarbonat p. a. werden in etwas Salzsäure gelöst, kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser auf einen Liter gebracht. Die Einwaage kann auch nur approximativ erfolgen, wonach man den Titer der Lösung gegen die Komplexonlösung ermittelt.
3. Natronlauge 4 n. Man löst 160 g NaOH p. a. zu 1 Liter in destilliertem Wasser.
4. Triäthanolamin p. a. 50 %ig.
5. Murexidindikator. Murexid (Ammoniumpurpureat) wird mit Natriumchlorid p. a. im Verhältnis 1:200 zu einem staubfeinen Pulver innigst verrieben.

Versuche an reinen Lösungen

Calciumlösungen verschiedener Menge wurden mit Magnesiumchloridlösung, entsprechend etwa 850 mg MgO in einen 500-ml-Maßkolben gebracht und mit Komplexonlösung im Überschub versetzt. Sodann wurde mit Wasser auf 450 ml aufgefüllt, mit Natronlauge gefällt und nach Auffüllen zur Marke gut durchgeschüttelt. Nach viertel- bis halbstündigem Stehen wurde ein aliquoter Teil der klaren Flüssigkeit abgehebert und der Komplexonüberschub nach Zusatz von Murexid bis zum Umschlag Blauviolett nach Rotviolett mit Calciumlösung zurücktitriert.

Es wurden zu solchen Lösungen von Calcium und Magnesium auch Zusätze von Eisen, Aluminium und Mangan gegeben, in Mengen, wie sie ungefähr bei Magnesiten zu erwarten sind. Die Fremdmetalle wurden mit Triäthanolamin maskiert und ansonsten genau so wie oben verfahren. Über die guten Resultate informiert Tabelle 1, in der die neben Fremdmetallen gemachten Analysen durch ein Sternchen gekennzeichnet sind.

Auf Grund der bei diesen Voruntersuchungen gemachten Erfahrungen wurde für die Analyse von Magnesiten nachstehende Vorschrift ausgearbeitet:

Tabelle 1

Bestimmung von CaO neben jeweils etwa 850 mg MgO

Die mit Sternchen versehenen Bestimmungen wurden in Gegenwart von Fe, Al und Mn, die durch Triäthanolamin maskiert worden war, durchgeführt.

| mg CaO vorgelegt | gefunden | Differenz |
|---------------------|----------|-----------|
| 28.0 | 27.8 | –0.2 |
| 42.1 | 42.1 | 0.0* |
| | 41.9 | –0.2 |
| | 41.8 | –0.3* |
| 56.1 | 55.8 | –0.3 |
| 64.5 | 64.6 | 0.1* |

Arbeitsvorschrift für die Magnesitanalyse

Eine Einwaage von 2 g rohem oder gebranntem Magnesit wird in der üblichen Art mit Salzsäure unter eventueller Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure aufgeschlossen. Man filtriert vom Unlöslichen ab und sammelt Filtrat und Waschwasser in einem 500-ml-Maßkolben. Man füllt bis zur Marke auf und zieht mittels Pipette 200 ml ab, die zur Fällung der Sesquioxide verwendet werden. Die Pipette spült man mit Wasser in den Kolben hinein aus und spritzt auch die Spitze ab. Die nunmehr im Kolben befindliche Flüssigkeitsmenge ist 300 ml Urlösung äquivalent und wird auf Calcium verarbeitet. Hierzu neutralisiert man mit Natronlauge bis zum Erscheinen einer leichten Trübung, die mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wieder weggenommen wird. Sodann versetzt man mit 3—5 ml 50%igem Triäthanolamin und 25,00 ml 0,05 m Komplexonlösung und füllt mit Wasser auf etwa 450 ml auf. Unter gutem Schwenken läßt man nunmehr langsam etwa 15 ml 4 n Natronlauge zufließen, füllt mit Wasser zur Marke und schüttelt kräftigst durch. Nachdem der Kolben 30—60 Minuten ruhig gestanden hat, ist das Absetzen so weit gediehen, daß man mittels Pipette 200 ml klare Flüssigkeit abziehen kann. Diese bringt man in einen Titrierkolben, versetzt mit 5 ml 4 n Natronlauge und soviel Murexidindikator, daß eine kräftige Blauviolett-färbung erzeugt wird und titriert sofort (!) mit 0,05 n Calciumchloridlösung bis zum Umschlag nach Rotviolett.

Berechnung

Es seien:

- E Einwaage in mg
 V_k ml vorgelegte Komplexonlösung
 V_{Ca} ml zur Rücktitration verbrauchte Calciumlösung
 U ml aliquoter Teil zur Natronlaugefällung
 M ml aliquoter Teil zur Calciumtitration

Bei Verwendung eines 500-ml-Kolbens und Gebrauch von 0,05 m Maßlösungen ergibt sich die Formel:

$$\frac{(V_k - \frac{500}{M} V_{Ca}) \cdot \frac{500}{U} \cdot 280,4}{E} = \% \text{ CaO}$$

Bei Gebrauch der in der Vorschrift gegebenen Mengen vereinfacht sich die Formel zu

$$\frac{(10 - V_{Ca}) \cdot 1168}{E} = \% \text{ CaO}$$

Für den Fall, daß nicht exakte Maßlösung verwendet wurde, müssen V_k und V_{Ca} noch mit den entsprechenden Faktoren multipliziert werden.

Bemerkungen zur Arbeitsvorschrift

Kleinere Gefäße als 500-ml-Maßkolben sollen nicht verwendet werden, es sei denn, man geht auch mit der Einwaage herunter. Bei zu großen Konzentrationen

geht das Absitzen zu langsam vonstatten und auch das Ca-Mg-Komplexongleichgewicht stellt sich nur langsam ein.

Der Murexidumschlag bedarf zur eindeutigen Festlegung einiger Übung. Es wird empfohlen, nur bei Tageslicht zu titrieren.

Die Komplexonlösung behält ihren Titer unverändert bei, wenn sie in einem Glase aufbewahrt wird, das keine Calcium- und/oder Magnesiumionen mehr aus der Wand abgibt (4). Man behandelt daher vorteilhaft die Standflasche mit einer alkalischen Komplexonlösung in der Siedehitze.

Das für die Bereitung der Lösungen und zum Gebrauch bei den Analysen verwendete Wasser muß absolut frei von Calcium und Magnesium sein. Erfahrungsgemäß entspricht übliches destilliertes Wasser diesen Anforderungen nicht immer streng. Man soll daher mit den in der Vorschrift angegebenen Mengen an Lösungen und Reagenzien einen Blindversuch anstellen. Ein sich hier allenfalls ergebender Blindwert ist bei der Auswertung der Analyse in Rechnung zu stellen. Sehr zu empfehlen ist es, zumindest das für die Bereitung der Reagenzien und Maßlösungen verwendete Wasser über einen Kationenaustauscher (in der Säureform) laufen zu lassen, z. B. Wofatit K (7).

Die in der Arbeitsvorschrift angeführten Mengen an Substanz und Reagenzien sind so berechnet, daß sie für einen Gehalt an CaO bis etwa 6% ausreichen.

Will man keine Totalanalyse machen, sondern nur den Calciumgehalt bestimmen, dann braucht nicht abfiltriert zu werden. Für die Berechnung ist dann der Faktor 500/U in Formel 1 wegzulassen. Interessant ist in diesem Zusammenhange folgende Erscheinung, die während der experimentellen Untersuchungen gemacht wurde. Analysiert man einmal ohne, ein andermal mit Abtrennung des Unlöslichen, so sind bisweilen an ein und demselben Magnesit die neben dem Unlöslichen gefundenen Werte höher. Die niederen Werte stimmen mit den nach der Oxal-methode gefundenen (ebenfalls nach Abfiltration des Unlöslichen!) genau überein. Wir möchten dies so deuten, daß es sich dann bei diesen Materialien um Proben handelt, die das Calcium zum Teil als Silikat gebunden enthalten. In der stark alkalischen, Komplexon enthaltenden Lösung wird nunmehr, wenn das Unlösliche nicht abfiltriert wurde, das gebundene Calcium ganz oder zum Teil aus dem Silikat heraus in den Komplexonkomplex übergeführt. Dies erscheint bei der hohen Komplexkonstante keineswegs verwunderlich, da ja die Komplexonlösungen imstande sind, aus der Glaswand des Aufbewahrungsgefäßes ebenfalls Calcium herauszulösen (siehe oben).

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte sind eine Auswahl aus einer sehr großen Zahl von Analysen. Die nach der neuen Methode erhaltenen Werte stimmen sowohl untereinander (bei Doppelbestimmungen) als auch mit den Resultaten der doppelten Oxalatfällung sehr gut überein. Zur Untersuchung wurden sowohl Rohmagnesit als auch gebrannte Produkte verschiedener Herkunft verwendet.

Tabelle 2
Bestimmung von CaO in Magnesiten

| % CaO doppelte Oxalatfällung | neue Methode | |
|---------------------------------|--------------|------|
| 0.92 | 0.89 | 0.89 |
| 1.81 | 1.79 | |
| 2.56 | 2.60 | 2.64 |
| 2.80 | 2.85 | |
| 3.82 | 3.87 | |
| 3.90 | 3.90 | 3.93 |
| 4.28 | 4.29 | 4.25 |
| 5.22 | 5.16 | |
| 10.27 | 10.18 | |

Die Komplexonreagenzien stellte uns die Firma Siegfried, Zofingen, Schweiz, zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Zusatz bei der Korrektur:

Der etwas schwer erkennbare Umschlag des reinen Murexids läßt sich durch Gebrauch eines Mischindikators (A. G. Knight, Chem. Ind. 51 (1951) 1141) wesentlich verbessern und wird dann auch von ganz Ungeübten leicht und genau festgelegt. Der Indikator hat folgende Zusammensetzung: 0,2 g Murexid, 0,5 g Naphtolgrün B und 100 g Natriumchlorid werden innigst zu einem staubfeinen Pulver zerrieben. Je 100 ml Titrationsflüssigkeit verwendet man etwa 0,2 g der Mischung. Der Umschlag erfolgt über rein blau über schmutzig Oliv nach trüb rot (bei Titration von Komplexon mit Calciumchlorid). In dieser verbesserten Form arbeitet die Methode nunmehr im Leobener Laboratorium bereits mehrere Monate auch in den Händen frisch angelernten Personals zur vollsten Zufriedenheit.

Zusammenfassung

Es wird über eine neue, schnelle und genaue maßanalytische Bestimmung des Calciums in Magnesiten berichtet. Das Calcium wird in einem Teil des Filtrates nach oder auch ohne Abfiltrieren des Unlöslichen bestimmt. Hierzu maskiert man die Sesquioxide mit Triäthanolamin, versetzt mit einer gemessenen Menge Komplexonlösung und fällt das Magnesium durch Zugabe von Natronlauge. In einem aliquoten Teil der nach Absitzen des Magnesiumhydroxydes erhaltenen Flüssigkeit titriert man den

Komplexonüberschuß mit Calciumchlorid gegen Murexid zurück.

Summary

A new, quick and accurate volumetric method for determining the calcium in magnesite is described. The calcium is determined in a portion of the filtrate. However, if only the calcium content is to be determined, filtering may be dispensed with. For this purpose the sesquioxides are masked with triethanol amine to which a certain quantity of complexon solution has been added, whereupon the magnesium is precipitated by adding caustic soda solution. In an aliquote portion of the liquid obtained after the sedimentation of the magnesium hydroxide the complexon surplus is determined by means of titration with calciumchloride, murexide (ammonium purpurate) being used as indicator.

Résumé

Une nouvelle méthode volumétrique rapide et exacte pour déterminer la teneur de calcium dans la magnésie est exposée. Le calcium est déterminé dans une portion du filtrat après ou même sans filtrage de insoluble. — Pour atteindre ce but les sesquioxides sont masqués par triéthanolamine en y ajoutant une certaine quantité d'une solution de complexon et la magnésie est précipitée ensuite par des additions d'une solution de soude caustique. Dans une partie aliquote du liquide obtenu après la sédimentation de l'hydroxyde de magnésium, l'excès en complexon est déterminé par titration avec du chlorure de calcium, murexide étant utilisé comme indicateur.

Literaturverzeichnis

1. Flaschka, H., und F. Huditz, Radex-Rundschau 1952, 181.
2. Skalla, N., Radex-Rundschau 1952, 186.
3. Greear, J. A., und E. R. Wright, Anal. Chemistry 21 (1949) 596.
4. Biedermann, W., und G. Schwarzenbach, Chimia, 2 (1948) 56.
5. Brunisholz, G., M. Genton und E. Plattner, Helv. Chim. Acta 36 (1953) 782.
6. Pribil, R., Privatmitteilung über eine im Druck befindliche Arbeit.
7. Flaschka, H., Mikrochemie, 39 (1952) 38.

Hitzebeständige Stähle und Legierungen

Von L. Wetternik, Kapfenberg

(Aufbau zunderbeständiger Stähle und Legierungen. Vergleich der deutschen und amerikanischen Normen für walz- und schmiedbare Stähle und für Stahlguß. Aufbau warmfester Stähle und Legierungen. V_2O_5 -Beständigkeit. Einfluß von Spurenelementen.)

(Structure of non-scaling steels and alloys. Comparison between German and American standards for rolled and forged steels and steel castings. Structure of heat resisting steels and alloys. V_2O_5 resistance. Influence of trace elements.)

(La composition des aciers et alliages résistant à la formation des battitures; comparaison de la standardisation allemande et américaine des aciers malléables, aciers à laminier et de l'acier coulé, la structure des aciers et alliages résistant à la chaleur, résistance à V_2O_5 ; l'influence des éléments présents en traces.)

Ebenso wie die rost- und säurebeständigen Stähle heute ein wichtiger Werkstoff für die chemische Industrie geworden sind, so sind die hitzebeständigen Stähle und Legierungen für den modernen Ofen- und Wärmekraftmaschinenbau nicht mehr zu entbehren, ja man kann sagen, daß der Bau moderner Kraftmaschinen, z. B. Gasturbinen, überhaupt erst durch diese Werkstoffe möglich wurde. Die Anforderungen, die an diese Werkstoffe gestellt werden, sind:

1. Zunderbeständigkeit,
2. Warmfestigkeit und
3. Dauerstandfestigkeit.

Um die Zunderbeständigkeit zu erlangen — und hier soll in erster Linie von den eigentlich zunderbeständigen Stählen die Rede sein —, muß die Zusammensetzung der Legierung so erstellt werden, daß der gebildete Zunder große Haftfähigkeit bei Temperaturwechsel, gleichmäßige Dichte und ge-

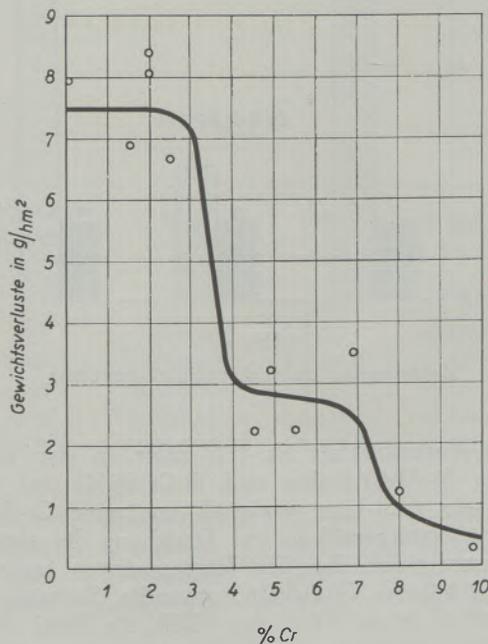


Abb. 1

Einfluß des Cr-Gehaltes auf die Verzunderung in Luft bei 700°C (nach „Die Korrosion met. Werkstoffe“)

ringste Diffusionsgeschwindigkeit besitzt. Diese Legierungen werden daher mit Cr, Al, Si, Ni einzeln oder gemeinsam erschmolzen. Der Einfluß der Zulegierung von Cr geht aus Abb. 1 hervor, die den Einfluß auf die Zunderung bei 700°C erkennen läßt. Den zusätzlich günstigen Einfluß von Si zeigt Abb. 2, woraus auch der Einfluß höherer Cr-Gehalte ersichtlich ist (Kurven mit nur 0.4/0.8 % Si). Die gleichzeitige Wirkung von Si und Al ist aus Abb. 3 zu entnehmen, wonach bei 1100°C und niedrigen Cr-Gehalten (13%) Werte erhalten werden, die ohne Al

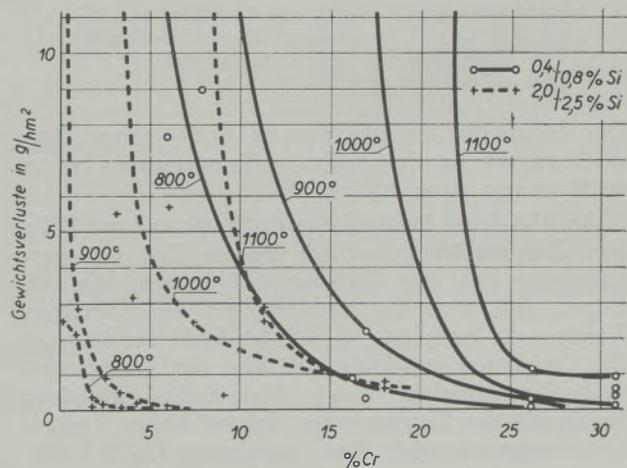


Abb. 2

Einfluß des Cr- und Si-Gehaltes auf die Verzunderung kohlenstoffarmer Stähle in Luft bei 800–1100°C (nach „Die Korrosion met. Werkstoffe“)

erst bei Cr-Gehalten zwischen 25 und 30% erzielbar sind. Der Einfluß des Nickels auf die Zunderbildung ist umstritten, besteht aber bei Cr-Stählen sicher erst bei höheren Konzentrationen.

Bei einem Stahl mit 25% Cr und 20% Ni besteht die Zunderschicht unter 600°C vorwiegend aus dem Spinell Fe_3O_4 , der oberhalb dieser Temperatur Chromoxyd Cr_2O_3 enthält. Oberhalb 900°C bildet sich im wesentlichen nur ein chromreicher, d. h. freies Chromoxyd enthaltender Spinell. Eine eisenfreie Chrom-Nickel-Legierung (20% Cr + 80% Ni) bildet bei 600°C Nickeloxyd, darüber vorwiegend Chromoxyd.

Bei Cr-Al-Stählen mit etwa 24 % Cr und 5.5 % Al werden bis 500° C nur Eisenoxyde als Deckschicht gefunden, bis etwa 900° C Spinelle, die Cr und Al enthalten, daneben kann auch Chromoxyd auftreten.

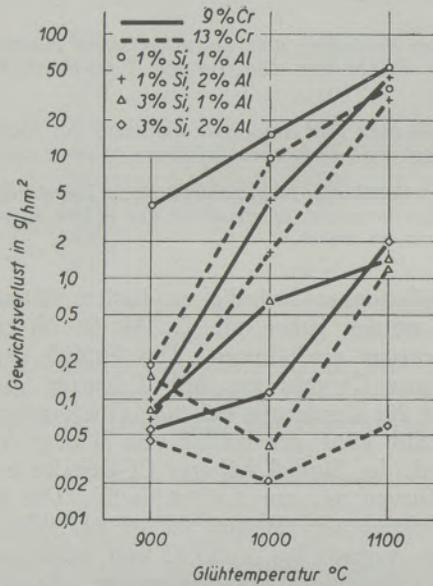


Abb. 3

Gewichtsabnahme in g/m²/h von Cr-Stählen mit 9% und 13% Cr und verschiedenen Si- und Al-Gehalten (nach „Die Korrosion met. Werkstoffe“)

Der Gehalt der Zunderschicht an Al₂O₃ nimmt dann rasch zu, um bei den höchsten Temperaturen bis zu 95 % davon zu enthalten.

Am Heizleiter-Lebensdauer-Prüfgerät und mit Hilfe von Zunderprüfungen durch längere Zeit mit verschiedener Zahl von Zwischenabkühlungen, läßt sich zeigen, daß zwar die Deckfähigkeit des Al-reichen Zunders die beste ist, so daß der Stahl am längsten der Oxydation standhält, daß aber die Temperaturwechselbeständigkeit dieser Deckschicht schlechter ist als die des Chromoxydes, das bei hohen Temperaturbeanspruchungen von eisenfreien Cr-Ni-Legierungen entsteht. Die üblichen Cr- und Cr-Ni-Stähle liegen in ihren Eigenschaften etwa in der Mitte (Abb 4).

Aus der Tatsache, daß bei ein und derselben Legierung, je nach Temperaturbeanspruchung, verschiedene Zunderzusammensetzungen gefunden werden, geht hervor, daß die Oxyde untereinander bzw. mit dem Grundmetall reagieren. Da diese Reaktionen mit dem Grundmetall aber nicht alle im Stahl enthaltenen Elemente gleichmäßig erfassen, wird das eine oder andere bevorzugt und so kommt es durch Diffusion allmählich zur Verarmung an dem einen oder anderen Element, da die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente in der Legierung von denen in der Zunderschicht verschieden sind. Dabei ist zu beachten, daß stets Ionen und Elektronen, nicht aber elektrisch neutrale Atome durch die Zunderschicht zur Grenzfläche Zunder/Sauerstoff oder allgemein gesprochen Zunder/angreifendes Gas wandern.

Als hitzebeständiger Stahl kommt die eisenfreie Cr-Ni-Legierung kaum in Frage, höchstens für gewisse Spezialzwecke in der Glasindustrie. Diese Legierung findet hauptsächlich als Heizleiterlegierung Anwendung. Die anderen beiden Gruppen stellen jedoch die üblichen hitzebeständigen Stähle dar, wie sie z. B. in den Werkstoffblättern des VDEh Nr. 470 und Nr. 471, sowie in den AISI- und ACI-Listen der USA enthalten sind (Tafel 1—4).

Das AISI sieht keine eigenen Listen für hitzebeständige Stähle (Walz- und Schmiedestähle) vor, sondern es werden die rostfreien und hitzebeständigen Legierungen in einer Liste angegeben, da, im Gegensatz zu Deutschland, auch typische rost- und säurebeständige Stähle als „Heat Resisting Steels“ herangezogen werden. Bei näherer Betrachtung dieser vier Tabellen erkennt man deutlich, daß sowohl bei den Walz- und Schmiedestählen als auch bei den Gußlegierungen die erwähnten zwei Gruppen zu unterscheiden sind:

1. nicht austenitische (vergütbare und ferritische) Legierungen,
2. austenitische Legierungen.

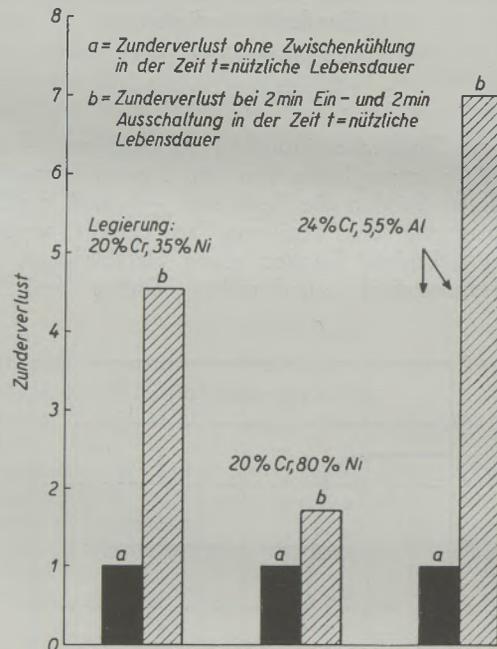


Abb. 4

Zunderverlust und Lebensdauerkurzprüfung

Das Werkstoffblatt Nr. 470 zählt in der ersten Gruppe Si-Al-Cr-Stähle und Si-Cr-Stähle auf, wogegen die AISI-Liste praktisch nur reine Cr-Stähle anführt. Naturgemäß ist zur Erreichung der gleichen Temperaturgrenze bei den letztgenannten Legierungen ein höherer Cr-Gehalt notwendig. So wird z. B. für 900° C in der Liste des VDEh ein Stahl (Stoff-Nr. 4712) mit 2.2—2.5 % Si und 5.5—6.5 % Cr angegeben, wohingegen die AISI-Liste einen Stahl (405) mit 11.5—13.5 % Cr vorschreiben muß, der nur max. 1 % Si enthält, um bloß 800° C zu er-

reichen. Es ist übrigens interessant, daß dieser Stahl der einzige in der AISI-Liste ist, der — allerdings gegenüber den deutschen Stählen verschwindend geringe Mengen — Al enthält. Der erwähnte Stahl 405 kommt übrigens auch als 410 mit höherem C- und

ohne Al-Zusatz zur Anwendung und wird nur bis 700° C gegeben. Dies wahrscheinlich aus der Überlegung, daß ein höherer C-Gehalt durch Karbidbildung die Cr-Menge im Grundmaterial herabsetzt. Es ist überhaupt auffällig, daß die Temperaturgrenzen

Tabelle 1
Werkstoffblatt 470

| Werkstoffnummer | % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Al | % Cr | % Ni | in Luft bis |
|---------------------------|-----------|---------|------|------|------|---------|-----------|-----------|-------------------|
| Für allgemeine Verwendung | | | | | | | | | |
| 4713 | 0,12 | 0,6/0,9 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 0,6/0,9 | 6,0/7,0 | — | 800 ⁰ |
| 4724 | 0,12 | 1,0/1,3 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 0,8/1,1 | 12,0/14,0 | — | 950 ⁰ |
| 4742 | 0,12 | 0,8/1,1 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 0,8/1,1 | 17,0/19,0 | — | 1050 ⁰ |
| 4762 | 0,12 | 1,3/1,6 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 1,3/1,6 | 23,0/25,0 | — | 1200 ⁰ |
| 4712 | 0,12 | 2,0/2,5 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | — | 6,0/7,0 | — | 900 ⁰ |
| 4722 | 0,12 | 1,9/2,4 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | — | 12,0/14,0 | — | 950 ⁰ |
| 4741 | 0,12 | 1,9/2,4 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | — | 17,0/19,0 | — | 1050 ⁰ |
| 4821 | 0,15/0,25 | 0,8/1,3 | 2,0 | 0,04 | 0,03 | — | 24,0/26,0 | 3,5/4,5 | 1100 ⁰ |
| 4898*) | 0,15 | 1,0 | 2,0 | 0,04 | 0,03 | — | 17,0/19,0 | 9,0/11,0 | 800 ⁰ |
| 4823 | 0,20 | 1,8/2,3 | 2,0 | 0,04 | 0,03 | — | 19,0/21,0 | 11,0/13,0 | 1050 ⁰ |
| 4841 | 0,20 | 1,8/2,3 | 2,0 | 0,04 | 0,03 | — | 24,0/26,0 | 19,0/21,0 | 1200 ⁰ |
| Für Sonderzwecke | | | | | | | | | |
| 4772 | 1,12 | 1,3/1,6 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | — | 28,0/30,0 | — | 1150 ⁰ |
| 4864 | 0,15 | 1,5/2,0 | 2,0 | 0,04 | 0,03 | — | 15,0/17,0 | 34,0/37,0 | 1100 ⁰ |

*) Ti 5 x % C

Tabelle 2
Werkstoffblatt 471

| Werkstoffnummer | % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Cr | % Ni | in Luft bis |
|---------------------------|-----------|---------|-------|------|------|-----------|-----------|-------------------|
| Für allgemeine Verwendung | | | | | | | | |
| 4710 | 0,25/0,35 | 2,0/2,5 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 6,0/7,0 | — | 850 ⁰ |
| 4740 | 0,40/0,60 | 1,3/1,8 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 16,0/18,0 | — | 950 ⁰ |
| 4745 | 0,50/0,70 | 1,3/1,8 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 21,0/23,0 | — | 1050 ⁰ |
| 4776 | 0,50/0,70 | 1,3/1,8 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 28,0/30,0 | — | 1150 ⁰ |
| 4777 | 1,20/1,40 | 1,3/1,8 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 28,0/30,0 | — | 1100 ⁰ |
| 4823 | 0,30/0,50 | 1,0/1,5 | < 1,5 | 0,04 | 0,04 | 26,0/28,0 | 3,5/4,5 | 1100 ⁰ |
| 4826 | 0,30/0,50 | 1,8/2,3 | < 2,0 | 0,04 | 0,04 | 21,0/23,0 | 8,0/10,0 | 1000 ⁰ |
| 4846 | 0,30/0,50 | 1,8/2,3 | < 2,0 | 0,04 | 0,04 | 25,0/27,0 | 13,0/15,0 | 1150 ⁰ |
| 4848 | 0,30/0,50 | 1,8/2,3 | < 2,0 | 0,04 | 0,04 | 24,0/26,0 | 18,0/20,0 | 1150 ⁰ |
| Für Sonderzwecke | | | | | | | | |
| 48 | 0,30/0,50 | 1,5/2,0 | < 1,0 | 0,04 | 0,04 | 16,0/18,0 | 35,0/38,0 | |

Tabelle 3

| AISI-Nr. | % C | % Mn max. | % Si max. | % Cr | % Ni | andere Elemente | in Luft bis |
|----------|-----------|--------------|--------------|------------|-----------|--------------------|-------------------|
| 501 | min. 0,10 | 1,00 | 1,00 | 4,0/6,0 | — | — | 620 ⁰ |
| 403 | max. 0,15 | 1,00 | 0,50 | 11,5/13,0 | — | — | 700 ⁰ |
| 405 | „ 0,08 | 1,00 | 1,00 | 11,5/13,5 | — | Al 0,10/0,30 | 800 ⁰ |
| 410 | „ 0,15 | 1,00 | 1,00 | 11,5/13,5 | — | — | 700 ⁰ |
| 430 | „ 0,12 | 1,00 | 1,00 | 14,0/18,0 | — | — | 840 ⁰ |
| 446 | „ 0,35 | 1,50 | 1,00 | 23,0/27,0 | — | N 0,25 max. | 1100 ⁰ |
| 302 | 0,08/0,20 | 2,00 | 1,00 | 17,0/19,0 | 8,0/10,0 | — | 900 ⁰ |
| 302 B | 0,08/0,20 | 2,00 | 2,0/3,0 | 17,0/19,0 | 8,0/10,0 | — | 980 ⁰ |
| 304 | max. 0,08 | 2,00 | 1,00 | 18,0/20,0 | 8,0/11,0 | — | 900 ⁰ |
| 309 | „ 0,20 | 2,00 | 1,00 | 22,0/24,00 | 12,0/15,0 | — | 1100 ⁰ |
| 310 | „ 0,25 | 2,00 | 1,50 | 24,0/26,0 | 19,0/22,0 | — | 1150 ⁰ |
| 314 | „ 0,25 | 2,00 | 1,50/3,00 | 23,0/26,0 | 19,0/22,0 | — | 1200 ⁰ |
| 316 | „ 0,10 | 2,00 | 1,00 | 16,0/18,0 | 10,0/14,0 | Mo 2,00/3,00 | 900 ⁰ |
| 321 | „ 0,08 | 2,00 | 1,00 | 17,0/19,0 | 8,0/11,0 | Ti 5 x C min. | 900 ⁰ |
| 347 | „ 0,08 | 2,00 | 1,00 | 17,0/19,0 | 9,0/12,0 | Nb 10 x C min. | 900 ⁰ |

Tabelle 4

| ACI- Bezeichnung | % C max. | % Mn max. | % Si max. | % Cr | % Ni | in Luft bis |
|---------------------|-------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-------------------|
| CA | 0,15 | 1,00 | 1,50 | 11,5/14,0 | 1,0 max. | 675 ⁰ |
| HB | 0,30 | 1,00 | 2,00 | 18,0/22,0 | 2,0 max. | 815 ⁰ |
| HC | 0,50 | 1,00 | 2,00 | 26,0/30,0 | 4,0 max. | 1100 ⁰ |
| HD | 0,50 | 1,50 | 2,00 | 26,0/30,0 | 4,0/7,0 | 1100 ⁰ |
| HF | 0,20/0,40 | 2,00 | 2,00 | 18,0/23,0 | 8,0/12,0 | 870 ⁰ |
| HE | 0,20/0,50 | 2,00 | 2,00 | 26,0/30,0 | 8,0/11,0 | 1100 ⁰ |
| HH | 0,20/0,50 | 2,00 | 2,00 | 24,0/28,0 | 11,0/14,0 | 1100 ⁰ |
| HI | 0,20/0,50 | 2,00 | 2,00 | 26,0/30,0 | 14,0/18,0 | 1175 ⁰ |
| HK | 0,20/0,60 | 2,00 | 3,00 | 24,0/28,0 | 18,0/22,0 | 1175 ⁰ |
| HL | 0,20/0,60 | 2,00 | 3,00 | 28,0/32,0 | 18,0/22,0 | 1175 ⁰ |
| HT | 0,35/0,75 | 2,00 | 2,50 | 13,0/17,0 | 33,0/37,0 | 1175 ⁰ |
| HU | 0,35/0,75 | 2,00 | 2,50 | 17,0/21,0 | 37,0/41,0 | 1175 ⁰ |
| HW | 0,35/0,75 | 2,00 | 2,50 | 10,0/14,0 | 58,0/62,0 | 1120 ⁰ |
| HX | 0,35/0,75 | 2,00 | 2,50 | 15,0/19,0 | 64,0/68,0 | 1175 ⁰ |

für die Anwendbarkeit in Luft (rein oxydierende Atmosphäre) bei den deutschen Listen, mit wenigen Ausnahmen, höher liegen als bei den amerikanischen. Allgemein muß zu der Gruppe, der meist ferritischen Stähle, noch gesagt werden, daß sie hauptsächlich wohl in S-hältigen Atmosphären Verwendung finden, da dafür die Ni-hältigen Stähle, — natürlich je nach S-Gehalt —, ungeeignet sind. Dies hat seinen Grund darin, daß sich beim Angriff S-hältiger Gase ein bei etwa 720⁰ C schmelzendes Eisensulfid-Nickelsulfid-Eisen-Eutektikum bildet, das einesteils die deckenden Zunderschichten zerstört, andernteils zwischen-

kristallin eindringend, das Gefüge auflockert und dadurch den Stahl unbrauchbar macht. Dabei ist zu bemerken, daß H₂S bedeutend gefährlicher ist als SO₂. Die Verwendbarkeit der austenitischen Cr-Ni-Legierungen in SO₂-haltigen Gasen hängt wesentlich vom Cr- und vom Ni-Gehalt ab. Während eine Legierung mit 20 % Cr, 11 % Ni und 2 % Si (Stoff-Nr. 4828) SO₂-Gehalte bis zu 2 g S/Nm³ Gas verträgt, darf bei einer Legierung mit 24 % Cr, 20 % Ni und 2 % Si (Stoff-Nr. 4841) dieser 0,7 g S/Nm³ nicht überschreiten. Bei Anwesenheit von H₂S kommen überhaupt nur Cr-Stähle in Frage, und zwar werden

die Stähle um so beständiger, je höher die Cr-Gehalte sind. In reinem H_2S -Gas betragen z. B. die Gewichtsverluste von drei Stählen mit verschiedenen Cr-Gehalten bei $980^\circ C$:

| | |
|---------|-------------------------|
| 12 % Cr | 200 g/m ² /h |
| 17 % Cr | 186 g/m ² /h |
| 27 % Cr | 164 g/m ² /h |

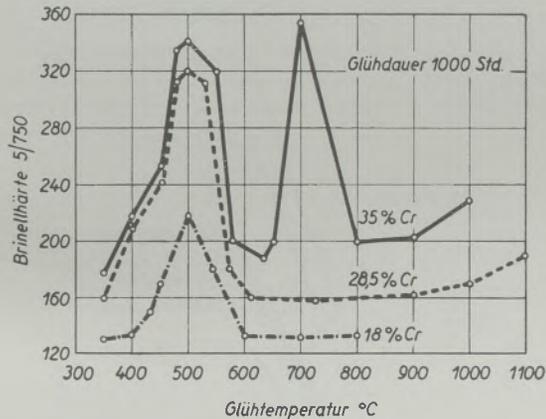


Abb. 5

Wirkung der Glühtemperatur auf die Härte von Chromstählen (nach E. Houdremont)

Diese Erscheinung ist selbstverständlich, da Cr kein Sulfid bildet, der Angriff daher nur die Fe-Atome befällt. Dem unstreitbaren Vorteil der Beständigkeit dieser Stahlgruppe gegen S-hältige Gase, stehen eine Reihe von Nachteilen gegenüber, die die Verwendung der austenitischen Gruppe, wo es angängig ist, empfehlen. Die Nachteile sind u. a. die verhältnismäßig niedrige Warmfestigkeit und die schwierige Schweißbarkeit. Bei den ferritischen Stählen sind überdies drei getrennte Versprödungsbereiche vorhanden (siehe Abb. 5).

1. Die 475° -Versprödung, über die zahlreiche Untersuchungen angestellt wurden, wie z. B. von Banel und Tofaute, Riedrich und Loib, Scheil, Zapffe, Cina und Lavender (1). Sie ist eine Kaltversprödung und tritt mit steigendem Austenitanteil des Gefüges zurück, um schließlich bei vollaustenitischem Gefüge ganz zu verschwinden.
2. Die Sigmaphasen-Versprödung durch Ausscheidung der intermetallischen Phase Fe-Cr im Temperaturbereich zwischen $600^\circ C$ und $850^\circ C$. Diese tritt auch bei den Stählen der austenitischen Gruppe auf, sofern sie bei diesen Temperaturen Ferrit ausscheiden, da diese intermetallische Verbindung erst aus dem Ferrit ausgeschieden wird. Bei einem Ni-Anteil von über 30 % bei etwa 20 % Cr verschwindet diese Versprödung gänzlich. In neuerer Zeit wurde in USA sehr viel über diese Erscheinung veröffentlicht und hier sei nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen (2).
3. Die Versprödung durch Grobkornbildung, die oberhalb $900^\circ C$ auftritt und insbesondere über

$1000^\circ C$ sehr stark wird. Auch sie ist eine Kaltversprödung und ist hauptsächlich schuldtragend, daß die ferritischen Stähle nur schwierig brauchbare Verschweißungen zulassen.

Die Gruppe der austenitischen Stähle ist wohl diejenige, die gegenwärtig mengenmäßig die größte Anwendung findet. Dies hat seinen Grund in der ausgezeichneten Verarbeitbarkeit, wie Kalt- und Warmformgebung und Schweißbarkeit, sowie in der guten Warmfestigkeit dieser Legierungen. Die deutsche Liste Nr. 470 führt in dieser Gruppe außer den beiden Standard-Stählen 4828 und 4841 noch einen teilweise austenitischen Stahl 4221 an, der infolge seines geringen Ni-Gehaltes auch in S-haltigen Atmosphären mit SO_2 -Gehalten über 2 g S/Nm³ verwendet werden kann. Einige Werke erzeugen diesen Stahl unter N-Zusatz, so daß er ohne Erhöhung des Ni-Gehaltes noch stärker austenitisch und daher leichter verarbeitbar wird. Die Amerikaner führen diesen Stahl (AISI Nr. 446) ohne Ni, nur mit N und einem

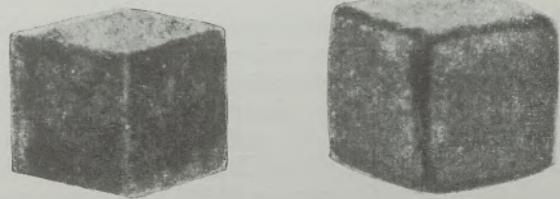


Abb. 6

Geschlossene Zunderform
Würfel aus 80/20-Ni-Cr und Eisen (nach Hessenbruch)

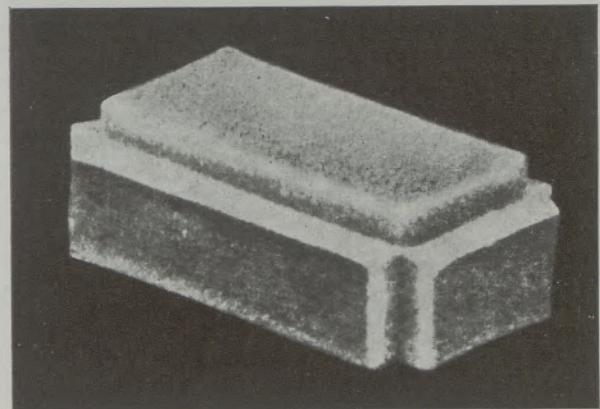


Abb. 7

Offene Zunderform. Wolframkarbid (nach Scheil)

etwas höheren C-Gehalt, so daß sie auch teilweise austenitisches Gefüge erhalten. Die Anzahl der austenitischen Stähle ist in der AISI-Liste weitaus größer, da — wie schon erwähnt — für „Heat Resisting Steels“ keine eigene Liste herausgegeben wird und für diesen Zweck auch vielfach Stähle, die bei uns in Europa nur als rost- und säurebeständig zugeteilt

werden, im Gebrauch sind. Dies gilt insbesondere für die Typen 316, 321 und 347, die bis 900° C Verwendung finden und wegen ihres Mo- bzw. Ti bzw. Nb-Gehaltes größere Warm- bzw. Dauerstandfestigkeit zeigen. (Type 321 ist im neuesten Werkstoffblatt auch aufgenommen, mit Nr. 4898, allerdings nur für Temperaturen bis 800° C.) So beträgt z. B. bei 760° C die Bruchlast für 304 (18/8) 4,2 kg/mm² und für 316 (18/10/2) 7,7 kg/mm². Die beiden deutschen Standard-Typen 4828 und 4841 sind jede in zwei Ausführungen in der AISI-Liste enthalten: 4828 als 302 B mit etwas höherem Silizium- aber niedrigerem Cr- und Ni-Gehalt bis 980° C, und als 309 mit niedrigerem Si- aber höherem Cr- und Ni-Gehalt bis 1100° C. Dasselbe gilt für 4841, der als 310, im Si tiefer liegt, nur bis 1050° C ausreicht, und 314, der im Si noch etwas höher ist und bis 1200° C zugeteilt wird. Die deutsche Type 4772 kommt zwar in der amerikanischen Liste in ähnlicher Analyse vor (446), enthält jedoch weniger Cr und weniger Si und wird daher in Amerika nur bis 1100° C, in Deutschland aber bis 1150° C zugeteilt. Dieser Stahl dient hauptsächlich für Pyrometer-schutzrohre.

Die ACI-Liste (Gußlegierungen) sieht höhere Si-Gehalte vor, gibt aber trotzdem gegenüber der deutschen Liste Nr. 471 wesentlich niedrigere Höchsttemperaturen an. Zum Beispiel Stahlguß (Stoff-Nr. 4740) 1,3—1,8 % Si, und 16—18 % Cr bis 950° C, und Stahlguß HB (ACI-Liste) mit max. 2 % Si und 18—22 % Cr, nur bis 815° C. Zu den austenitischen Gußlegierungen ist zu sagen, daß das WB 471 nur drei Legierungen mit 21—27 % Cr und 8—20 % Ni aufzählt, während die ACI-Liste sechs mit 18—32 % Cr und 8—22 % Ni vorsieht. Dabei ist zu beachten, daß die Legierung HH noch in einer ganzen Anzahl von Abwandlungen unter Zusatz von Mo, Zr, Nb usw., zur Erhöhung der Dauerstandfestigkeit, erzeugt wird. Während die Liste Nr. 471 nur eine Legierung mit besonders hohem Ni-Gehalt (35—38 %) vorsieht, ist in der ACI-Liste eine ganze Gruppe von vier Legierungen enthalten, deren Ni-Gehalte bis 68 % reichen. Diese Gußlegierungen werden für die Ausrüstung von Wärmebehandlungs-

Die an sich schon recht gute Dauerstandfestigkeit der austenitischen Cr-Ni-Stähle läßt sich durch die Sonderkarbide der Elemente Mo, W, V, Ti, Nb und Ta verbessern. Man gelangt so zu den hochdauerstandfesten Spezialstählen, wie sie insbesondere für den Gasturbinenbau angewendet werden. Wie sich solche Sonderkarbide auf die Zeitstandfestigkeit aus-

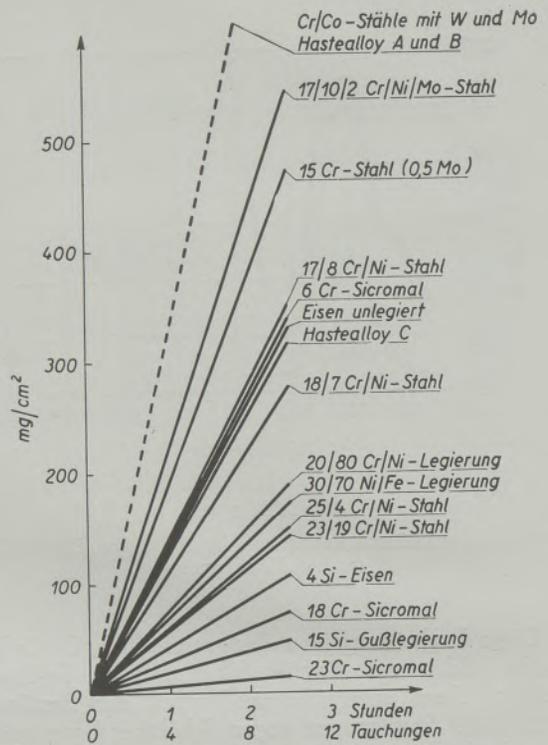


Abb. 8

Zunderverhalten verschiedener Werkstoffe bei V₂O₅-Einwirkung (nach Fitzer und Schwab)

wirken, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor, in der zwei austenitische, hitzebeständige Stähle einem Spezialstahl für Gasturbinen gegenübergestellt sind.

| | | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------|------|---|---------|
| 25 Cr, 20 Ni | Zeitstandfestigkeit | kg/mm ² /1000h | 700° | 8 | 1200° C |
| 18 Cr, 10 Ni | | | | | |
| 13 Cr, 13 Ni | | | | | |
| 2 Mo, 2,5 W | | | | | |

| | | | | | |
|--|--|--|--|--|------------------------------|
| | | | | | Zunderbeständigkeit bis etwa |
| | | | | | 700° |
| | | | | | 1050° C |
| | | | | | 850° C |

betrieben verwendet und sollen mehr als 50 % der gesamten Produktion an hitzebeständigen Guß-Legierungen der USA ausmachen. Sie werden deshalb so bevorzugt, weil sie gegen „Thermal Shock“ vollkommen unempfindlich sind. Es ist bemerkenswert, daß die Legierungen HL und HX bis etwa 980° C als besonders widerstandsfähig gegen hoch S-hältige Gase angegeben werden, was besonders für HL unseren europäischen Erkenntnissen vollkommen widerspricht.

Die Zunderbeständigkeit der Stähle wird im allgemeinen durch Mo und W ungünstig beeinflusst, da diese Elemente einen sogenannten „offenen“ Zunder bilden im Gegensatz zu z. B. Chrom, das einen „geschlossenen“ Zunder entstehen läßt. Der Unterschied dieser beiden Zunderarten ist ohne weitere Erklärung aus den Abb. 6 und 7 ersichtlich. Bei der geschlossenen Form, kann der Zunder nur an der Grenzfläche Zunder/Gas entsprechend dem Parabelgesetz aufwachsen, wogegen bei der offenen Form die Reak-

tion, infolge der seitlichen Einwanderung des Gases, an der Grenzfläche Metall/Zunder stattfindet. Zu dieser Eigenschaft der genannten Elemente kommt noch, daß die erwähnten Turbinenstähle einen verhältnismäßig geringen Cr-Gehalt aufweisen. Es sind also Temperaturen bis etwa 1200° C, wie sie durch einen Stahl der Type 25/20 CrNi (4841) oder 24/1.5 CrAl (4762) ohne weiteres zu erreichen sind, hier nicht mehr möglich.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß bei rohölbeheizten Gasturbinen mitunter ein heftiger Angriff durch die Aschen auftritt. Analysen haben ergeben, daß solche angreifende Aschen bis zu 80% V_2O_5 , je nach Herkunft des Rohöles,

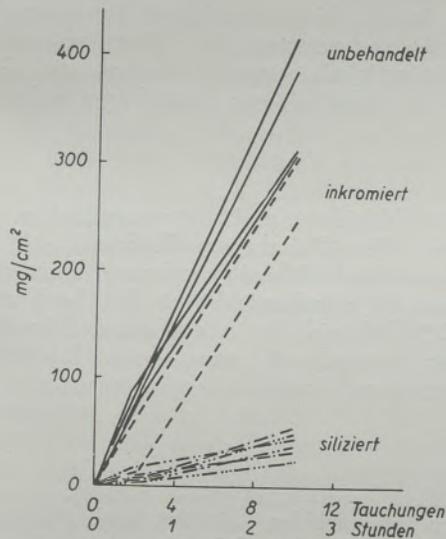


Abb. 9

Gewichtsabnahme durch V_2O_5 -Angriff an unbehandeltem, inkromiertem und siliziertem 18/8-Cr-Ni-Stahl (nach Fitzer und Schwab)

enthalten können. Nach Untersuchungen von E. Fitzer und J. Schwab (3), wirkt sich auch hier ein W- oder Mo-Gehalt äußerst nachteilig aus (Abb. 8). Die beiden Autoren erreichen bei hitzebeständigen Cr-Ni-Stählen üblicher Zusammensetzung durch Anreicherung der Oberfläche mit Silizium eine wesentliche Verstärkung des Korrosions-Widerstandes (Abb. 9). Leider wurden keine ausgesprochenen Turbinenstähle, Stähle also mit W und sonstigen Legierungsbestandteilen, in gleicher Weise behandelt und untersucht. Es wäre vielleicht, in Parallele zu den Untersuchungen von R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Gallistl (4), die die Zunderbeständigkeit von gesinterten Wolfram- und Molybdän-Siliziden untersuchten, zu erwarten, daß auch bei diesen Stählen unter Umständen durch Silizierung eine Verbesserung sowohl gegen die V_2O_5 -hältigen Aschen als auch gegen allgemeine Verzunderung zu erreichen wäre. Es ist dabei allerdings sehr fraglich, ob es zu einer Wolfram- bzw. Molybdänsilizidbildung kommt, und wenn, ob die Oxydationsprodukte dieser Silizide sich so in den Zunder einbauen, daß die sonst so nachteiligen Folgen eines W- und Mo-Gehaltes aufgehoben werden.

Eine Voraussage auf Grund der zunderungstheoretischen Untersuchungen verschiedener Autoren, wie Wagner (5), Schottky (6), Hauffe (7, 8) und andere, läßt sich bei so vielfach legiertem Mate-

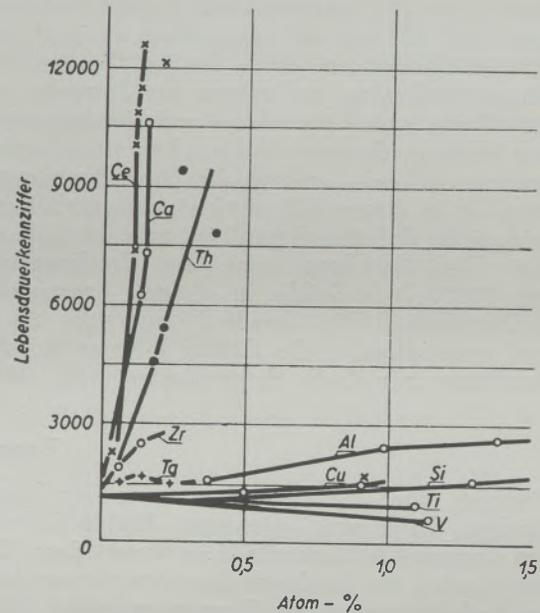


Abb. 10

Verzunderung von 80/20-Ni-Cr mit kleinen Beimengungen (nach Hessenbruch)

rial nicht machen, zumal die Zusammensetzung der Zunderschichten nicht einheitlich ist, sondern wie oben gezeigt, sehr wesentlich von der Temperatur abhängt.

Schließlich sei noch auf den Einfluß von Spurenelementen hingewiesen. Über die ersten Beobachtungen der Tatsache, daß ganz geringe Mengen von „legierungsfremden“ Elementen die Zunderbeständigkeit wesentlich beeinflussen können, berichten Smithells und Mitarbeiter (9). Hessenbruch (10) konnte bei der Lebensdauerprüfung von Heizleitern feststellen, daß eine 80/20 Ni-Cr-Legierung bei An-

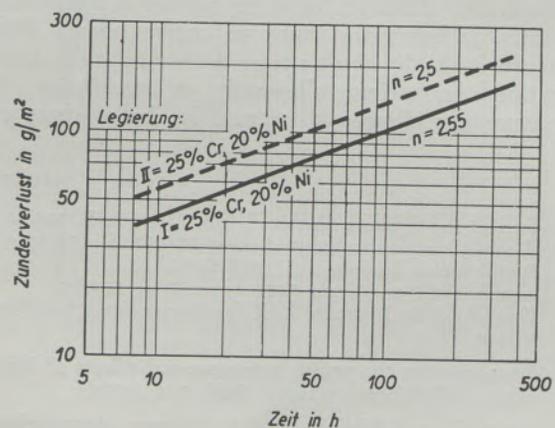


Abb. 11

Verzunderung von 25/20-Cr-Ni-Stahl mit und ohne Ca-Zusatz

wesenheit verschiedener Spurenelemente verschiedenes Verhalten zeigt. Abb. 10 läßt erkennen, daß Cu und Si praktisch ohne Einfluß sind, Ti und V eine Verschlechterung bringen, während Th, Ca und Ce eine wesentliche Verbesserung auch schon in geringsten Mengen bewirken. Nach Krainer und Mitarbeiter (11) läßt sich die Lebensdauer eines 35/20-Ni-Cr-Heizleiterdrahtes durch bloßes Tauchen in Thoriumnitrat-Lösung auf nahezu das Doppelte erhöhen. Wenn auch Lebensdauer und Zunderbeständigkeit nicht in direkter Abhängigkeit voneinander stehen, so ist es aber doch die Zunderzusammensetzung, die in diesem Falle die Lebensdauererhöhung mit sich zieht. Daß dies der Fall ist, geht aus Abb. 11 hervor. Die Abbildung zeigt den Zunderverlust zweier 25/20-Cr-Ni-Stähle in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Gerade II entspricht einem normal erschmolzenen, die Gerade I einem bei der Erschmelzung mit Ca-Si desoxydierten Stahl. Man

sieht deutlich eine Verbesserung, obwohl nicht einmal spektralanalytisch Ca im Stahl nachweisbar war. Interessant ist jedoch, daß die Neigung der Geraden I einem Exponenten $n = 2.55$ entspricht, während für die Gerade II, $n = 2.50$ ist (nach der Gleichung von Wagner: $(W)^n = K \cdot t + C$). Dies deutet darauf hin, daß bei Gegenwart von Spuren Ca der ganze Vorgang, Diffusion im Metall und in der Zunderschicht, etwas von dem im Ca-freien Stahl abweicht.

Einer Weiterentwicklung der hitzebeständigen Stähle und Legierungen im Sinne einer Hinaufsetzung der Zunderbeständigkeit, sind letzten Endes durch ihre Schmelzpunkte Grenzen gesetzt, ebenso natürlich durch das Abfallen ihrer Warmfestigkeit je mehr wir uns dem Schmelzpunkt nähern. Es kann also nur in den bisher erreichten Temperaturbereichen nach Verbesserung der Warmfestigkeit und Dauerstandfestigkeit gestrebt werden, ein Gebiet, das zur Zeit in lebhaftester Entwicklung steht.

Zusammenfassung

Überblick über die Zusammensetzung der hitzebeständigen Stähle und Legierungen. Einfluß der einzelnen Legierungsbestandteile. Die verschiedene Zusammensetzung der Zunderschichten bewirkt verschiedenes Verhalten gegenüber Temperaturwechsel. Vergleich der deutschen und amerikanischen Stähle. Der Aufbau warmfester Legierungen beruht auf Verwendung solcher Elemente, die infolge Bildung von

Karbid, Nitriden und intermetallischen Verbindungen die Gleitebenen blockieren. W und Mo wirken durch Bildung „offener“ Zunders ungünstig auf die Hitzebeständigkeit. Bei der Korrosion durch V_2O_5 läßt sich der Angriff durch Oberflächen-silizierung weitgehend vermindern. Einfluß von Spurenelementen. Ausblick.

Summary

Review of the composition of heat-resisting steels and alloys. Influence of the individual constituents of the alloys. Variation in the composition of the scale layers affects the behavior under temperature changes. Comparison between German and American steels. The composition of heat-resisting alloys is based upon the use of elements that owing to the

formation of carbides, nitrides and intermetallic compounds block the gliding planes. W and Mo affect the heat-resisting properties adversely owing to the formation of loose scale. In the case of corrosion by V_2O_5 the intensity of the attack may be lessened to a large extent by surface silification. Influence of trace elements. Outlook.

Résumé

Aperçu sur la composition des aciers et alliages résistants à la chaleur; L'Influence des différents constituants d'alliage. La composition différente des couches de battitures cause un comportement différent vis-à-vis de la variation de température. Comparaison des aciers allemands et américains. La structure des alliages résistant à la chaleur base sur

l'utilisation des éléments bloquant les surfaces glissantes par la formation des carbides, des nitrides et des combinaisons inter-métalliques. A la corrosion par V_2O_5 l'attaque est sensiblement réduite par la silification des surfaces. L'action des éléments présents en traces. Perspectives.

Literaturverzeichnis

1. Bandel und Tofaute, Archiv f. Ehw. 1941/2, S. 307/20.
2. Riedrich und Loib, Archiv f. Ehw. 1941/2, S. 175/82.
3. Scheil, Metal Progress 52 (1947 S. 91/102.
4. Zapffe, Stahl und Eisen 1951 (Heft 3) S. 109/19.
5. Cina, B., J. D. Lavender J. of the Iron & Steel Inst. 1935, 97/107.
6. Symposium on the nature, occurrence and effects of Sigma-phase, ASTM Special Techn. Publ. 110 (1950).
7. Fitzer, E., u. J. Schwab, Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 98 (1953) 1/7.
8. Kiefer, R., F. Benesovsky u. E. Gallistl, Ztschft. f. Metallkunde 43 (1952) 284/291.
9. Wagner, C., „Chem. Reaktionen der Metalle“, Handb. d. Metallphysik, Leipzig 1939.
10. Schottky, W., Ztschft. f. Elektrochemie, 45 (1939) 33.
11. Hauffe, K., Werkst. und Korrosion, 2 (1951) 131/139; 221/231; 243/249.
12. Hauffe, K., Wissensch. Ztschft. Universität Greifswald, I (1951/52) 1/9.
13. Smithells, C. J., S. V. Williams u. E. I. Grimwood, I. Inst. Met 46 (1931) 443/455.
14. Hessenbruch, W., „Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen“.
15. Krainer, H., L. Wetternik u. C. Carius, Arch. Eisenh. 22 (1951) 103/110.

Die Ermittlung der Wärmeverluste zusammengesetzter Wände

Von K. Leitner, Radenthein

(Ermittlung des Wärmedurchganges nach W. Heiligenstaedt; Diagramme zum Ersatz von Rechenoperationen; Beispiel; Zusammenfassung.)

(W. Heiligenstaedt's method of calculating the rate of heat flow. The use of diagrams instead of calculations. Example.)

(Détermination du passage de la chaleur suivant W. Heiligenstaedt; diagrammes remplaçant les opérations de calcul; exemples, résumé.)

Die rechnerische Ermittlung der Wandverluste von Industrieöfen führt nur in seltenen Fällen zu Werten, die mit der Praxis ganz genau übereinstimmen, weil man mit physikalischen Eigenschaftswerten für die Baustoffe der Wände und mit anderen angenommenen Größen rechnet, die vielfach nicht ganz genau bekannt sind bzw. nicht exakt bestimmt werden können. Es schwanken z. B. die Wärmeleitahlen für jeden feuerfesten Baustoff in gewissen Grenzen infolge von Unterschieden in Porosität, Körnung, Preßdruck, Brenntemperatur, Analyse usw., und es ist natürlich kaum möglich, mit den für die Berechnung herangezogenen Werten die tatsächlichen Verhältnisse genau zu treffen. Es wird also mit einer derartigen Berechnung nur angestrebt, der Wirklichkeit möglichst nahe zu kommen, um die Wahl der Baumaterialien und deren Stärke so durchführen zu können, daß ein wirtschaftlicher Effekt in bezug auf Brennstoffverbrauch sowie Haltbarkeit der Ofenbaustoffe erzielt wird.

In der folgenden Abhandlung wird versucht, dem Praktiker, der häufig mit solchen Ermittlungen beschäftigt ist, durch Diagramme den Arbeitsvorgang zu erleichtern und zugleich Zeit zu ersparen.

W. Heiligenstaedt* gibt als Grundlage der Berechnung des Wandverlustes die Wärmeleitformel

$$q = \frac{\lambda}{s} (\delta_i - \delta_a) \text{ kcal/m}^2, \text{ h} \quad [1]$$

an, wobei

λ = Wärmeleitahl in kcal/m, h, °C;

s = Wandstärke in m;

δ_i = Oberflächentemperatur der Wand innen, °C;

δ_a = Oberflächentemperatur der Wand außen, °C
bedeuten.

Da die Oberflächentemperatur der Außenfläche der Wand nicht bekannt ist, sondern nur die Temperatur der Umgebung, muß als weitere Beziehung die Wärmeübergangsgleichung

$$q = \alpha (\delta_a - \delta_L) \text{ kcal/m}^2, \text{ h} \quad [2]$$

herangezogen werden.

Hierbei ist

α = Wärmeübergangszahl zwischen Außenwand und Umgebung,

$$\alpha = 6,8 + 0,046 \cdot \delta_L$$

δ_L = Temperatur der umgebenden Luft.

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich

$$q = \frac{\delta_i - \delta_L}{\frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda}} \text{ kcal/m}^2, \text{ h} \quad [3]$$

und man kann zur Vereinfachung

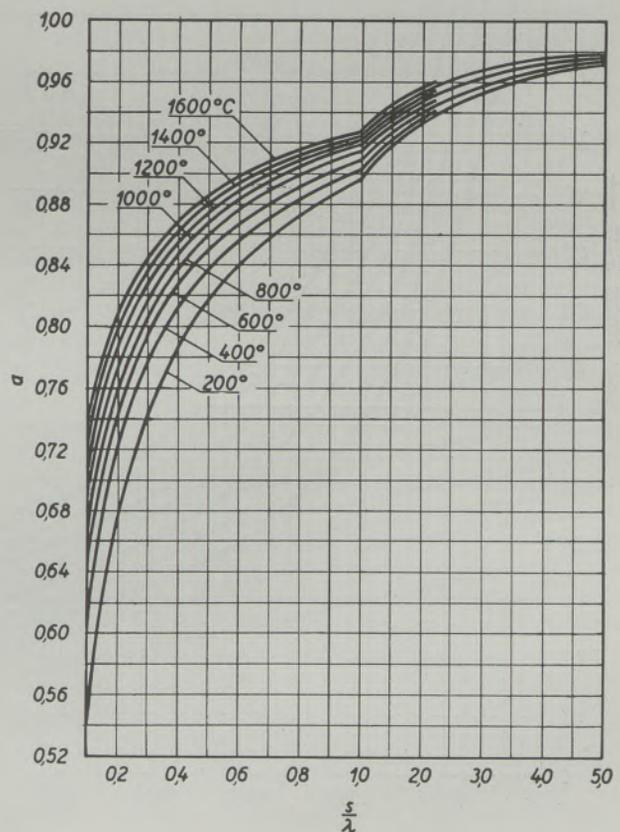


Abb. 1

Wert α in Abhängigkeit von $\frac{s}{\lambda}$ für verschiedene Innentemperaturen (nach W. Heiligenstaedt)

* W. Heiligenstaedt, Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, Stahleisen-Verlag, 2. Auflage, S. 135-138.

$$q = a \cdot \frac{\delta_i - \delta_L}{\frac{s}{\lambda}} \text{ kcal/m}^2\text{h} \quad [4]$$

setzen, wobei

$$a = \frac{1}{1 + \frac{\lambda}{\alpha \cdot s}} \quad [5]$$

wird.

Ist eine Wand aus mehreren Schichten verschiedener Stärke und Leitfähigkeit zusammengesetzt, so ist

$$\frac{s}{\lambda} \text{ durch } \Sigma \frac{s}{\lambda} \text{ zu ersetzen,}$$

$$\Sigma \frac{s}{\lambda} = \frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{s_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{s_n}{\lambda_n}$$

Wegen der Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl α von der Außentemperatur mußte letztere zunächst angenommen und nach Bestimmung von δ_a mit Gleichung

$$\delta_a = \delta_i - q \cdot \frac{s}{\lambda} \text{ } ^\circ\text{C} \quad [6]$$

entsprechend berichtigt werden. Um diese Doppelrechnung zu ersparen, gibt Heiligenstaedt in einem Schaubild den Wert a in Abhängigkeit von $\frac{s}{\lambda}$ für die verschiedenen Innentemperaturen an (Abb. 1).

In diesem Schaubild zur Bestimmung des Wertes a wurde zur Ermittlung von α die Temperatur der Umgebung bereits festgelegt und wenn man diesen Wert beibehält bzw. mit 20°C als fix betrachtet, kann man in einem weiteren Schaubild mit Kenntnis des

sogenannten Wärmewiderstandes $\frac{s}{\lambda}$ oder $\Sigma \frac{s}{\lambda}$ und der Innentemperatur der Wand sofort den Wandverlust q ablesen (Abb. 2). Es wird hiedurch das Ausrechnen der Formel [4] erspart.

Die Wärmeleitzahlen der meisten feuerfesten Baustoffe sind temperaturabhängig. Es müssen deshalb die mittleren Temperaturen der einzelnen Schichten angenommen und danach die Wärmeleitzahlen ein-

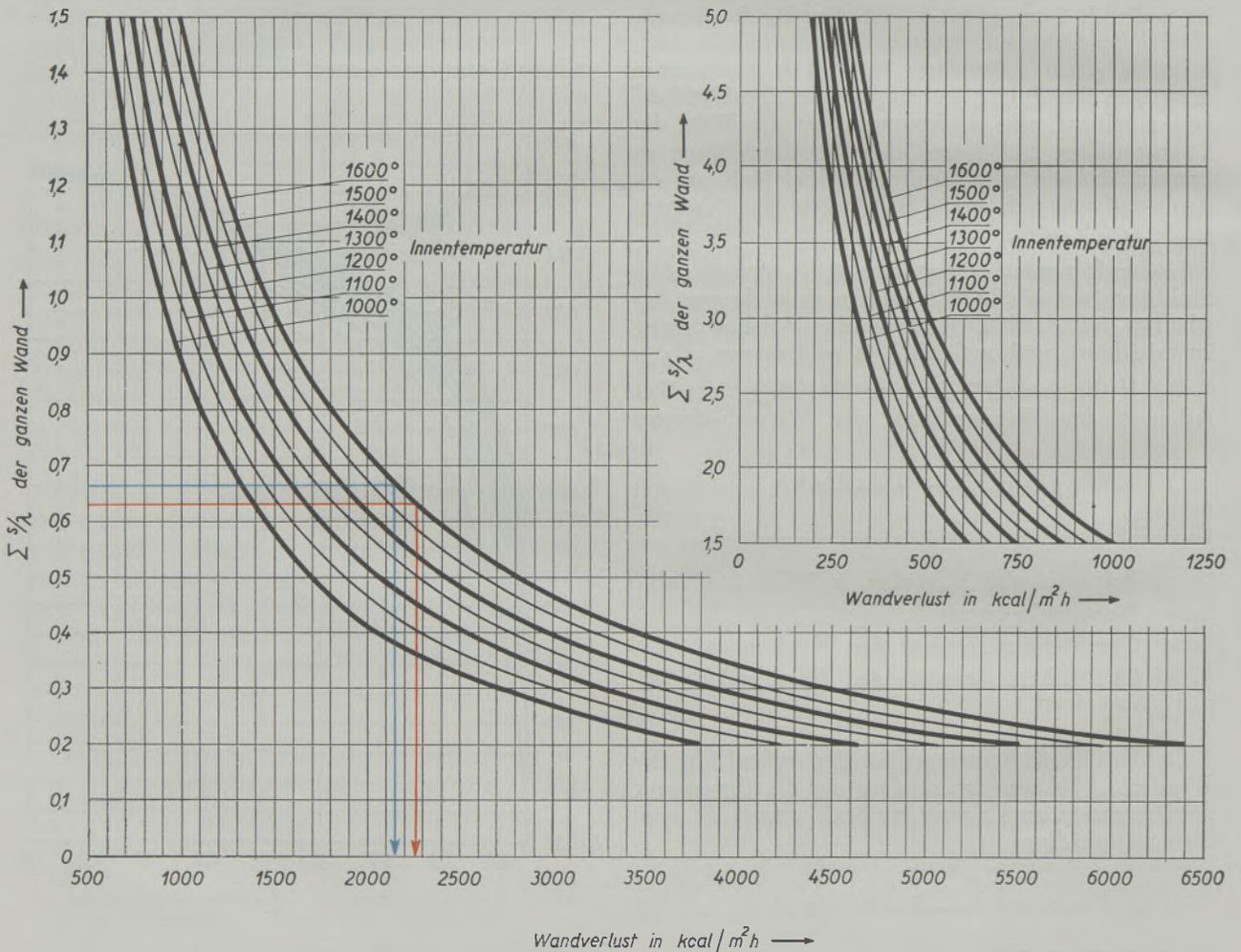


Abb. 2

Wandverlust q in Abhängigkeit von $\frac{s}{\lambda}$ für verschiedene Innentemperaturen

gesetzt werden. Es wird allerdings nicht berücksichtigt, daß der Temperaturverlauf in einer Schicht nicht linear ist, weil auch hier die Wärmeleitfähigkeit infolge ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht als konstant angenommen werden dürfte. Diese Unterschiede können aber als unbedeutend vernachlässigt werden.

Nach Ermittlung des Wandverlustes erfolgt eine Überprüfung dieser mittleren Schichttemperaturen durch Berechnung der Zwischentemperaturen der einzelnen Schichten nach den Formeln:

$$\delta_1 = \delta_i - q \cdot \frac{s_1}{\lambda_1} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\delta_2 = \delta_1 - q \cdot \frac{s_2}{\lambda_2} \text{ usw.}$$

welche aus Formel [6] abgeleitet sind. Diese Rechnungen kann man ebenfalls durch ein Schaubild übergehen und den Temperaturabfall in einer Schicht in Abhängigkeit von $\frac{s}{\lambda}$ dieser Schicht für den entsprechenden Wandverlust ablesen (Abb. 3).

Nach Feststellung der Zwischentemperaturen mit dieser Hilfstafel sind die mittleren Steintemperaturen zu bestimmen und mit den ursprünglichen Annahmen

zu vergleichen. Überschreiten die Unterschiede gewisse Grenzen, ist der ganze Vorgang zu wiederholen, es kann jedoch auch notwendig werden, eine zweite Wiederholung vorzunehmen.

Auch der Vorgang der Bestimmung des Wertes $\frac{s}{\lambda}$ für die einzelnen Schichten und Materialien läßt sich durch ein Diagramm erleichtern bzw. beschleunigen, wie aus Abb. 4 hervorgeht.

Im unteren Teil dieses Schaubildes ist die Wärmeleitfähigkeit einiger Baustoffe, ausgedrückt durch die Wärmeleitfähigkeit λ bei verschiedenen Temperaturen, festgehalten und im oberen Teil durch Übergang auf die Kurvenscharen für die Schichtstärken s die direkte Ablesung des Wertes $\frac{s}{\lambda}$ möglich.

Es empfiehlt sich, die Schaubilder 2, 3 und 4 möglichst groß darzustellen und zur Erzielung einer größeren Ablesegenauigkeit Kurven mit Zwischenwerten der in den Bildern gezeichneten, zu interpolieren. Ebenso können durch entsprechende Wahl der Ordinaten-Teilung Bereiche, die besonders oft vorkommen und deren genauere Ablesung wünschenswert ist, vergrößert werden.

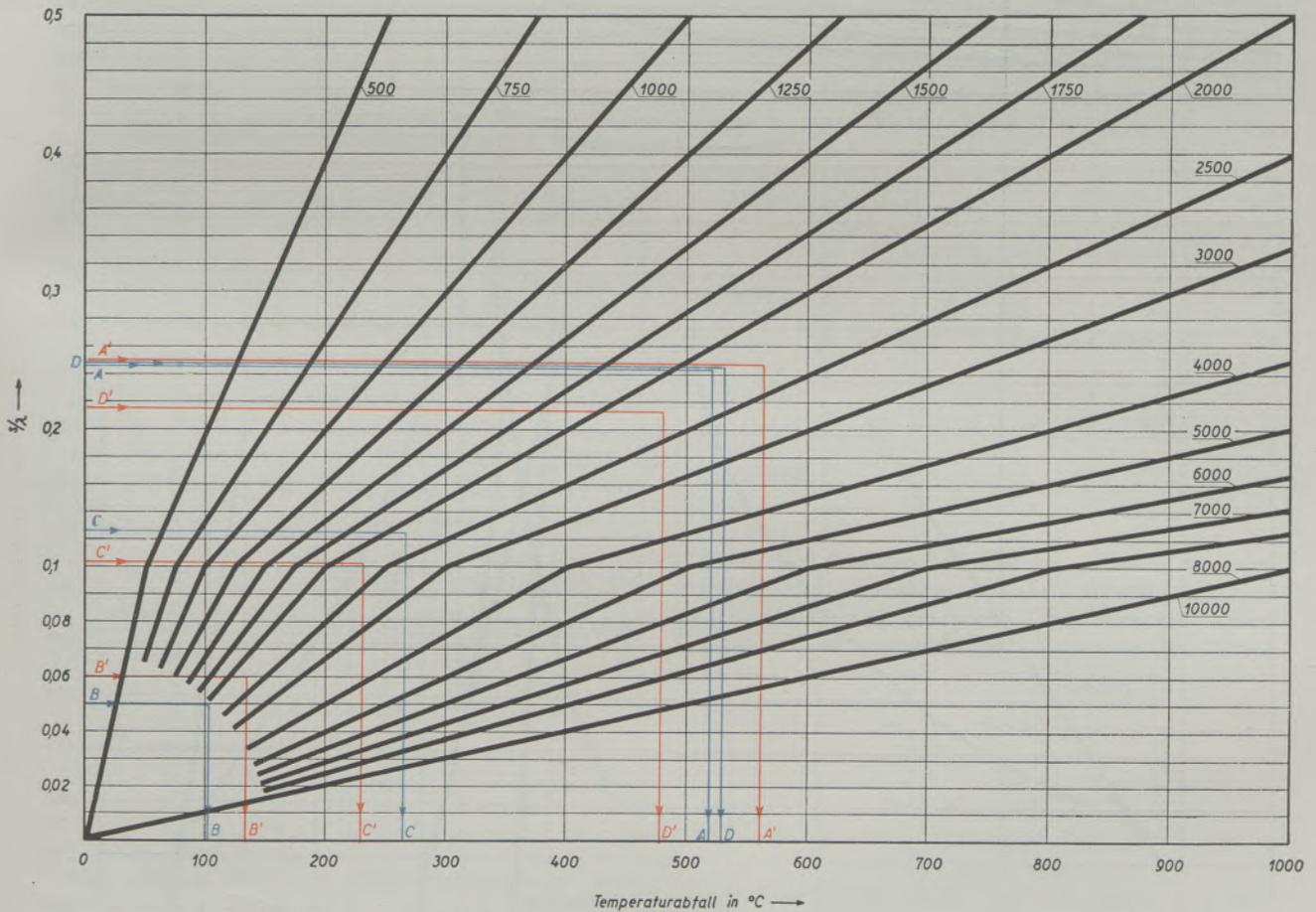


Abb. 3

Temperaturabfall in einer Schicht in Abhängigkeit von $\frac{s}{\lambda}$ für verschiedene Wandverluste

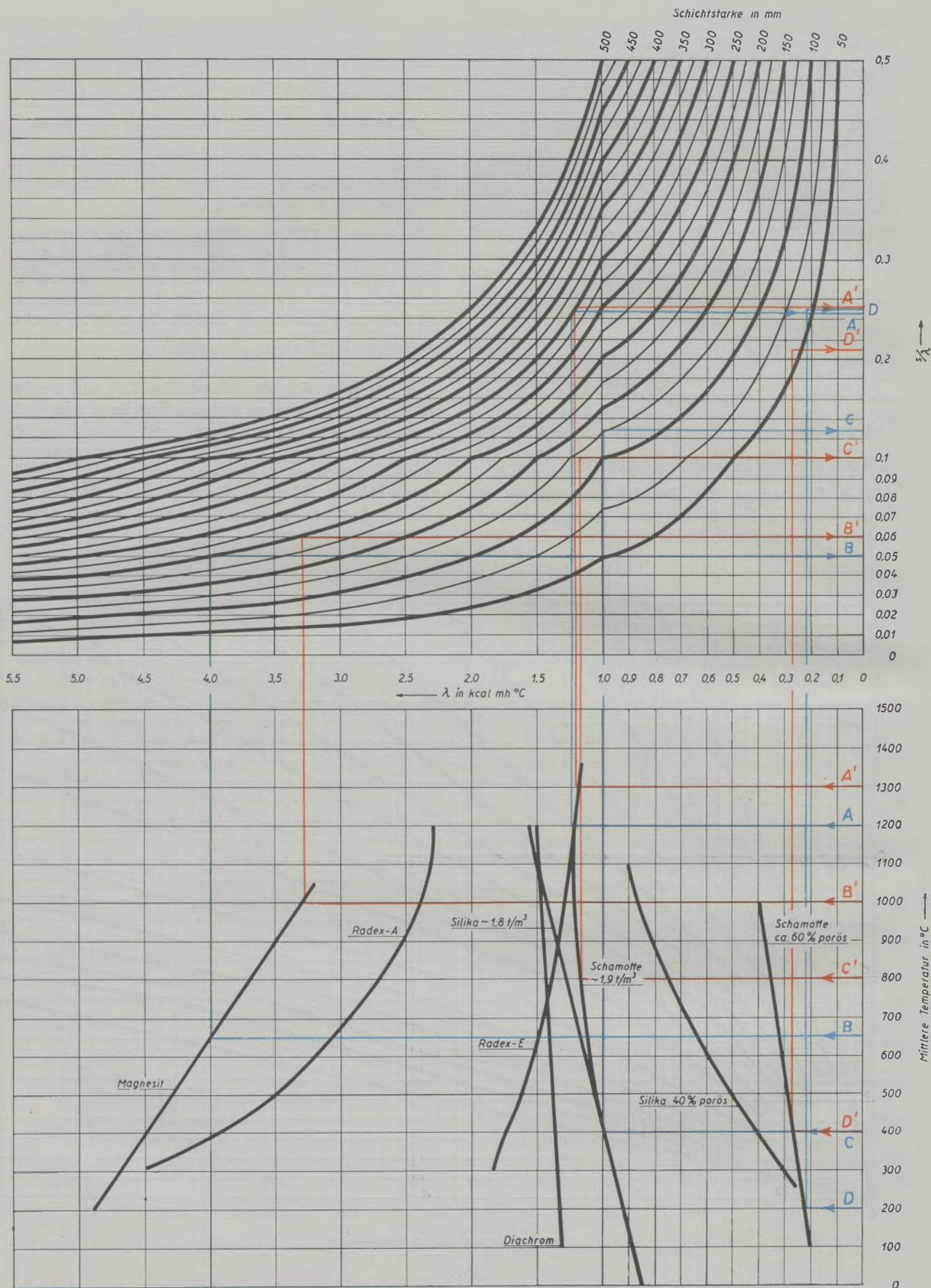


Abb. 4

Wärmewiderstand $\frac{s}{\lambda}$ in Abhängigkeit von der Schichtstärke s für verschiedene Baustoffe bei der jeweiligen mittleren Schichttemperatur

Wie in einem Beispiel gezeigt wird, verbleibt als einzige Rechenoperation die Addition der $\frac{s}{\lambda}$ -Werte bei aus mehreren Schichten zusammengesetzten Wänden und Bildung der Mittelwerte der Zwischentemperaturen bei der Kontrolle der angenommenen mittleren Schichttemperaturen.

Beispiel:

Von einer aus vier Schichten zusammengesetzten Wand sollen der Wandverlust, die Außentemperatur sowie die Zwischentemperaturen, welche an den Berührungstellen der einzelnen Materialien auftreten, bestimmt werden (Abb. 5).

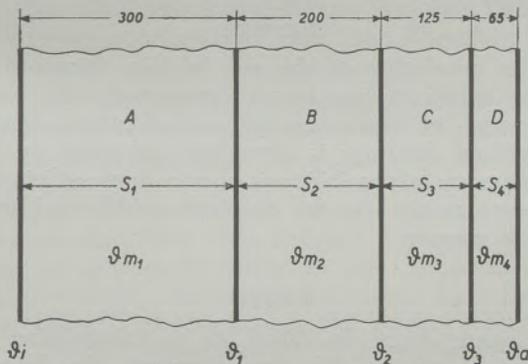


Abb. 5

Prinzipielle Darstellung der zusammengesetzten Wand

Die Baustoffe und Stärken der einzelnen Schichten sind:

- A) Chrommagnesit 300 mm
- B) Magnesit 200 mm
- C) Schamotte 125 mm
- D) Isolierstein (por. Schamotte) . . . 65 mm

Die Innentemperatur des Mauerwerkes (δ_i) soll 1600°C betragen, als Temperatur der die Außenfläche umgebenden Luft werden 20°C angenommen.

Zur Feststellung der $\frac{s}{\lambda}$ -Werte müssen zuerst die zu erwartenden mittleren Schichttemperaturen geschätzt werden.

$$\begin{aligned} \delta_{m_1} &= 1200^\circ\text{C} \\ \delta_{m_2} &= 650^\circ\text{C} \\ \delta_{m_3} &= 400^\circ\text{C} \\ \delta_{m_4} &= 200^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Von diesen mittleren Schichttemperaturen ausgehend, werden in Abb. 4 die dazugehörigen $\frac{s}{\lambda}$ Werte bestimmt und addiert.

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{s}{\lambda} &= \frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{s_2}{\lambda_2} + \frac{s_3}{\lambda_3} + \frac{s_4}{\lambda_4} \\ \Sigma \frac{s}{\lambda} &= 0,245 + 0,05 + 0,126 + 0,25 \\ \Sigma \frac{s}{\lambda} &= 0,671 \end{aligned}$$

Die entsprechenden Linien sind für die Baustoffe A—D in blauer Farbe eingetragen.

Aus Abb. 2 kann nun sofort mit Hilfe der $\Sigma \frac{s}{\lambda}$ der Wandverlust abgelesen werden und beträgt für diesen Fall (nach der blauen Linie)

$$q = 2150 \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

Dies ist allerdings nur der vorläufige Wert, weil die mittleren Schichttemperaturen ja nur Annahmen waren und erst überprüft werden müssen. Dazu benötigt man den Temperaturabfall in den einzelnen Schichten, der nach Abb. 3 bestimmt werden kann. Es empfiehlt sich, die Diagramme von Abb. 3 und

Abb. 4 so aneinander zu setzen, daß die Achsen $\frac{s}{\lambda}$ beider Schaubilder zusammenfallen, denn es kann so in einem Zug von der mittleren Schichttemperatur über die Wärmeleitfähigkeit, den Wert $\frac{s}{\lambda}$ und den Wandverlust der Temperaturabfall in dieser Schicht abgelesen werden. Für das Beispiel ergeben sich (ebenfalls nach den blauen Linien):

$$\begin{aligned} \delta_i - \delta_1 &= 525^\circ\text{C} \\ \delta_1 &= 1075^\circ\text{C}; \delta_{m_1} = 1338^\circ\text{C} \\ \delta_1 - \delta_2 &= 110^\circ\text{C} \\ \delta_2 &= 965^\circ\text{C}; \delta_{m_2} = 1020^\circ\text{C} \\ \delta_2 - \delta_3 &= 270^\circ\text{C} \\ \delta_3 &= 695^\circ\text{C}; \delta_{m_3} = 830^\circ\text{C} \\ \delta_3 - \delta_a &= 535^\circ\text{C} \\ \delta_a &= 160^\circ\text{C}; \delta_{m_4} = 428^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Diese Temperaturen δ_{m_1} bis δ_{m_4} weichen von der ursprünglichen Annahme zum Teil erheblich ab und es ist erforderlich, die ganze Operation mit neuen δ_m -Werten zu wiederholen. Dazu werden angenommen:

$$\begin{aligned} \delta_{m_1}' &= 1300^\circ\text{C} \\ \delta_{m_2}' &= 1000^\circ\text{C} \\ \delta_{m_3}' &= 800^\circ\text{C} \\ \delta_{m_4}' &= 400^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Auf eine Wiederholung des Vorganges soll hier verzichtet und nur das Ergebnis gebracht werden. In den Diagrammen ist diese Wiederholung durch rote Linien dargestellt.

$$\Sigma \frac{s}{\lambda} = 0,629$$

$$q' = 2270 \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

Die Zwischentemperaturen erhält man mit:

$$\delta_1' = 1035^\circ \text{C}$$

$$\delta_2' = 900^\circ \text{C}$$

$$\delta_3' = 670^\circ \text{C}$$

$$\delta_4' = 185^\circ \text{C}$$

und die mittleren Schichttemperaturen betragen:

$$\delta_{m_1}'' = 1370^\circ \text{C}$$

$$\delta_{m_2}'' = 967^\circ \text{C}$$

$$\delta_{m_3}'' = 785^\circ \text{C}$$

$$\delta_{m_4}'' = 427^\circ \text{C}$$

Die Übereinstimmung mit den Annahmen

$$\delta_{m_1}' \text{ bis } \delta_{m_4}'$$

ist hinreichend, es können demnach die gesuchten Werte für den Wandverlust und die Außentemperatur

$$\underline{q' = 2270 \text{ kcal/m}^2\text{h}}$$

$$\underline{\delta_a' = 185^\circ \text{C}}$$

als Endergebnis bezeichnet werden.

Bei der Beurteilung der mit dieser Methode erzielbaren Genauigkeit muß dem eingangs erwähnten noch hinzugefügt werden, daß das feuerfeste Mate-

rial im Betrieb seine Eigenschaften durch Infiltration von Bestandteilen der Ofenatmosphäre, Bad, Schlacke usw. sowie durch andere Einflüsse, wie z. B. hohe Temperatur und Druck, mehr oder weniger verändert und diese Änderungen den Wärmeverlust und Temperaturverlauf oft stärker beeinflussen als kleine Fehler beim Ablesen aus den Schaubildern.

Zusammenfassung

Die Berechnung des Wandverlustes und anderer in diesem Zusammenhang interessierender Werte für zusammengesetzte Wände aus Schichten verschiedener Wärmeleitfähigkeit und Stärke wird beschrieben und durch Verwendung von Schaubildern eine Möglichkeit gezeigt, mit hinreichender Genauigkeit solche Ermittlungen einfach und rasch durchzuführen.

Summary

The calculation of the rate of heat flow and of other values of interest in connection with walls composed of layers of different thermal conductivity and thickness is described, and with the aid of diagrams a possibility is shown how sufficiently accurate results can be obtained quickly and in a simple manner.

Résumé

L'auteur décrit le calcul de la transmission de chaleur à travers des murs composés des briques d'une conductibilité thermique et d'épaisseur différentes et d'autres valeurs intéressantes. Il montre la possibilité d'effectuer ces opérations de calcul rapidement et assez exactement en utilisant des diagrammes.

AUS DER LITERATUR

Herstellung von Thomasstahl mit niedrigem Stickstoff- und Phosphorgehalt

Unter diesem Titel veröffentlichte P. Coheur, Direktor des Centre Nationale de Recherches Metallurgiques in „Revue Universelle des Mines“ Nr. 4/52 einen weiteren Artikel über die auf seine Initiative von der belgisch-luxembourgeoischen Stahlwerksgruppe in dieser Richtung durchgeführten Versuche, Thomasstähle mit niedrigem Stickstoff- und Phosphorgehalt zu erblasen.

Neben der eingangs erwähnten belgisch-luxembourgeoischen Gruppe wurden ähnliche Versuche auch in Frankreich, Schweden und in fast allen maßgebenden Hüttenwerken Deutschlands und des Saargebietes durchgeführt. Über diese Versuche, welche besonders seit dem Jahre 1946 anfangen technische Bedeutung zu gewinnen, wurde in den entsprechenden Fachzeitschriften ausführlich berichtet. Eine besonders schöne Zusammenfassung des Standes Ende 1950 wird von W. Bading auf der Hauptversammlung des Vereines Deutscher Eisenhüttenleute im November 1950 gegeben und in „Stahl und Eisen“ 71 (1951), S. 373, veröffentlicht. Da in dem erwähnten Artikel die Arbeiten der belgisch-luxembourgeoischen Forscher um P. Coheur entsprechend gewürdigt wurden, soll in der vorliegenden Literaturbesprechung auf eine weitere — eben die eingangs erwähnte — Arbeit P. Coheur's eingegangen werden. Es wird darin als bekannt vorausgesetzt, daß man durch die Technik des Sauerstoffblasens, besonders in Verbindung mit Wasserdampf oder CO_2 -Zusatz in der Lage ist, im Thomaskonverter Stähle mit besonders niedrigem Stickstoffgehalt zu erblasen. Durch Verwendung überhitzter Sauerstoff- und Wasserdampfmischungen kann die Herabsetzung des Stickstoffgehaltes normaler Thomasstähle um 80—90 % erreicht werden. Mit einem extrem niedrigen Stickstoffgehalt von 0,002 % können die Stickstoffwerte selbst ausgezeichneter SM-Stähle um ein Vielfaches unterboten werden. Infolge der erhöhten Windkosten und des erhöhten Eisengehaltes der anfallenden Thomaschlacke liegt ein zu solchen Werten führendes Thomasverfahren, wenn überhaupt, dann doch jedenfalls hart an der Grenze der Wirtschaftlichkeit.

Sämtliche bisherigen Blasverfahren haben erwartungsgemäß die Kaltverformungseigenschaften, zumindest soweit sie die Werte der Werkstoffprüfung betreffen, wesentlich verbessert. Bezüglich des Einflusses dieser schädlichen Eisenbegleiter weicher Thomasstähle greift P. Coheur auf den von E. C. Stromeier bereits 1917 aufgestellten Zusammenhang $P + 5 N$ zwischen Stickstoff- und Phosphorgehalt im Stahl zurück, führt jedoch aus, daß auf Grund der durchgeführten Reihenuntersuchungen die Erhär-

tung durch Einwirkung von Kaltverformung oder auch die Dehnung von den Werten $P + 10 N$ bestimmt werde. Bei Bewertung der Stahlgüte nach den gefundenen Analysendaten würden sich somit noch schärfere Forderungen bezüglich der Erniedrigung des Stickstoffgehaltes ergeben.

Den verschiedenen Stahlqualitäten können folgende Analysenwerte zugrundegelegt werden:

| | N | P | S | $P+5N$ | $P+10N$ |
|--|-----|----|----|--------|---------|
| Normaler Thomasstahl | 100 | 50 | 31 | 100 | 150 |
| Thomasstahl mit O_2 + Erzzugabe erblasen | 60 | 40 | 32 | 70 | 100 |
| SM-Qualität | 50 | 10 | 26 | 35 | 60 |
| Thomasstahl mit O_2 + Wasserdampf erblasen | 20 | 35 | 33 | 50 | 60 |

Aus dieser Übersicht ist zu entnehmen, daß es vor allem wünschenswert erscheint, auch den Phosphorgehalt des Stahles noch etwas weiter zu senken, um mit dem SM-Stahl entscheidend konkurrieren zu können. P. Coheur setzt sich die Erblasung eines Stahles mit folgenden Eigenschaftswerten zum Ziele:

| | N | P | S | $P+5N$ | $P+10N$ |
|---------|----|----|----|--------|---------|
| Stahl X | 20 | 20 | 25 | 30 | 40 |

Es wurde versucht, diesen Stahl auf zwei Wegen zu erreichen:

1. Durch Blaseversuche mit gewöhnlichem Wind wurde ein wirtschaftliches Verfahren entwickelt, welches der Verminderung des Phosphorgehaltes in Thomasstählen dient. Das klassische Verfahren der doppelten Schlackenführung wurde insofern abgeändert, als man schlackenbildende Zuschläge verwendete, welche die Affinität der Schlacke gegenüber dem beim Verblasen entstehenden P_2O_5 erhöhen bzw. eine Reduktion von P aus bereits gebildeter Phosphatschlacke zurück in das Bad verhindern sollten. Man wählte dazu Natriumverbindungen, in erster Linie Soda.

Die ersten erzielten Erfolge in dieser Richtung erwiesen sich als ein Trugschluß, da die niedrigen P-Gehalte zusammenhängend mit einer längeren Blasezeit durch einen starken Mn-Abbrand und vor allem durch einen höheren Fe-Gehalt der Schlacke erkauft worden waren. Diese Ergebnisse sind an dem wiedergegebenen Diagramm schön zu verfolgen und lassen den Zusammenhang mit den von Eichholtz—Kootz und Geller—Wilms gefundenen Kurven erkennen.

Erst das Auftragen einer aus Soda allein bestehenden zweiten Schlacke (5 kg/t) hat in guter Reproduzierbarkeit bei einer nur um 20 sec längeren Blasezeit den gewünschten P-Wert von 23 ergeben. Die ebenfalls festgestellte zusätzliche Entschwefelung von 20 % hat die metallurgische Bedeutung dieses Verfahrens unterstrichen.

In diesem Zusammenhang verdient hervorgehoben zu werden, daß bereits H. Kosmider und P. E. Hardt 1950 („Stahl und Eisen“ 70 (1950), S. 303) sodahältige Schlacke als Entschwefelungsmittel in einem Konverter verwendet hatten, wobei die nach diesem Verfahren erhaltenen Phosphorwerte nach Angabe der Verfasser noch etwas niedriger lagen. Die Fe-Verschlackung wurde als gering bezeichnet.

2. Die Methode der Führung einer nur aus Soda bestehenden zweiten Schlacke wurde nun mit Blaseversuchen mit überhitztem Wasserdampf und Sauerstoff gekoppelt und sollte die erstrebten günstigen Phosphor- und Stickstoffwerte liefern. Um eine Kondensation und damit zusammenhängend eine Schädigung des Konverterbodens zu verhindern, muß auch der Sauerstoff auf Temperaturen über 150° C (zweckmäßig auf 180° C) vorgewärmt werden.

Die erste Blaseart, nach welcher Wasserdampf und Sauerstoff nur während eines Teiles der C-Verbrennungsperiode zugeführt wurde, ergab gegenüber früher (Sodaschlacke bei Blasen mit gewöhnlichem Wind) eine weitere Senkung des Phosphorgehaltes:

N: 0,0035, P: 0,015 und S: 0,022.

Die noch immer zu hohen Stickstoffwerte befriedigten nicht, weshalb es notwendig wurde, den Sauerstoff und Wasserdampfzusatz während des ganzen Blasens aufrecht zu erhalten. Die Durchschnittsanalyse entsprach nun aber auch tatsächlich der eingangs erwähnten Problemstellung:

N: 0,0021, P: 0,019 und S: 0,025.

Das Verhältnis O_2/H_2O wurde so gewählt, daß der Konverterprozeß ohne Kühlung, d. h. ohne Schrott- oder Erzzusatz durchgeführt werden konnte. Eine zweckmäßige Abänderung dieses Verhältnisses erscheint im Hinblick auf eine allfällige Wirtschaftlichkeit des Schrotteinschmelzens möglich.

Eigentümer und Herausgeber: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, Kärnten
Verantwortlicher Schriftleiter: Obering. Luis Hütter, Radenthein, Kärnten
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

424, 45

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4/5

RADENTHEIN, IM MAI/JUNI 1954

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Erfahrungen bei der Herstellung größerer Schmiedeböcke bis zu einem Gewicht von 35 t | |
| Erfarenheter från tillverkning av större smidesgöt i storlekar upp till 35 ton | |
| <i>Von E. Johansson, Montala</i> | 107 |
| Beitrag zur Ermittlung von kleinen Borgehalten in Stählen | |
| <i>Von H. Blum und A. Eder, Kapfenberg</i> | 123 |
| Beiträge zur Umstellung von SM-Öfen auf Ölfeuerung | |
| <i>Von F. Bartu, Zürich</i> | 133 |
| Zur Darstellung und Deutung von Kornverteilungen | |
| <i>Von H. zur Strassen, Wiesbaden-Biebrich</i> | 143 |
| Das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren | |
| Procedimento elettrico Lubatti di riduzione dei minerali | |
| <i>Von A. Pecorari, Mailand</i> | 152 |
| Aus der Literatur: | |
| Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen. Von H. von Philipsborn | 165 |
| Für den Praktiker: | |
| Bemerkungen zur Verwendung von Karburit im SM-Ofen | |
| Alcuni cenni sull' impiego della Carburite al Forno Martin | 166 |



31. JULI 1954

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 520 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.

Erfahrungen bei der Herstellung größerer Schmiedeblocke bis zu einem Gewicht von 35 t

Von E. Johansson, Motala

Erfarenheter från tillverkning av större smidesgöt i storlekar upp till 35 ton

Av E. Johansson, Motala

(Die von über 2000 Schmiedeblocken vorliegenden Herstellungsdaten wurden statistisch ausgewertet und die Einflüsse einzelner Faktoren auf die Qualitätseigenschaften festgestellt. Entstehung von Ferriträndern und ihr Einfluß auf die Schmiedbarkeit eines Blockes. Besondere Forderungen, z. B. Festigkeitseigenschaften in Querrichtung, bedingen einen außerordentlich niedrigen Schwefelgehalt. Längsrisse und Oxydeinschlüsse werden in ihren Auswirkungen untersucht. Infolge der, in basisch zugestellten Öfen möglichen, höheren Temperaturen, können Blöcke mit höherem Reinheitsgrad hergestellt werden. Die Wichtigkeit der Temperaturkontrolle und der Gießgeschwindigkeit sowie Erstarrungsgeschwindigkeit und Kokillenpflege wird erwähnt.)

(The experience gained in connection with the pouring of 2000 ingots has been utilized for statistical purposes, and the influence of the various factors upon ingot quality has been ascertained. The formation of ferrite borders (ghost lines) and their influence upon the forgeability of the ingots. Particularly, if special properties of strength in transvers direction are to be attained, the sulfur content must be very low. The effects of longitudinal cracks and oxide inclusions are investigated. Owing to the higher temperatures admissible in basic lined furnaces greater ingot purity can be attained. Influence of the refining rate. Pouring rate. Temperature control. Mold maintenance. Rate of solidification.)

(Les expériences acquises par le coulage de plus de 2000 lingots sont utilisées pour la statistique, les influences de certains facteurs sur la qualité des lingots sont déterminées. La formation des bords de ferrite et son influence sur la malléabilité d'un lingot; des exigences particulières comme p. e. la résistance à la traction en sens transversal, nécessitent une teneur minime en soufre; les conséquences des criques longitudinales et des inclusions d'oxydes sont examinées. Les températures plus élevées des fours construits entièrement basiques permettent d'élaborer des lingots à un plus grand degré de pureté; influence de la vitesse d'affinage; vitesse de coulage; contrôle de la température; entretien des lingotières; vitesse de solidification.)

Die Herstellung von Schmiedeblocken muß von metallurgischen Gesichtspunkten aus mit der größten Sorgfalt durchgeführt werden, um den gestellten Qualitätsansprüchen gerecht werden zu können. Die wirtschaftlichen Verluste, die sich z. B. bei einem Gesamtbruch infolge größerer Mängel der mit großem Kostenaufwand erzeugten Schmiedeblocke ergeben, sind hinreichend bekannt. Es ist selbstverständlich, daß sich bei der Herstellung von Schmiedeblocken im Laufe der Jahre eine gewisse Praxis herausgebildet hat, welche auf den Erfahrungen beruht, die in diesem Produktionszweig gewonnen wurden. Von einem Stahlwerk, welches Schmiedeblocke erzeugt, liegen Herstellungsdaten von 2000 Blöcken vor. Eine statistische Bearbeitung dieser Daten wurde durchgeführt um festzustellen, in welcher Weise die den Herstellungsvorgang beeinflussenden Faktoren auf die verschiedenen Eigenschaften einwirken.

Die Schmiedeblocke, auf welche sich diese Abhandlung bezieht, wurden hauptsächlich in ölbeheizten basischen Siemens-Martin-Öfen mit einer Kapazität von 30 bis 40 t hergestellt. Die Öfen sind ganzbasisch mit Chrommagnesitsteinen im Gewölbe, in den Wänden und Schächten bis zu den Gitterkammern zugestellt. Die Vorteile dieser Konstruktionsart sind dadurch gegeben, daß es möglich ist, die Temperatur innerhalb weiterer Grenzen als mit der früheren Silikazustellung zu variieren, ohne daß während der Ofenreise bemerkenswerte Veränderungen des Ofenganges auftreten. Die frühere Konstruktionsweise mit Silikagewölben und Silikawän-

Tillverkning av smidesgöt måste från metallurgiska synpunkter ske med den största omsorg och ställda kvalitetskrav noga fyllas, ty de ekonomiska konsekvenser, som t.ex. totalkassation av sådana göt genom större defekter hos desamma förorsaka genom den kostsamma bearbetningen, ligga ju i öppen dag. Det är givet, att för tillverkning av smidesgöt under årens lopp en viss praxis utbildats, som bygger på de erfarenhetsrön, som gjorts i samband med denna tillverkning. Från ett stålverk, som tillverkar smidesgöt, föreliggande tillverkningsdata för 2000 dylika och har en statistisk bearbetning av dessa data företagits för att fastställa, hur på tillverkningsgången influerande faktorer påverka olika egenskaper.

Smidesgöten har huvudsakligen tillverkats i oljeeldade basiska martinugnar i storleksklassen 30—40 ton. Ugnarna äro helt basiska med krom-magnesitinfodring i valv och väggar fram till kamrarna. Fördelarna med detta konstruktionssätt äro uppenbara, då det innebär möjligheter att variera temperaturen i ugnen inom större intervall än med tidigare konstruktionssätt, liksom ugnsgångens förändringar under kampanjen härigenom knappast bli märkbara. Det tidigare konstruktionssättet med silika-valv och silika-väggar innebar, att temperaturen alltid måste hållas nere för att ej skada infodringen. Trots att temperaturen hölls så låg som möjligt blev förslitningen av valv och väggar så stor, att värmeförlusterna under kampanjens sista del gjorde ugnarna mycket svalgående och därigenom direkt olämpliga för smidesgötstillverkning. De analys- och kvalitets-

den erforderte, daß die Temperatur niedrig gehalten werden mußte, um der Auskleidung nicht zu schaden. Trotzdem die Temperatur so niedrig als möglich gehalten wurde, war der Verschleiß des Gewölbes und der Wände so groß, daß durch die Wärmeverluste im letzten Teil der Ofenreise der Ofen sehr abkühlte und dadurch für die Herstellung von einwandfreien Schmiedeblocken nicht mehr geeignet war.

Das erzeugte Material wird hauptsächlich für Fahrzeugteile verwendet und entspricht hinsichtlich Analyse und Qualität den vom Normenausschuß für Stahl aufgestellten Bedingungen. Als Beispiel solcher Schmiedestücke können angeführt werden: ganz geschmiedete Kurbelwellen, Propeller und Zwischenachsen, Kolben und Kurbelstangen usw. Bei dem Stahl, der hiefür in Frage kommt, handelt es sich gewöhnlich um Kohlenstoffstahl mit niedrigem C-Gehalt (0,25 %). Die Anforderungen hinsichtlich der Analyse können meist ohne Schwierigkeiten eingehalten werden. Die statistische Untersuchung zeigt jedoch, daß auch innerhalb der zugelassenen Grenzen verschiedene qualitative Ergebnisse erhalten werden. Die Schwankungen des Mn-Gehaltes dagegen üben dabei oft einen größeren Einfluß aus, als solche des C-Gehaltes. So ergibt z. B. eine Erhöhung des Mn-Gehaltes von 0,70 auf 1,10 % gewöhnlich eine Vergrößerung der Anzahl der Schlackeneinschlüsse der Type Mangan-Aluminium-Silikate, die durch die Reaktion zwischen Mn und der feuerfesten Auskleidung der Abstichrinne bzw. Pfanne hervorgerufen wird. Auch ein größerer Verschleiß der Ausgüsse kann durch erhöhten Mn-Gehalt festgestellt werden. Phosphor kann bei der Herstellung von Stahl mit einem C-Gehalt von etwa 0,40 bis 0,50 % das Entstehen von Ferriträndern (ghost-lines) verursachen. Wenn der Phosphorgehalt unter 0,035 % gehalten wird, dürfte die Gefahr der Entstehung derartiger Ränder gering sein, doch verursachen höhere Gehalte und besonders Überhitzung verlängerte Erstarrungsintervalle, so daß dadurch starke Seigerungen entstehen. Bei außerordentlich starken Seigerungen nehmen Ferritränder den Charakter von offenen Rissen an. Ferritränder treten in der Längsrichtung auf und sind auf die Blockanten beschränkt. Bei Kohlenstoffstählen mit niedrigem C-Gehalt hat die Untersuchung ergeben, daß höhere S-Gehalte keinen besonderen Einfluß auf die Schmiedbarkeit haben. Anders verhält es sich jedoch bei Materialien, an deren Eigenschaften besondere Forderungen gestellt werden, z. B. Festigkeitseigenschaften in Querrichtung; in diesem Falle dürfen die S-Gehalte 0,015 % nicht übersteigen, um die Dehnungs- und Kontraktionsanforderungen zu erfüllen. Aus leicht verständlichen Gründen ist das Risiko auch bei kleinen Unstimmigkeiten der Eigenschaftswerte der geschmiedeten Einzelteile sehr groß: Die meisten Einzelteile sind nämlich Ermüdungsbeanspruchungen ausgesetzt, so daß auch die kleinsten Materialfehler einen Bruch des fertigen Teiles zur Folge haben können. Die im Stahl vorkommenden Fehler stammen hauptsächlich aus der Blockherstellung. Schmiede-

fordringar, som stålet måste fylla, äro i regel de som uppställts av klassificeringssällskapen, då materialet huvudsakligen användes till fartygsdetaljer. Som exempel på sådana detaljer må nämnas: helsmidda och byggda vevaxlar, propeller- och mellanaxlar, kolvstänger, kolvar, vevstakar etc. Det stål, som användes härför, är som regel kolstål med låg C-halt (0,25 %). Analyskraven äro oftast sådana, att de utan svårigheter kunna innehållas. Den statistiska undersökningen visar emellertid, att variationer inom de tillåtna gränserna kunna ge olika kvalitativa resultat. Variationer i Mn-halten har därvid visat sig vara av stort inflytande på resultatet. Så ger exempelvis en höjning av Mn-halten från 0,70 till 1,10 % som regel upphov till förstoring av antalet slagginneslutningar av typen mangan-aluminium silikat; en produkt som alltså uppkommer genom reaktion mellan Mn och den elffasta infodringen i tappningsrännan och skänken. Även ökat slitage av tärningarna kan genom förhöjd Mn-halt konstateras. Fosfor kan vid tillverkning av stål med C-halter omkring 0,40—0,50 % ge anledning till uppkomst av ferritränder (Ghost lines). Om P-halten hålles under 0,035 % torde risken för uppkomsten av dylika ränder vara ringa, men högre halter och särskilt övertemperatur hos stålet förlänger stelningsintervallet så att kraftiga segringar härigenom utbildas. Vid utomordentligt kraftiga segringar få ferritränderna samma karaktär som öppna sprickor. Ferritränderna äro orienterade i längsriktningen och lokaliserade till göthörnen. För lågkolhaltiga C-stål har undersökningen givit, att högre S-halter ej ha någon menlig inverkan på smidbarheten. Annorlunda ställer det sig vid material med fordringar på egenskaperna i t.ex. tvärriktningen, då S-halter under 0,015 % måste innehållas för att kunna fylla förlängnings- och kontraktionsfordringarna.

Av lättförståeliga skäl är kravet på små variationer i egenskaperna hos de smidda detaljerna mycket stort. De flesta detaljer äro nämligen utsatta för utmattningspåkänningar varför varje felaktighet i materialet kan bli en direkt brottanvisning. Av denna orsak kunna även de minsta defekter förorsaka kassation av den färdiga delen. I stålet förekommande felaktigheter härröra huvudsakligen från göttillverkningen, mera sällan kan smidesfel påvisas. Uppträdande göttfel äro främst långsprickor och oxidinneslutningar. Andra fel som förekomma äro inneslutningar, härrörande från elffast material och desoxidationsmaterial.

Det förstnämnda slagets fel, långsprickorna, äro de vanligast förekommande. Då långsprickornas uppkomst beror på för hög tappningstemperatur och stighastighet och oxidinneslutningarna på för låg temperatur och stighastighet gäller det att söka avpassa temperatur och stighastighet så att båda felena om möjligt undvikas. Då de rätta intervallen äro mycket snäva, bör temperatur och hastighet om möjligt avpassas så att långsprickorna uppträda hellre än oxidinneslutningar. Långsprickorna upptäckas som regel redan vid en okulär granskning av göten, innan de läggas in för värmning, och kunna före

fehler werden selten nachgewiesen. Die auftretenden Blockfehler bestehen vor allem aus Längsrissen, welche am häufigsten vorkommen, und Oxydeinschlüssen. Andere auftretende Fehler sind Einschlüsse, welche aus der feuerfesten Auskleidung und dem Desoxydationsmittel herkommen. Da einerseits das Entstehen der Längsrisse auf zu hohe Abstichtemperatur und zu hohe Steiggeschwindigkeit und andererseits die Oxydeinschlüsse auf zu geringe Temperatur und zu geringe Steiggeschwindigkeit zurückzuführen sind, muß getrachtet werden, die Temperatur und Steiggeschwindigkeit einander anzupassen, damit beide Fehler möglichst vermieden werden können. Da die richtigen Grenzen sehr eng gezogen sind, müssen Temperatur und Geschwindigkeit möglichst so aufeinander abgestimmt werden, daß eher Längsrisse als Oxydeinschlüsse auftreten.

Gewöhnlich können Längsrisse bereits bei einer mit dem freien Auge durchgeführten Untersuchung der Blöcke mit geringeren Kosten ausgemeißelt werden. Die Oxydeinschlüsse dagegen werden gewöhnlich erst nach weit vorgeschrittener maschineller Bearbeitung festgestellt, und verursachen dann hohe Kosten, weil solche Schmiedestücke ausgeschieden werden müssen.

Die Statistik hat sich damit beschäftigt, die Einflüsse nachstehender Faktoren, von welchen man annimmt, daß sie große Auswirkungen auf die Qualitätseigenschaften des fertigen Schmiedeblockes haben können, zu untersuchen.

- a) Einsatz
- b) Ofengang und Bedienung
- c) Frischgeschwindigkeit
- d) Temperaturkontrolle
- e) Desoxydation
- f) Gießgeschwindigkeit
- g) Kokillenpflege und Kokillenform
- h) Erstarrungsdauer.

a) Einsatz

Man kann ohne weiteres annehmen, daß es bei der Herstellung von Qualitätsstählen wünschenswert ist, mit einem möglichst einheitlichen Einsatzmaterial rechnen zu können. Diejenigen jedoch, welche die Verhältnisse, unter welchen die Stahlindustrie arbeitet, kennen, wissen sehr genau, daß die Zusammensetzung und Beschaffenheit des zur Verfügung stehenden Schrottmaterials sehr stark wechselt. Zu gewissen Zeiten ist der Schrott schlecht, wodurch bei der Herstellung von Qualitätsstahl Schwierigkeiten entstehen. Was das Roheisen anbelangt, konnte zu früheren Zeiten Holzkohlenroheisen unter wirtschaftlich annehmbaren Bedingungen beschafft werden. Dies ist jedoch nicht mehr möglich und man ist daher in Zukunft wahrscheinlich gezwungen, einzig und allein Koksroheisen wechselnder Zusammensetzung zu verwenden. Die Auswertungen der vorliegenden Betriebsdaten zeigen auch, daß für den Zeitabschnitt der Untersuchung die Zusammensetzung

smidningen uppmejslas för ringa kostnad. Oxidinslutningarna däremot upptäckas som regel först efter långt framskriden maskinbearbetning och förorsakar då dyrbara totalkassationer.

Den statistiska bearbetningen har tagit fasta på att utröna inflytandet av nedanstående faktorer, som anses ha det största inflytandet på det färdiga götets kvalitetsegenskaper.

- a) Beskickningsmaterial
- b) Ugnsgång och skötsel
- c) Färskningshastighet
- d) Temperaturkontroll
- e) Desoxydation
- f) Gjuthastighet
- g) Kokillvård och konstruktion
- h) Stelningstid.

a) Beskickningsmaterial

Det torde nog utan vidare stå klart, att det för en kvalitetsbetonad ståltillverkning är önskvärt att kunna räkna med så enhetliga beskickningsmaterial som möjligt. Den som emellertid känner till de förhållanden, varunder stålindustrin arbetar, vet också mycket väl, att bl.a. det skrot som står till förfogande är av starkt växlande sammansättning och beskaffenhet. Vissa tider är skrotet dåligt, vilket drager med sig bekymmer vid tillverkningen, andra tider däremot kan förhållandena vara omvända. Vad tackjärnet beträffar kunde ju tidigare träkolstackjärn anskaffas på ekonomiskt acceptabla villkor, vilket numera ej är möjligt, utan är man för framtiden sannolikt hänvisad att helt använda kokstackjärn av växlande renhetsgrad. Bearbetningen av föreliggande driftsdata visar också att under det tidsavsnitt undersökningen omfattar chargesammansättningarna rört sig inom följande intervall:

| | Tackjärn | | Skrot | |
|----------|----------|---------|--------|--------|
| Träkols: | Koks | Spiegel | Eget | Köpt |
| 20—50% | 15—25% | 3% | 35—55% | 30—15% |

Som synes av tabellen höll sig i början av undersökningsperioden träkolstackjärnsdelen vid 20 %, men är nu av skäl, som ovan berörs, sänkt till c:a 5 %. Denna nödtvungna sänkning har naturligtvis ej gått utan bekymmer, ty konsekvenserna av densamma framträdde ej genast tydligt. Koks tackjärnet har med hänsyn till olika leverantörer varit av växlande kvalitet med exempelvis tidvis låg Mn-halt och hög S-halt, varför det av kvalitativa skäl visat sig nödvändigt att även sätta till Mn i form av spiegeljärn till chargin. Den mängd Mn, som först tillfördes insatsen, var emellertid för liten, varför en ökning av spiegelprocenten till nuvarande 3 % måste göras. En övergång till bättre kokstackjärnskvalitet skedde också så småningom och likaledes ökades mängden eget skrot. För att få god S-rening måste vidare kalktillsatsen ökas avsevärt och detta försämrade ugnsgången. Ytterligare ökning av kalkmängden visade sig så småningom vara nöd-

der Chargen sich ungefähr innerhalb folgender Grenzen bewegte:

| Roheisen | | Spiegeleisen | Schrott | |
|------------|--------|--------------|---------|-----------|
| Holzkohle- | Koks- | | eigener | gekaufter |
| 5—20% | 15—25% | 3% | 35—55% | 15—30% |

Wie aus der Tabelle hervorgeht, war im Anfang der Untersuchungsperiode der Anteil an Holzkohlenroheisen bei 20 %, ist aber jetzt aus den oben angeführten Gründen auf etwa 5 % gesenkt worden. Diese erzwungene Senkung erfolgte natürlich nicht ohne Schwierigkeiten, obwohl sich die Folgen daraus nicht gleich bemerkbar machten. Das Koksroheisen ist mit Rücksicht auf die verschiedenen Lieferanten von wechselnder Qualität mit zum Beispiel zeitweise niedrigem Mn- und hohem S-Gehalt. Dadurch ist es aus qualitativen Gründen notwendig gewesen, Mn in Form von Spiegeleisen der Charge zuzusetzen. Die zuerst zugesetzte Menge an Mn war jedoch zu gering, weshalb eine Erhöhung des Prozentsatzes an Spiegeleisen auf gegenwärtig 3 % erfolgen mußte. Ein Übergang zu besseren Koksroheisenqualitäten erfolgte auf diese Weise allmählich und die Menge an Eigenschrott konnte ebenfalls erst im Laufe der Zeit erhöht werden. Um eine wirksame Entschwefelung zu erzielen, mußten die Kalkzusätze beträchtlich erhöht werden, wodurch der Ofengang verschlechtert wurde. Durch die mit der hohen Basizität zusammenhängende hohe Viskosität der Schlacke laufen die metallurgischen Reaktionen langsamer ab; andererseits aber erreicht man dafür die angestrebte gute Entschwefelung. Mit einem reichlichen CaF_2 -Zusatz hat man jedoch ein Mittel in der Hand, die Viskosität der Schlacke so einzustellen, daß sie reaktionsfreudiger wird.

Nach den vorgenommenen Änderungen in der Zusammensetzung der Charge ergab sich, daß der endgültige Einsatz vom analytischen Standpunkt dem ursprünglichen Einsatz ganz ähnlich war. Es ergibt sich also hiermit ein besonders wertvolles Ergebnis der Bemühungen, da Holzkohlenroheisen innerhalb der nächsten Jahre am Markt überhaupt nicht mehr erhältlich sein dürfte.

b) Betrieb und Pflege des Ofens

Die Bedeutung, den SM-Ofen in Ordnung zu halten, muß in diesem Zusammenhang besonders hervorgehoben werden. Die früher allgemein übliche Konstruktionsweise des mit sauren Steinen (Erweichungstemperatur etwa 1700° C) zugestellten Oberofens zwang das Ofenpersonal, die Temperatur genau zu verfolgen, um Überhitzungen zu vermeiden. Die notwendigerweise relativ niedrige Ofentemperatur ermöglichte keine höhere Basizität der Schlacke, was eine schlechte Entschwefelung und eine niedrige Frischgeschwindigkeit zur Folge hatte. Die gegenwärtigen Ofenauskleidungen mit Chrommagnesitsteinen im Oberofen und in den Schlackensäcken ermöglichen hohe Temperaturen im Herdraum. Dadurch kann schnell und (falls nötig) mit starkem Kochen gefrischt werden. Auch durch den Übergang zur Ölfeuerung und der damit verbundenen höheren

vändig, daß krav på lägre S-halt uppställdes. Beskickningen blir härigenom ganska trögsmält genom slaggens höga basisitet men får som gengäld den eftersträvade goda S-reningen. I en riklig CaF_2 -tillsats har man emellertid ett medel att reglera slaggens flytbarhet, varigenom denna kan göras mera reaktionsbenägen.

Efter de företagna ändringarna i chargesammansättningen blev resultatet, att den slutgiltiga insatsen ur analysynpunkt var fullt jämförbar med den ursprungliga, ett resultat som ju är synnerligen värdefullt, då träkolstackjärnet inom de närmaste åren torde vara helt borta från marknaden.

b) Ugnsgång och skötsel

Betydelsen av att hålla martinugnen i gott skick måste i detta sammanhang starkt framhållas. Det äldre konstruktionssättet med överugnen uppbyggd av sura tegel med en mjukningstemperatur på c:a 1700° C tvingade ugnspersonalen att noga uppmärksamma temperaturen så att överhettning ej inträdde. Den növärdiga relativt låga ugnstemperaturen medgav ej någon högre basisitet hos slaggen, vilket medförde dålig S-rening och låg färskningshastighet. Nuvarande ugnsinfodringar med krom-magnesit-tegel i överugn och slaggsäckar medger hög övertemperatur i ugnrummet. Färskningen kan därigenom drivas på rätt sätt med hög hastighet och kraftigt kok, när så är önskvärt. Övergång till oljeeldning av martinugnarna och därmed högre förbränningstemperaturer har nämligen visat sig medföra att det är nödvändigt att infodra ugnarna med krom-magnesit-tegel för att ej köra ned desamma efter kort tid.

Skötseln av ugnsbotten är en viktig detalj i produktionen, då en väl insintrad och riktigt skött botten tillåter höga övertemperaturer hos stålbadet, något som ju är eftersträvansvärt, då hög temperatur verksamt bidrar till ökad renhet hos stålet.

Ugnsgången är direkt beroende av hur chargeringen utföres. Önskvärt vore att kunna sätta tackjärnet direkt på botten för att därigenom minska avbränna och underlätta uppsmältningen av chargens sista delar, men tackjärnet angriper botten för hårt för att kunna chargerats enligt önskemål. Chargeringsgången är därför denna: 20 % skrot, 50 % av kalkmängden, allt tackjärn, resterande kalkmängd, resterande skrotmängd. Av kalkmängden tillföres c:a 75 % i form av bränd kalk och resten kalksten, då den senare gör slaggen mera lättflytande. Styckestorleken hos kalken bör ej överstiga 75 mm, då den annars blir alltför tröglöst.

En varmgående martinugn är mera lättarbetad och ekonomisk än en svalt gående. Nackdelarna hos den svalt gående ugnen äro särskilt märkbara under sista delen av smältning- och färskningsperioderna, då svårigheterna att smälta upp chargens sista delar och genomförande av färskningen utan jäskok äro påfallande. Koket blir även vid svalgående ugn mindre intensivt till nackdel för badrörelsen och slaggrenheten hos stålet. Den svalgående ugnen har vidare den nackdelen, att den under kampanjens sista del har mycket svårt att innehålla minimitemperaturen,

Verbrennungstemperatur hat es sich als notwendig erwiesen, die Öfen mit Chrommagnesitsteinen auszukleiden, um einen raschen Verschleiß nach ganz kurzer Zeit zu vermeiden.

Die Pflege des Herdes ist ein wichtiges Detail in der Produktion, da ein gut eingesinterter und richtig gepflegter Herd hohe Temperaturen des Stahlbades ermöglicht, was erwünscht ist, da höhere Temperaturen zur besonderen Reinheit des Stahles beitragen. Der Ofengang hängt direkt von der Reihenfolge der Beschickung ab. Es wäre angebracht, das Roheisen direkt auf den Herd zu bringen, da dadurch das Abbrennen verringert und das Aufschmelzen des letzten Chargenteiles erleichtert wird. Das Roheisen greift aber den Herd zu stark an, so daß das Chargieren nicht auf diese Art durchgeführt werden kann. Die Reihenfolge des Chargierens ist demnach wie folgt: 20 % Schrott, 50 % der Kalkmenge, das gesamte Roheisen, die verbliebenen Kalkmengen und die restliche Schrottmenge. Von der Kalkmenge werden etwa 75 % in Form von gebranntem Kalk, der Rest in Kalkstein zugeführt, da letzterer die Viskosität der Schlacke herabsetzt. Die Stückgröße des Kalkes darf 75 mm nicht überschreiten, da der Kalk sonst zu langsam gelöst wird. Ein heißgehender SM-Ofen ist leichter und wirtschaftlicher zu betreiben als ein kaltgehender. Die Nachteile kaltgehender Öfen sind besonders im letzten Teil der Schmelz- und Frischperiode auffallend, da große Schwierigkeiten beim Einschmelzen des restlichen festen Einsatzes und beim Frischen ohne schäumendes Kochen des Bades auftreten. Die geringe Badbewegung der kaltgehenden Öfen wirkt sich nachteilig auf die Schlackenreinheit des Stahles aus. Ein weiterer Nachteil des kaltgehenden Ofens ist, daß gegen Ende der Ofenreise die Minimaltemperatur nur schwer eingehalten werden kann, wodurch längere Schmelzzeit, langsames Frischen und eine geringere Temperatur beim fertigen Stahl resultiert. Der Chargenverlauf wird dadurch ungünstig beeinflusst und die Schwierigkeiten, die Qualitätsansprüche zu erfüllen, sind offensichtlich. Die Fehler, die in diesem Zusammenhang am meisten auftreten, sind Schlackeneinschlüsse von wechselnder Größe. Auch die Auflösung von Legierungsstoffen wird bei niedrigen Temperaturen stark vermindert. Hier muß auch die Wichtigkeit der Zustellung des Abstichloches und dessen richtige Behandlung erwähnt werden, so daß beim Abstich der Stahl zuerst und die Schlacke zuletzt abfließt. Wenn Schlacke und Stahl bei zu langer Abstichdauer vermischt werden, kann eine Rückreduzierung von P und S aus der Schlacke eintreten, während gleichzeitig die Schlackeneinschlüsse im Stahl vermehrt werden.

c) Frischperiode

Beim Frischen muß kräftiges Kochen angestrebt werden. Die Voraussetzungen hiefür sind im vorhergehenden Absatz erörtert worden; die Vorteile eines heißgehenden ganzbasischen Ofens werden hierbei nochmals unterstrichen. Kräftiges Kochen ist auch wichtig, um den Wasserstoffgehalt niedrig zu halten. Da der Schrott meist rostig ist, wird dem Bad durch Feuchtigkeit Wasserstoff zugeführt, und die einzige

vilket bidrager till lång smälttid, långsam färskning och låg temperatur hos det färdiga stålet. Chargeförloppet blir sålunda ogynnsamt och svårigheterna att uppfylla kvalitetsfordringarna uppenbara. De fel, som oftast förekomma i detta sammanhang, äro slagginneslutningar av växlande storlek. Även utbytena från legeringsämnen reduceras starkt vid låg temperatur hos stålet. Som tidigare nämnts är det främst martinugnar med vaggar och valv av sura tegel, som äro svalgående. Genom övergång till helt basiska ugnar, murade med tegel, som tillåter mycket höga temperaturer, har problemet lösts och hos dessa ugnar kan temperaturen regleras och hållas vid önskat gradtal. Här bör även omnämnas vikten av att mura tapphållet och sköta detsamma på rätt sätt, så att vid tappning från ugnen stålet rinner ut först och slaggen sist. Om slagg och stål blandas under för lång period av tappningen från ugnen riskeras återreducing av P och S från slaggen samtidigt som slagginneslutningarna hos stålet synas öka.

c) Färskningsförlopp

Vid färskningen bör ett kraftigt kok eftersträvas. Förutsättningarna för att uppnå detta har behandlats i föregående punkt, men understrykes än en gång vikten av att man ser till att man har en ugn, som är varmgående till förfogande. Ett kraftigt kok är även viktigt för att få ned vätehalten. Genom att skrotet oftast är rostigt tillföres nämligen väte till badet och enda möjligheten att avlägsna denna gas är genom färskningen. För att vara säkra på att vid varmgående ugn få ett kraftigt kok, bör C-halten beräknas så att en malmmängd av c:a 25 kg/ton stål tillföres. Tackjärnmängden väljes därför så hög, att C-halten vid smält blir c:a 0,75 % över färdig C-halt. Charger, som smälta in med lägre C-halt än 0,50 % över den färdiga, användas till andra ändamål, där kvalitetsfordringarna äro lägre. Färskningshastigheten bör i början av färskningsperioden vara c:a 0,10 % C/10 min för att senare minska till 0,05 % C/10 min. Mot slutet av färskningsperioden, ungefär 30 min före desoxidering, tillföres ingen malm utan slagg och stål får koka ur. Därigenom höjes temperaturen avsevärt med den påföljd att Mn reduceras in från slaggen. Då slaggen kokas ur, blir färskningshastigheten ej högre än 0,02—0,01 % C/10 min. Då mellan stålbadets och slaggens O-halt ett intimt samband består, bidrager urkokningen verksamt till ökad renhet hos stålet, varför man alltid mycket noga bör se till, att slaggen effektivt kokas ur, innan tillsatser sker. Ugnsångens betydelse bör även i detta sammanhang understrykas, då färskningsförloppets verkan är direkt beroende av hur ugnen går. Exempel på sambandet mellan C-haltsminskning och tid framgår av bild 1.

d) Temperaturkontroll

Betydelsen av att på ett riktigt sätt kunna kontrollera temperaturen hos stålbadet och förändringarna hos denna storhet med tiden, torde stå klart för varje metallurg. Tidigare var det ju smältarna, som genom sin sakkännedom med enkla tekno-

Möglichkeit, den gelösten Wasserstoff zu entfernen, ist kräftiges Frischen. Um sicher zu sein, daß man dies bei einem heißgehenden Ofen erreicht, muß der C-Gehalt so berechnet werden, daß eine Erzmengung von etwa 25 kg/t Stahl zugegeben werden kann. Die Roheisenmenge wird so hoch gewählt, daß der C-Gehalt der Schmelze etwa 0,75 % über dem C-Gehalt des fertigen Stahles liegt. Chargen, die mit einem geringeren C-Gehalt als 0,50 % über dem fertigen Stahl eingeschmolzen werden, müssen für andere Zwecke, für welche die Qualitätsansprüche geringer sind, verwendet werden. Beim Beginn der Frischperiode soll die Frischgeschwindigkeit 0,10 % C/10min betragen und dann später auf 0,05 % C/min herabgesetzt werden. Gegen Ende des Frischens, etwa 30 min vor der Desoxydation, wird kein Erz zugegeben, sondern Schlacke und der Stahl kann fertigkochen. Dadurch wird die Temperatur beträchtlich erhöht, was bewirkt, daß das Mn aus der Schlacke rückreduziert wird. Beim Fertigkochen ist die Frischgeschwindigkeit nicht höher als 0,01 bis 0,02 % C/10min. Da zwischen dem O₂-Gehalt des Bades und dem der Schlacke ein enges Verhältnis besteht, trägt das Auskochen in wirksamer Weise zur erhöhten Reinheit des Stahles bei. Man muß deshalb immer genau darauf achten, daß die Schlacke effektiv ausgekocht wird, bevor Zusätze erfolgen. Die Bedeutung des Ofenganges muß auch in diesem Zusammenhang unterstrichen werden, da die Wirkung des Frischverlaufes direkt vom Ofengang abhängt. Ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen der Verringerung des C-Gehaltes und der Zeit geht aus Abb. 1 hervor.

d) Temperaturkontrolle

Die Wichtigkeit, auf exakte Weise die Temperaturen des Stahlbades und deren Veränderungen zu kontrollieren, ist für jeden Metallurgen klar. Früher waren es die Schmelzer, die durch ihre Sachkenntnis mit einfachen technologischen Prüfungen die Temperaturbestimmungen durchführten. Geschickte Schmelzer können erstaunenswert gute Ergebnisse erreichen. Es ist aber klar, daß dem menschlichen Auge Grenzen gesetzt sind, wodurch die erhaltenen Resultate vollkommen subjektiv werden und sich keine objektiven Temperaturwerte ergeben können. Es bedeutete daher einen großen Fortschritt, als verlässliche Temperaturmeßinstrumente auf den Markt kamen. Bei dem Werk, in welchem die Untersuchungen durchgeführt wurden, gibt es seit 1948 eine Temperaturmeßanlage. Es handelt sich hier um eine Tinsley-Konstruktion, die mit Tauchpyrometer arbeitet. Die Meßanlage arbeitet gleichzeitig sowohl direkt anzeigend als auch registrierend, so daß man eine genaue Kontrolle über die Badtemperatur erhält. Die garantierte Fehlergrenze wird mit $\pm 2^{\circ}$ C angegeben. Die Messungen werden von Meistern und Schmelzern durchgeführt, so daß kein weiteres Personal erforderlich ist. Die Kosten betragen pro Messung bis etwa 1,30 Kronen. Per Tonne Stahl betragen die Kosten bei 4 Messungen bei einer Charge von 35 t etwa 0,15 Kronen.

logiska prov utförde temperaturbestämningarna. Det var även förvånansvärt goda kvalitativa resultat, som skickliga smältare och provare kunde uppnå. Klart är dock att det mänskliga ögat har sin begränsning, varför de resultat, som erhöles ju blevo synnerligen subjektiva och icke gav något objektivt värde på temperaturen. Det var därför ett stort framsteg, när tillförlitliga temperaturmätningssinstrument kommo i marknaden.

Hos det verk, där undersökningen verkställes, finnes sedan 1948 en temperaturmätningssinstrumentering installerad. Den är av Tinsleys konstruktion och arbetar med doppyrometer. Instrumenteringen ar-

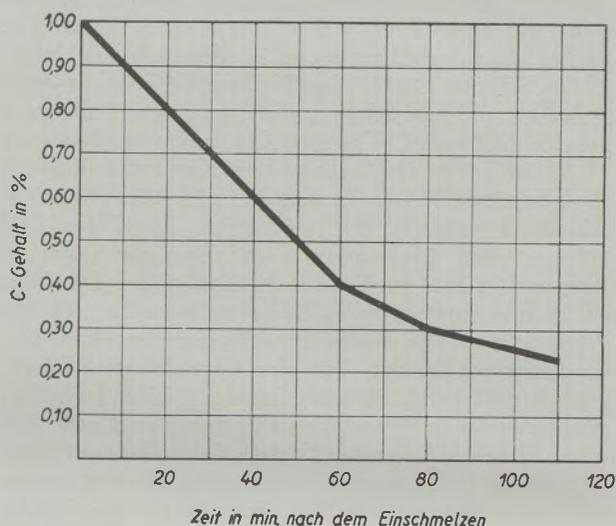


Abb. 1

Änderung des Kohlenstoffgehaltes während des Frischens
Kolhaltens förändring med tiden vid färsningen

betar såväl direktvisande som registrerande, varför fullständig kontroll över badets temperatur erhålles. Den garanterade felvisningen uppges vara $\pm 2^{\circ}$ C. Mätningarna utföras av smältarna och förmännen, varför någon extra personal ej erfordras. Kostnaden pr mätning uppgår till c:a 1,30 kr. per ton stål vid 4 st mätningar blir kostnaden vid 35 tons charge c:a 0,15 kr.

Genom installerandet av instrumenteringen har ett värdefullt hjälpmedel erhållits för att kontrollera ugnsgången. Den temperaturkontroll, som uppnås, har visat sig vara ett ovärderligt hjälpmedel för såväl stålverksledningen som ugnspersonalen. Instrumenteringen har exempelvis gjort det möjligt att genomföra undersökningar, som tidigare önskats men ej kunnat göras på grund av att det ej varit möjligt att siffermässigt fastställa temperaturen. Så har t.ex. det viktiga sambandet mellan temperatur och stighastighet vid gutning kunnat fastställas liksom tärningsmaterialets förslitning som funktion av temperaturen. Tärningsförslitningen inverkar direkt på stighastigheten. Efter gjorda erfarenheter har för stål med en C-halt på 0,20 % fastställts ett

Mit der Installation der Meßinstrumente wurde ein wertvolles Hilfsmittel zur Kontrolle des Ofenbetriebes geschaffen. Die erreichte Temperaturkontrolle hat sich als unschätzbare Hilfsmittel, sowohl für die Stahlwerksleitung als auch für das Ofenpersonal erwiesen. Die Meßinstrumente haben es beispielsweise möglich gemacht, Untersuchungen durchzuführen, welche früher gewünscht wurden, jedoch nicht durchgeführt werden konnten, da es nicht möglich war, die Temperatur ziffernmäßig festzustellen. So konnte z. B. der wichtige Zusammenhang zwischen Temperatur und Steiggeschwindigkeit beim Gießen festgestellt werden, ebenso auch der Verschleiß der Ausgüsse als Funktion der Temperatur. Der Verschleiß der Ausgüsse wirkt direkt auf die Steiggeschwindigkeit ein. Nach den gemachten Erfahrungen wurde bei Stahl mit einem C-Gehalt von 0,20% ein Abstichtemperaturintervall von 1590—1600°C festgestellt, welches als knapp bezeichnet werden kann. Die Erfahrung hat deutlich gezeigt, daß die Arbeitstechnik davon abhängt, daß beim Abstich die richtige Temperatur eingehalten wird. Die Veränderungen des Temperaturintervalles mit dem C-Gehalt geht aus Abb. 2 hervor. Abb. 3 zeigt die Veränderungen der Temperatur während der Frisch- und Fertigstellungsperiode.

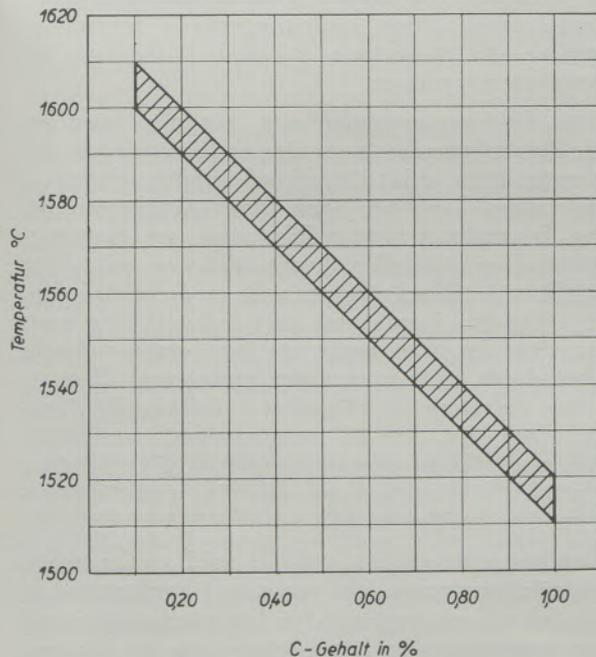


Abb. 2

Zusammenhang zwischen Abstichtemperatur und C-Gehalt
Samband mellan tappnings-temperatur och C-halt

Während einer Charge werden mehrere Messungen ausgeführt, und zwar in der Regel vor dem Erzzusatz, damit die Erzmenge richtig abgeschätzt werden kann. Im Durchschnitt werden vier Messungen/Charge durchgeführt und die letzte Messung erfolgt knapp bevor Ferromangan zugesetzt wird. Um

tappningstemperaturintervall av 1590—1600°C, vilket intervall får sägas vara trångt. Erfarenheten har påtagligt visat, att hela tappningstekniken är beroende av att rätt temperatur innehålles vid tappning från ugnen. Temperaturintervallens förändringar med C-halten framgår av bild 2. Bild 3 visar temperaturens förändringar under färsknings- och färdigställningsperioderna.

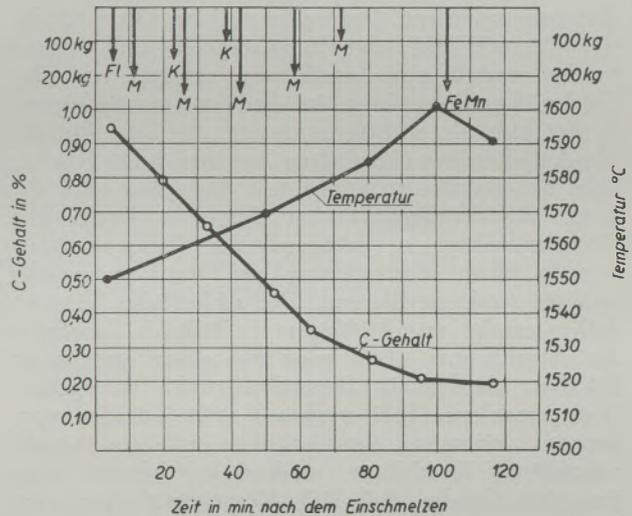


Abb. 3

Temperaturänderung während der Frisch- und Fertigstellungsperiode

Temperaturens förändringar under färsknings- och färdigställningsperioderna

Under chargens gång utföres ett flertal mätningar och som regel före malmtillsats för att rätt kunna avpassa malm mängden. I medeltal utföres 4 st mätningar pr charge och sista mätningen göres strax innan FeMn tillsättes. Möjligheterna att komma till rätt temperatur äro ganska stora. Bästa sättet är att arbeta med övertemperatur under färskningsförloppet och reglera sluttemperaturen vid FeMn-tillsatsen.

e) Desoxidation

Efter urkokningsperiodens slut tillsättes erforderlig Mn-mängd i ugnen i form av 80%ig FeMn, vilken då även tjängstgör som fördesoxidationsmedel. FeMn får smälta, upplösas och fördelas i ugnen under minst 15 min, varunder omrörning göres för att säkerställa jämnare fördelning i badet. Det har visat sig viktigt att innehålla tiden för Mn-uppmältningen för att förhindra lokala höga Mn-halter förutom att fördesoxidationen genomföres bättre. Ugnsatmosfären göres under desoxidationsperioden mindre starkt oxiderande genom minskning av förbränningsluften. Slutdesoxidationen göres med FeSi (45%ig) genom tillsats i tappningsrännan. FeSi tappas från behållare ned i stålstrålen i jämn takt. Finkrossad FeSi är att föredraga av två orsa-

die richtige Abstichtemperatur zu erreichen, ist mit Übertemperatur während des Frischverlaufes zu arbeiten, und dann gegen Ende des Frischens die Wärmezufuhr herabzusetzen, bis die richtige Abstichtemperatur erreicht worden ist.

e) Desoxydation

Nach Beendigung der Kochperiode wird die erforderliche Mn-Menge in dem Ofen in Form von 80 % FeMn eingesetzt, welches dabei auch als Vordesoxydationsmittel dient. Das FeMn soll im Ofen mindestens 15 min lang schmelzen, aufgelöst und verteilt werden, worauf eine Umrührung erfolgt, um eine gleichmäßige Verteilung im Bad zu gewährleisten. Es hat sich als wichtig erwiesen, die Zeit für das Mn-Aufschmelzen einzuhalten, um örtlich beschränkte hohe Mn-Gehalte zu vermeiden. Außerdem wird dadurch die Vordesoxydation besser wirksam. Die Ofenatmosphäre ist während der Desoxydationsperiode durch Verringerung der Verbrennungsluft weniger stark oxydierend. Die schließliche Desoxydation erfolgt mit 45 %igem FeSi durch Zusatz in der Abstichrinne. FeSi wird aus einem geeigneten Behälter gleichmäßig dem Stahlstrahl beigegeben. Fein gemahlene FeSi wird aus zwei Gründen vorgezogen: einerseits entsteht eine geringere Anzahl sekundärer Einschlüsse, andererseits besteht eine geringere Gefahr, daß SiO_2 -Verunreinigungen vom FeSi-Zusatz entstehen werden. Die Desoxydation mit Al erfolgt auf keinen Fall, da frühere Erfahrungen mit diesen Mitteln sich als ungünstig erwiesen haben, weil dadurch größere Al_2O_3 -Einschlüsse entstanden sind.

f) Gießgeschwindigkeit

Mit Rücksicht auf die Entstehung von Rissen und Schlackeneinschlüssen ist es außerordentlich wichtig, daß die Abstichtemperatur innerhalb jener Grenzen liegt, die die Statistik als geeignet bezeichnet hat. Ein anderer Faktor großer Bedeutung ist der Zusammenhang zwischen Pfannendruck und Ausgußdurchmesser, welche bekannt sein müssen, um die Stahlmenge feststellen zu können, welche per Zeiteinheit durch den Ausguß fließt und damit für die Steiggeschwindigkeit in der Kokille einen gewissen Wert ergibt. Die Stahlhöhe in der Pfanne bestimmt, — wie aus der Hydrodynamik bekannt ist — bei einem gegebenen Öffnungsquerschnitt die Auslaufgeschwindigkeit des Stahles. Bei geringer werdender Stahlhöhe in der Pfanne wird die Durchgangsgeschwindigkeit durch die Ausgüsse verringert, jedoch wird dies durch die vom Verschleiß bewirkte Vergrößerung der Ausgußquerschnitte kompensiert. Nachstehende Tabelle zeigt Veränderungen in der Auslaufgeschwindigkeit bei geringer werdender Stahlhöhe in der Pfanne und fortschreitendem Ausgußverschleiß.

Wie die gegebenen Beispiele zeigen, muß der Einfluß, den der Ausgußverschleiß auf den Auslauf und damit auf die Steiggeschwindigkeit in der Kokille hat, genauestens berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang muß auch das Material der Ausgüsse beachtet werden. Die Erfahrung hat deutlich gezeigt, daß das Schamotte-material die Qualitätsanforderun-

ker, dels blir det mindre antal sekundära inneslutningar och dels är risken mindre för att SiO_2 -föroreningar av slag från FeSi-tillverkningen skola uppstå. Desoxydation med Al göres ej i någon form, då tidigare erfarenheter med detta medel varit ogynnsamma i form av uppkomst av större Al_2O_3 -inneslutningar. Efter avslutad tappning från ugnen får skänken hänga 5—10 min, innan gjutningen påbörjas, detta för att ge svävande slagpartiklar tillfälle att flyta upp.

f) Gjuthastighet

Av största betydelse med hänsyn till uppkomst av sprickor och slagginneslutningar är att man ser till att tappningstemperaturen ligger inom det intervall, som statistiken visat vara det lämpliga. En annan faktor av stor betydelse är sambandet mellan skänktryck och tärningsdiameter, som måste vara bekant för att kunna fastställa den stålkvantitet, som rinner genom tärningen pr tidsenhet och därmed ger stighastigheten i kokillen ett visst värde. Stålhöjden i skänken bestämmer som känt från hydrodynamiken stålets uttrinningshastighet från densamma vid given öppningsarea. Med minskande stålhöjd i skänken minskar ju uttrinningshastigheten genom tärningen men kompenseras detta av den erosion, som tärningen undergår vid stålets genomrinnande. Nedanstående tabell visar förändringarna i uttrinningshastighet vid minskande stålhöjd i skänken och ökande tärningslitage.

Som de givna exemplen visa, bör man noga beakta det inflytande, som tärningsförslitningen har på uttrinningen och därmed på stighastigheten. I detta sammanhang bör även tärningskvaliteten beröras. Erfarenheten har tydligt visat, att chamotte-materialet ej uppfyller kvalitetskraven och detta speciellt vid tillverkning av stål med förhöjd Mn-halt. Man har i grafit ett gott material men trots detta visar det ovan sagda, att även grafit undergår en betydande förändring under gjutningen. Chamotten har dessutom en olägenhet i reaktionsbenägenheten med Mn, varvid mangan-aluminiumsilikater bildas med tråkiga efterverkningar på göt-kvaliteten. Författaren rekommenderar därför grafit-tärningar vid smidesgötstillverkning.

Det har visat sig, att oriktigt vald gjuthastighet, d.v.s. tärningsstorlek, kan resultera i uppkomsten av svåra fel hos smidesgöten. För hög gjuthastighet vid given temperatur ger långdsprickor och för låg hastighet ger uppkomst av farliga oxidinneslutningar och som följd härav höga kassationskostnader. Man vill därför undvika dessa fel och detta göres lättast genom att avpassa gjuthastigheten efter götstorleken, så att gjuthastigheten kan ökas med ökad götstorlek. Mot en viss gjuthastighet svarar en viss stighastighet i kokillen och ett lämpligt värde på denna senare storhet är 175—250 mm/min för göt i de storlekar, som här beröras. Om emellertid temperaturen tenderar att stiga över den angivna, bör tärningsdimensionen, om så är möjligt, minskas så att stighastigheten rör sig mot intervallets undre

Tabelle 1

| Pfanneninhalte t | Stahlhöhe mm | Ausgußmaterial: Graphit | | |
|---------------------|-----------------|-------------------------|---------------|--|
| | | Ausgußdurchmesser in mm | | Durchlaufende Stahl- mengen in kg/min |
| | | Ursprünglich | Nach Verschl. | |
| Guß 1. 35 | 2250 | 25 | | 760 |
| „ 2. 25 | 1600 | | | 790 |
| „ 3. 15 | 800 | | 32 | 750 |
| „ 1. 35 | 2250 | 30 | | 1150 |
| „ 2. 25 | 1600 | | | 1210 |
| „ 3. 15 | 800 | | 38 | 1160 |

Tabell 1

| Skänkinnehåll ton | Stålhöjd mm | Tärningskvalitet: grafit. | | |
|----------------------|----------------|---------------------------|---------|-------------------------------------|
| | | Tärningsdimension i mm | | Genomrunnen stål- mängd i kg/min |
| | | Ursprunglig | Slutlig | |
| Göt 1. 35 | 2250 | 25 | | 760 |
| „ 2. 25 | 1600 | | | 790 |
| „ 3. 15 | 800 | | 32 | 750 |
| „ 1. 35 | 2250 | 30 | | 1150 |
| „ 2. 25 | 1600 | | | 1210 |
| „ 3. 15 | 800 | | 38 | 1160 |

gen nicht erfüllt, was besonders bei der Herstellung von Stahl mit erhöhtem Mn-Gehalt zutrifft. Graphit ist besser geeignet; trotzdem ergibt sich aus dem oben Gesagten, daß während des Gießens auch Graphitausgüsse einem Verschleiß unterliegen. Schamotte material neigt außerdem zur Reaktion mit Mn, wodurch Mangan-Aluminium-Silikate mit unangenehmen Nachwirkungen auf die Gußqualität gebildet werden. Der Verfasser empfiehlt daher, Graphit ausgüsse bei der Herstellung von Schmiedegußstücken anzuwenden.

Es hat sich gezeigt, daß eine unrichtig gewählte Gießgeschwindigkeit, d. h. falsche Querschnitte der Ausgüsse, das Auftreten von schweren Fehlern beim Schmiedeguß verursachen kann. Zu hohe Gießgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur ergibt Längsrisse (Sprünge). Zu niedrige Geschwindigkeit verursacht das Entstehen gefährlicher Oxydeinschlüsse und demzufolge hohe Ausschubkosten. Man soll deshalb diese Fehler vermeiden und dies erfolgt auf leichteste Weise, indem man die Gießgeschwindigkeit der Größe des Gußstückes anpaßt, so daß die Geschwindigkeit mit erhöhter Gußgröße erhöht werden kann. Einer gewissen Geschwindigkeit entspricht eine gewisse Steiggeschwindigkeit in der Kokille und der entsprechende Wert ist 175—250 mm/min in der hier besprochenen Gußgröße. Wenn jedoch infolge höherer Temperatur diese angegebene Zahl überschritten wird, müssen die freien Ausgußquerschnitte, wenn dies möglich ist, reduziert werden, so daß die Steiggeschwindigkeit die untere Grenze beibehält;

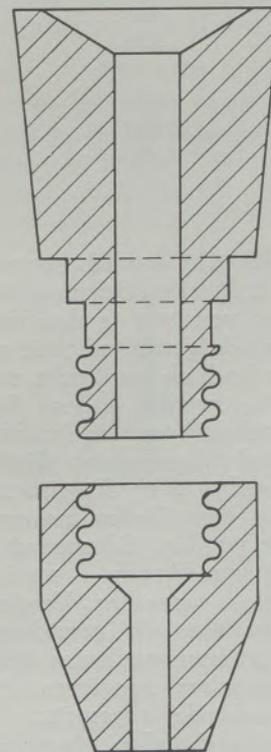


Abb. 3a

Aufschraubbarer Ausguß
Skarvbar tärning

bei Neigung zur Temperatursenkung müssen die Ausgußabmessungen erhöht werden, so daß die Steiggeschwindigkeit sogar den oben angegebenen Höchstwert überschreitet, der bei normalen Temperaturgrenzen gegeben ist. Eine rein praktische Maßnahme liegt darin, daß man mit Rücksicht auf die angegebenen Gründe möglichst Blöcke mit demselben Querschnitt in der gleichen Charge kombiniert. Wenn die Verhältnisse derartig sind, daß der Abstich von Gußblöcken mit verschiedenem Querschnitt in der gleichen Charge nicht vermieden werden kann, besteht die Möglichkeit, nachsetzbare Ausgüsse, welche der gewünschten Steiggeschwindigkeit angepaßt werden können, zu verwenden. Das Ausgußstück, welches Abb. 3 zeigt, wurde ausprobiert, jedoch in nicht genügend großer Zahl, um ein definitives Urteil abgeben zu können. Der größere Ausguß wird für das Gießen größerer Blöcke verwendet, worauf das untere Stück mit kleinerem Loch aufgeschraubt und der kleinere Block gegossen wird.

In der nachstehenden Tabelle wird der Zusammenhang zwischen verschiedenen Blockgrößen und gegossenen Stahlmengen in t/min bei Abstichtemperaturen von 1590—1600° C gezeigt.

Tabelle 2

| Blockgewicht t | Blockdurchmesser mm | Stahlmenge t/min |
|-------------------|------------------------|---------------------|
| 7.5 | 700 | 0.5 |
| 10.0 | 800 | 0.5 |
| 13.0 | 850 | 0.8 |
| 16.0 | 950 | 0.8 |
| 18.5 | 900 × 1200 | 1.2 |
| 21.0 | 1100 | 1.2 |
| 24.0 | 1200 | 1.4 |
| 35.0 | 1500 | 1.7 |

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß es unzweckmäßig ist, z. B. einen Schmiedeblock von 21 t und einen solchen von 10 t in derselben Charge zu kombinieren. Die Gießgeschwindigkeit wird bei letzterem doppelt so hoch als erwünscht, wenn die Ausgüsse voll geöffnet werden sollen. Beim Drosseln können aber Oxydschichten und Einschlüsse gebildet werden. Der Mechanismus beim Gießen mit ganz geöffneten und gedrosselten Ausgüssen ist im Zusammenhang mit dem Gießen mehrerer Schmiedeblocke untersucht worden. Schematisch konnte man sich den Verlauf beim Abstich — wie in den Abb. 4 und 5 dargestellt — vorstellen. Vergleichende Versuche mit Wasser haben die gemachten Annahmen hinsichtlich des Strömungsverlaufes bestätigt. Beim Gießen mit gedrosselten Ausgüssen (Abb. 4) werden die Kokillenwände angespritzt, diese Stahlspritzer erstarren und fallen dann in den Stahl zurück. Übertemperatur und die Bewegung im Stahl ist jedoch nicht so kräftig, daß herunterfallende Teilchen in genügenden Kontakt mit dem fließenden Stahl kommen. Sie werden nicht aufgelöst, sondern einge-

gräns och vid tendenser till temperatursänkning bör tärningsdimensionerna ökas så att stigningshastigheten t.o.m. överstiger det ovan angivna högsta värdet, som är givet för normalt temperaturintervall. En rent praktisk åtgärd är att med hänsyn till angivna skäl om möjligt kombinera göt med samma tvärarea i samma charge. Om förhållandena äro sådana, att tapping av göt med olika tvärareor i samma charge ej kan undvikas, finnes möjligheter att använda skarvbara tärningar, som kunna avpassas allt efter önskad stighastighet. Tärningen, som framgår av bild 3a, är provad men dock ej i sådan omfattning, att definitivt utlåtande kan lämnas. Den övre tärningen användes vid gjutning av det större götet, varefter den undre med mindre hål påskruvas och det mindre götet gjutes.

I nedanstående tabell visas sambandet mellan olika götstorlekar och gjuten stålmängd i ton/min vid tappningstemperatur 1590—1600° C.

Tabell 2

| Götvikt ton | Götdiameter mm | Stålmängd ton/min |
|----------------|-------------------|----------------------|
| 7.5 | 700 | 0.5 |
| 10.0 | 800 | 0.5 |
| 13.0 | 850 | 0.8 |
| 16.0 | 950 | 0.8 |
| 18.5 | 900 × 1200 | 1.2 |
| 21.0 | 1100 | 1.2 |
| 24.0 | 1200 | 1.4 |
| 35.0 | 1500 | 1.7 |

Av tabellen framgår tydligt olämpligheten i att kombinera t.ex. ett 21-tons och ett 10-tons göt i samma charge. Gjuthastigheten blir då för det senare götet dubbelt så hög som önskad, om tärningen skall öppnas för fullt. Vid åtstrykning riskeras bildning av oxidskikt och uppkomsten av inneslutningar. Mekanismen vid gjutning med fullt öppen och strypt tärning har studerats i samband med gjutning av ett flertal smidesgöt. Schematiskt skulle man vilja tänka sig händelseförloppet vid tappningen som bilderna 4 och 5 visa. Jämförande försök med vatten har bekräftat gjorda antaganden beträffande strömningsförloppet. Vid gjutning med strypt tärning (bild 4) bildas uppstänk på kokillväggarna och dessa stelna och falla ned i stålet. Övertemperaturen och rörelsen hos stålet är dock ej så kraftig, att de nedfallna partiklarna komma i kontakt med det flytande stålet, varför de icke upplösas utan inkapslas och förekomma sedan som särskilda enheter på obekant djup i göten. Annorlunda blir förhållandet vid gjutning med full hastighet, som framgår av bild 5. Strålen slår då genom sin energi med stor kraft genom stålets överyta, vänder efter uppbromsning och ger vid stigningen viss rörelse åt överytan. Denna rörelse bör eftersträvas, emedan den är tillräcklig för att förhindra kallflytningar och oxidbildningar.

kapselt und kommen dann als Einschluß in unbekannter Tiefe in dem Schmiedeblock vor. Das Verhältnis wird anders beim Gießen mit voller Geschwindigkeit, wie aus Abb. 5 hervorgeht. Der Strahl schlägt dann durch seine Kraft durch die Oberfläche des Stahles, wendet sich nach erfolgtem Bremsen um und der Stahl bleibt beim Steigen der Oberfläche in Bewegung. Diese Bewegung muß in hinreichender Stärke erhalten bleiben, um Kaltfluß und Oxydbildungen zu verhindern.

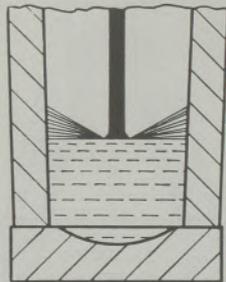


Abb. 4

Kokillenguß mit reduziertem Pfannendruck
Gjutning i kokill med reducerat skänktryck

g) Kokillpflege und -konstruktion

Bei der Dimensionierung von Kokillen für die Herstellung von Schmiedeblocken muß der Einfluß berücksichtigt werden, den das Verhältnis Blocklänge : Blockdurchmesser auf die Herstellung eines vollwertigen Schmiedeblockes hat. Es hat sich gezeigt, daß, wenn dieses Verhältnis zu groß ist, der mittlere Teil des Schmiedeblockes defekt wird. Wenn man jedoch dieses Verhältnis verringert, kommt der vertikalen Erstarrung eine erhöhte Bedeutung zu. Bestimmte Wertverhältnisse anzugeben ist jedoch schwierig, da viele lokale Faktoren sich deutlich geltend machen. Als Maß eines schlanken Schmiedeblockes kann das Verhältnis angegeben werden: Länge : Durchmesser ~ 3 .

In dem Werk, in welchem die Untersuchung durchgeführt wurde, werden Kokillen verschiedener Dimensionen verwendet. Die Kokillen sind aus Hämatiteisen hergestellt; sämtliche Kokillen sind innen gewellt und es werden sowohl 8- als auch 12-kantige Schmiedeblocke hergestellt. Es wird auch ein 4-kantiger Schmiedeblock erzeugt und dort wurden die parallelen Seiten gewellt. Es werden ausschließlich konische Kokillen, mit dem großen Durchmesser oben, angewendet. Da auf Grund der Abmessungen der Kokillen die Herstellung aus einem Stück unmöglich ist, werden dieselben aus Bodenplatte, Kokillkörper, Haube und Halteansatz (Abb. 4a) zusammengestellt. Die Oberfläche der Bodenplatte ist konkav ausgebildet und glatt gehobelt, die Kokillen an beiden Enden und die Haube an der Unterfläche glatt gehobelt. Durch dieses System sind Dichtungsmittel zwischen den einzelnen Kokillenteilen nicht erforderlich und dies trägt dazu bei, die Stahlverunreinigung zu vermindern. Die Haube des einen äußeren Blechmantels

g) Kokillvård och konstruktion

Vid dimensionering av kokiller för tillverkning av smidesgöt bör man beakta det inflytande, som förhållandet götlängd : toppdiameter har på uppkomsten av ett fullgott göt. Om detta förhållande blir för stort, har det visat sig, att centrumpartiet av götet blir defekt. Om man emellertid minskar detta förhållande får den vertikala stelningen en ökad betydelse. Att ange bestämda värden på förhållandet torde emellertid ställa sig svårt, då en mångfald lokala faktorer märkbart göra sig gällande. Som mått på ett slankt göt kan anges förhållandet längd : diameter ~ 3 .

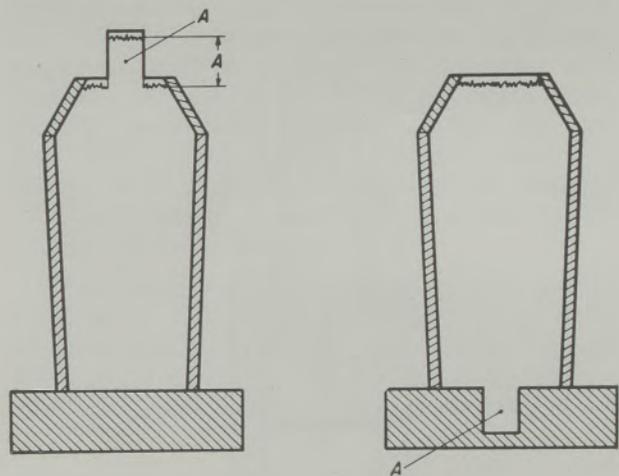


Abb. 4a

Bodenplatte ohne und mit Halteansatz
Bottenplatta utan och med tångåll

I det verk, där undersökningen verkställts, användes ett flertal olika kokilldimensioner. Kokillerna äro tillverkade av hämatit järn. Samtliga kokiller äro korrugerade invändigt och såväl 8- som 12-kantiga göt användas. Även ett 4-kantigt göt an-

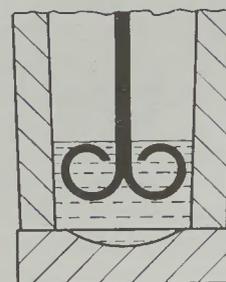


Abb. 5

Kokillenguß mit höchstem Pfannendruck
Gjutning i kokill med högsta skänktryck

vändes och där har de parallella sidorna gjorts korrugerade. Uteslutande kokiller med storändan upp användas. Då kokillernas dimensioner ej gör det möjligt att tillverka dem i en del äro desamma uppbyggda av bottenplatta, kokill, sjunkbox och tång-

mit glatt gehobeltem Bodenring ist mit Schamottesteinen ausgekleidet und mit einer feuerfesten Masse verschmiert. Damit Teile der feuerfesten Auskleidung der Haube nicht in den Stahl fallen, ist die Innenseite der Haube mit einem Blehmantel von 0,5 mm Stärke versehen. Die Haube nimmt bei Schmiedeblocken in der Größe von 10 t etwa 20 %, bei 20 t Schmiedeblocken etwa 25 % und bei 30 t Schmiedeblocken zwischen 25—30 % des Blockgewichtes auf. Die Bodenplatten werden beim Gießen durch eine Lage gut getrockneter Holzwolle geschützt. Diese Kokillenkonstruktion ermöglicht nur blindes Gießen. Die Abb. 6, 7, 8 und 9 zeigen verschiedene Kokillentypen.

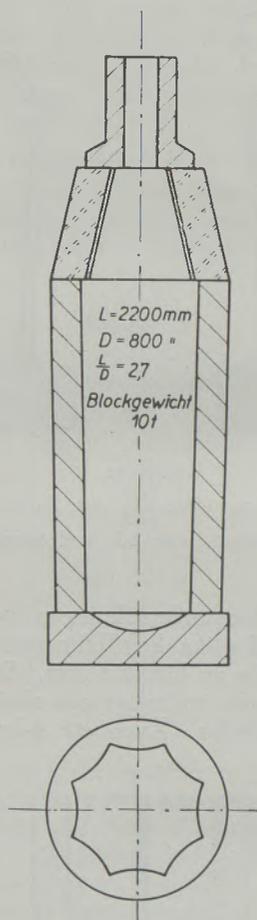


Abb. 6

Kokille für 10 t Guß
Kokill für 10 tons göt

Da es oft wünschenswert ist, die Oberfläche des Stahles in der Kokille zu beobachten und anderer Vorteile wegen, ging man teilweise zu steigendem Guß über. Dadurch wird unter anderem ein beträchtlich verringerter Kokillenverschleiß und eine bessere Qualität im unteren Teil des Schmiedeblockes erzielt, da das Aufspritzen beim Gießen wesentlich verringert wird und die Abkühlung am Boden langsamer vor sich geht, wodurch wieder Oxydbildung vermieden wird.

häll. Bottenplattans överyta är konkavt utformad i mitten och plansvarvad, kokillen plansvarvad i båda ändar och sjunkboxen plansvarvad på underytan. Detta system möjliggör uteslutning av tätningmedel mellan de olika kokilldelarna, vilket bidrar till minskade föroreningar i stålet. Sjunkboxen består av en yttre plåtmantel med plansvarvad botten-

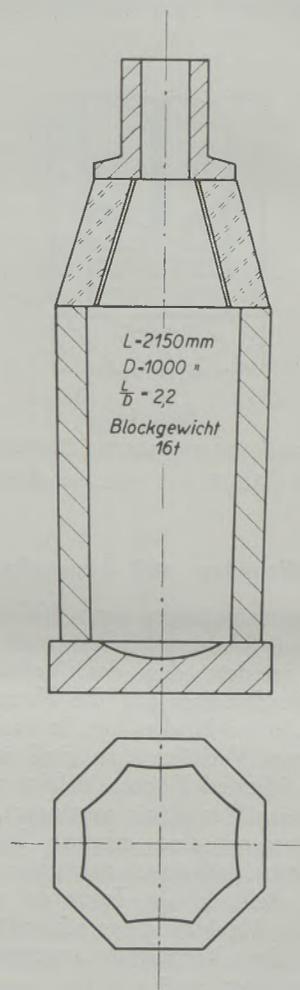


Abb. 7

Kokille för 16 t Guß
Kokill för 16 tons göt

ring och är infodrad med chamottetegel och smetad med eldfast massa. För att förhindra delar av boxens eldfasta infodring att falla ned i stålet, är boxen invändigt försedd med en plåtmantel av 0,5 mm plåt. Sjunkboxen upptager för göt i storleksklassen 10 ton c:a 20 %, 20 tons göten c:a 25 % och 30 tons göten mellan 25 och 30 % av götvikten. Bottenplattan skyddas vid gjutningen genom ett lager väl torkad träull. Denna kokillkonstruktion medger endast blind gjutning. Bilderna 6, 7, 8 och 9 visa olika kokilltyper.

Då det ofta är önskvärt att kunna observera stålets överyta i kokillen och även andra fördelar vin-

Die Kokillen und Bodenplatten werden vor jedem Gießen rein gebürstet und auf den inneren Flächen mit Kokillenlack bestrichen. Die Oberfläche der Kokille wird oft, nachdem sie einige Zeit benützt wurde, beim Strippen der Schmiedeblocke beschädigt. Da eine ungleichmäßige Oberfläche Grate beim Schmiedeblock verursacht, wird sie glatt gehobelt, um dies zu verhindern. Die Kokille kann ein- bis zweimal abgehobelt werden. Eine Reparatur beschädigter Kokillen konnte bis jetzt noch nicht durch-

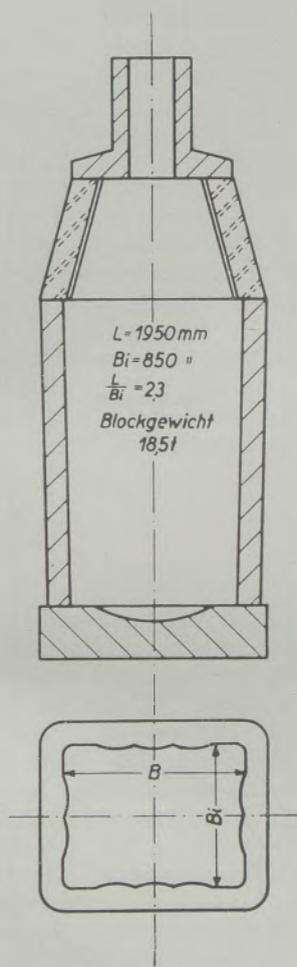


Abb. 8
Kokille für 18,5 t Guß
Kokill für 18.5 tons göt

führt werden. Gewöhnlich treten nach etwa 50 Güssen in der Innenfläche der Kokille Netzbildungen auf, wodurch immer Bruch verursacht wird. Auf Grund langer Erstarrungszeiten bei größeren Schmiedeblocken wird die Kokille längere Zeit hindurch höherer Temperatur ausgesetzt, wodurch die Netzbildung beschleunigt wird. Da diese verhältnismäßig bald eintritt, ist sie die Hauptursache für Kokillenbrüche.

Der durchschnittliche Kokillenverbrauch beträgt bei sämtlichen Typen etwa 15 kg/t Stahl. Dieser Verbrauch verteilt sich auf den Kokillenkörper mit 8, auf die Bodenplatte mit 5 und auf den Halte-

nas, har övergång till bottentånghåll delvis genomförs. Härvid vinnes bland annat betydligt minskad kokillförbrukning och förbättrad kvalitet hos götets nedre del, då uppstanken vid gjutningen minska avsevärt och avkylningen vid botten ej blir så kraftig till fördel för förhindrande av oxidbildningar.

Kokillerna och bottenplattorna borstas rena före varje gjutning och därefter bstrykas innerytorna med kokillack. Kokillens överyta skadas oftast efter någon tids användning vid urtagning av göten. Då en ojämn överyta förorsakar grader på göten, omsvarvas den för att förhindra detta. Omsvarvning kan behövas 1 å 2 ggr pr kokill. Lagning av skadad kokill har hittills visat sig vara omöjligt att genomföra. Nätighet uppträder som regel efter c:a 50 tappningar på kokillens innerytor och föranleder alltid kassation, då riskerna för götfel äro alltför stora. På grund av den långa stelningstiden hos större göt blir kokillen utsatt för hög temperatur under lång tid och detta påskyndar uppkomsten av nätighet. Då denna uppträder relativt tidigt, är den främsta orsaken till kokillkassationer.

Kokillförbrukningen är i genomsnitt för samtliga typer c:a 15 kg/ton stål. Denna förbrukning fördelar sig på kokillen med 8 kg, bottenplattan 5 kg och tånghållet 2 kg pr ton göt. Vid övergång till bottentånghåll kan förbrukningen troligen sänkas till c:a 10 kg.

h) Stelning

Av stor ekonomisk betydelse är att i smedjan kunna lägga in varma göt i värmeugnen. Om värminingshastigheten för kalla göt beräknas vara 1"/timme, kann hålltiden i ugnen avsevärt förkortas, om göten läggs in i värmeugnen direkt efter inträdd stelning, ty vad man då vill åt är en temperaturutjämnning mellan götets olika delar. Metoden är dock tillämplig endast på rena C-stål. Legerade stål och då särskilt Cr-Ni stål, som måste svalna till rumstemperatur i kokillen eller stybbas böra göra detta för att minska riskerna för flakesbildning. Efter ytbehandling läggs de in och värmas med avpassad hastighet. Vid inläggning av varma göt är det av vikt att fastställa den rätta stelningstiden för att veta, när göten få strippas. Denna kan approximativt beräknas enligt formeln $S = K \cdot \sqrt{T}$, där S = det stelnade skiktet i mm, K = en konstant och T = tiden i minuter. K -värdet kan endast fastställas genom praktiska prov, vilket sker genom bestämning av tjockleken av det stelnade skiktet efter olika tider, vid vilka bestämningar de delvis stelnade göten måste urtömmas efter bestämda tider, varefter det stelnade skiktets tjocklek uppmättes. Dyliga prov ha givit K -värden varierande mellan 20 och 30. Då K -värdet ej är detsamma för två olika kokiller, och den praktiska framprovningen av det rätta K -värdet är för dyrbar, måste oftast uppskattnings tillgripas. I samband med försök med ljusbågsuppvärmning av sjunkhuvud i syfte att minska boxprocenten har dock kunnat konstateras, att stelningstiden med ganska

ansatz mit 2 kg/t Schmiedeblocke. Bei einem Übergang auf Gespann- oder steigendes Gießen kann der Verbrauch wahrscheinlich bis auf 10 kg gesenkt werden.

h) Die Erstarrung

Es ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung, heiße Schmiedeblocke in Wärmöfen einsetzen zu können. Wenn die Erwärmungsgeschwindigkeit für kalte Schmiedeblocke mit 1"/Stunde betragen soll, kann die Haltezeit im Ofen beträchtlich verkürzt werden, sofern die Schmiedeblocke in den Wärmöfen sofort nach eingetretener Erstarrung eingesetzt werden, da man ja dort nur einen Temperatenausgleich zwischen den verschiedenen Teilen des Schmiedeblockes erreichen will; diese Methode ist jedoch nur bei reinen C-Stählen anwendbar.

Legierte Stähle, besonders CrNi-Stähle, müssen bis auf Raumtemperatur in der Kokille oder Lösche abkühlen, um Flockenbildung zu vermeiden. Nach der Oberflächenbehandlung werden die Blöcke eingesetzt und mit entsprechender Geschwindigkeit aufgewärmt. Beim Einsetzen von warmen Schmiedeblocken ist es wichtig, die richtige Erstarrungszeit festzustellen, damit der Zeitpunkt, wann der Schmiedeblock gestrippt werden soll, ermittelt werden kann. Dies kann näherungsweise nach der Formel $S = K \cdot \sqrt{T}$ berechnet werden, wenn $S =$ die erstarrte Schicht in mm, $K =$ eine Konstante und $T =$ Zeit in Minuten ist. Der K-Wert kann nur durch empirische Versuche festgestellt werden, was zweckmäßigerweise durch Bestimmung der Stärke der erstarrten Schicht nach verschiedenen Seiten hin erfolgt, wobei die teilweise erstarrte Schicht gemessen wird. Derartige Versuche haben einen zwischen 20 und 30 schwankenden K-Wert ergeben. Da der K-Wert bei zwei verschiedenen Kokillen nicht derselbe ist und der praktische Versuch zur Ermittlung des richtigen K-Wertes zu teuer ist, müssen meistens Schätzungen durchgeführt werden. Im Zusammenhang mit den Versuchen der Lichtbogenheizung der Haube zwecks Verkleinerung des verlorenen Kopfes muß jedoch festgestellt werden, daß die Erstarrungszeit mit ziemlich großer Genauigkeit ohne Anwendung der Ausstürzmethode ermittelt werden kann. Die Methode dieser Lichtbogenerwärmung, die in ihrer gegenwärtigen Form amerikanischen Ursprungs ist und nach der Firma, welche sie durchführt, „Kellogs Hot-Top-Process“ genannt wird, besteht aus einem Aggregat, welches einen Lichtbogen mit etwa 20 KW Leistung ergibt. Die Stellung des Lichtbogens wird automatisch geregelt; er folgt dabei der Schrumpfbewegung des Stahles, um dann bei vollkommener Erstarrung aufzuhören. Durch Stoppen der Zeit vom Abschluß des Gießens bis zum Aufhören der Lichtbogenbewegungen kann der K-Wert ermittelt werden. Es soll hier angeführt werden, daß die Verlässlichkeit der Lichtbogenmethode bei der Herstellung von Schmiedeblocken mit reduzierter Haube in den untersuchten Fällen 100 %ig war, und irgendwelche Ungleichheiten bei den Schmiedeblocken nicht nachgewiesen werden konnten, und zwar weder ana-

stor noggrannhet, kan bestämmas utan tillgripande av urtömningsmetoden. Metoden för denna ljusbågsuppvärmning, som i sin nuvarande utformning är av amerikanskt ursprung och som efter den firma, som exploaterar metoden, benämnes Kellogs Hot Top Process, arbetar med ett aggregat, som ger en ljusbåge med c:a 20 kW effekt. Ljusbågens läge regleras

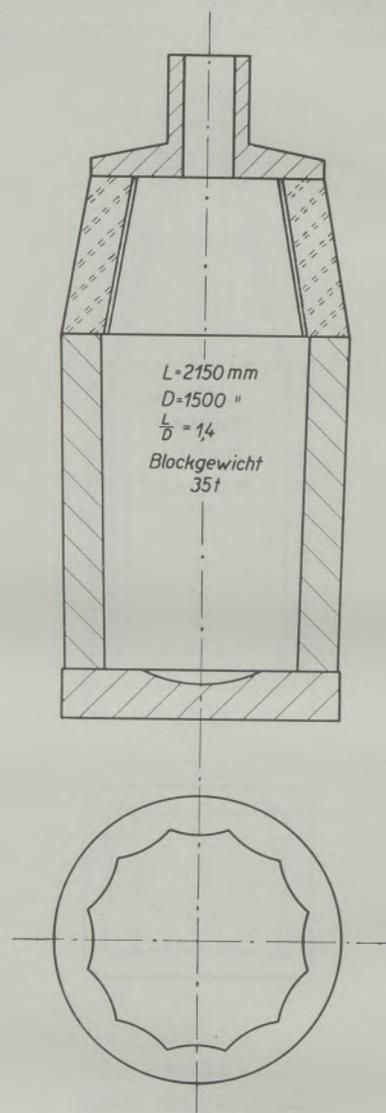


Abb. 9

Kokille für 35 t Guß

Kokill för 35 tons göt

automatiskt och följer därvid stålets krympningsrörelser för att vid fullständig stelning bli stillastående. Genom att uppmäta tiden från gjutningens avslutande och till dess ljusbågen upphör att röra sig, kan K-värdet fastställas.

Nämnas bör här att ljusbågsmetodens tillförlitlighet vid framställning av göt med minskat sjunkhuvud i undersökta fall har varit 100 %ig och någon ojämnheter hos göten har ej kunnat påvisas,

lytisch noch in der Struktur, trotzdem die Haube von 20 auf 4 % reduziert werden konnte. Die Betriebskosten für das Aggregat betragen bei Schmiedeblocken von 10 t bis zu 5 Kr/t.

varken analysmässigt eller i strukturen, trots att sjunkhuvudet kunnat minskas från 20 till 4 %. Driftkostnaderna för aggregat uppgår till 5 kr/ton vid göt av 10 tons storleksklass.

Sammanfattning

Erfarenheterna från tillverkning av 2000 st smidesgöt i storlekar från 7,5 till 35 ton redovisas. De faktorer, som en statistisk undersökning visat ha den största inverkan på kvaliteten beröras. Jämförelse mellan träkols- och kokstackjärn visar, att det är möjligt att tillverka fullt acceptabel stålqualität även med det sistnämnda tackjärnet. Man bör alltid se till att chargens Mn-halt är tillräcklig. Färskningshastigheten bör vara hög vid färskningsens början, c:a 0,10 % C/10 min, för att genom slaggens urkokning sänkas successivt till 0,05 % C/10 min och för att under sista halvtimmen av chargen ej överskrida 0,02 % C/10 min. Temperaturen kontrolleras regelbundet under hela färskningsförloppet. För stål med C = 0,20 %, Mn = 0,70 % är tappningstemperaturintervallet fastställt till 1590—1600° C. Desoxidation utföres med 80 %-ig FeMn i ugn och finkrossad 45 %-ig FeSi i skänk. Några andra desoxidationsmedel användas

ej. Gjutningshastigheten har stor inverkan på göt-kvaliteten. Enlämplig stighastighet vid här berörda götdimensioner är 175—250 mm/min. Val av rätt tärningsdimension och kombination av göt med samma tvärarea i samma charge är av stor betydelse. Resultaten vid gjutning med strypt och fullt öppen tärning visar det senare förfaringsättets överlägsenhet. Vid götdimensionering måste hänsyn tagas till förhållandet götlängd : götdiameter. Korta, knubbiga göt rekommenderas och längd : diameter-förhållandet bör ej överstiga 3. Av stor vikt är att kunna lägga in varma göt i smidesugnarna, men metoden kan ej utnyttjas rationellt, så länge stelningsstiden måste uppskattas. I samband med försök att ljusbågsuppvärma sjunkhuvuden har dock stelningsstiden kunnat fastställas med stor noggrannhet. Ljusbågsuppvärmningsförsöken har visat, att besparingar på 15—20 % av götvikten kunna uppnås.

Zusammenfassung

Die Erfahrungen aus der Herstellung von 2000 Stück Schmiedeblocken in den Größen von 7,5 bis 35 t werden bekanntgegeben. Die Faktoren, welche, wie eine statistische Untersuchung gezeigt hat, den größten Einfluß auf die Qualität haben, werden angeführt. Der Vergleich zwischen Holzkohlen- und Koks-Roheisen zeigt, daß es möglich ist, vollkommen annehmbare Stahlqualitäten auch mit dem letztgenannten Roheisen herzustellen. Es muß immer darauf geachtet werden, daß der Mn-Gehalt der Charge hinreichend ist. Die Frischgeschwindigkeit soll zu Beginn des Frischens hoch sein (etwa 0,10 % C/10 min), um dann durch das Auskochen der Schlacke allmählich bis auf 0,05 % C/10 min gesenkt zu werden, und darf in der letzten halben Stunde der Charge 0,02 % C/10 min nicht überschreiten. Während des ganzen Frischverlaufes wird die Temperatur regelmäßig kontrolliert. Bei Stahl mit C = 0,20 %, Mn = 0,70 %, wurde die optimale Abstichtemperatur mit 1590 bis 1600° C ermittelt. Die Desoxydation wird mit 80 %igem FeMn im Ofen und feingemahlenem 45 %igem FeSi in der Pfanne durchgeführt. Andere Desoxydationsmittel werden nicht angewendet. Die Gießgeschwindigkeit hat auf die Schmiedeblock-

qualität großen Einfluß. Eine passende Steiggeschwindigkeit bei den beschriebenen Blockdimensionen ist 175—200 mm/min. Die Wahl der richtigen Ausgußabmessungen und in der Folge das Vergießen von gleich schweren Schmiedeblocken mit gleichem Ausgußquerschnitt in der gleichen Charge sind von großer Wichtigkeit. Die Ergebnisse beim Gießen mit gedroselten und ganz offenen Ausgüssen zeigen die Überlegenheit des letzteren Verfahrens. Bei der Dimensionierung der Schmiedeblocke muß das Verhältnis Blocklänge : Blockdurchmesser berücksichtigt werden. Kurze, dicke Schmiedeblocke werden empfohlen und das Verhältnis Länge : Durchmesser = 3 darf nicht überschritten werden. Von großer Bedeutung ist es schließlich, wenn größere Schmiedeblocke noch heiß in die Schmiedeöfen eingesetzt werden können; während der Erstarrungsdauer ist dies jedoch nicht zu empfehlen. Im Zusammenhang mit Versuchen mittels Lichtbogen die Haube warm zu halten, konnte jedoch die Erstarrungszeit mit größerer Genauigkeit festgestellt werden. Die Versuche der Erwärmung mit Lichtbogen haben gezeigt, daß Ersparungen von 15 bis 20 % des Schmiedeblockgewichtes erreicht werden können.

Summary

The experience gained in connection with the pouring of 2000 ingots ranging in size from 7,5 to 35 tons is described. The factors that, in accordance with the findings of statistical studies, exert the greatest influence are investigated. A comparison of

charcoal pig iron with coke pig iron shows that it is possible to produce satisfactory grades of steel by the latter method. It is important to provide for a sufficient Mn content of the charge. At the beginning the refining rate should be high (approx. 0,10 %

C/10 min.), so that, during the boiling of the slag, it may be lowered gradually to 0,05% C/10 min, and during the last half hour of the heat it must not exceed 0,02 % C/10 min. During the entire refining period the temperature must be closely controlled. The optimum tapping temperature for steel containing 0,20 % C and 0,70 % Mn was found to be 1590 to 1600° C. As deoxidants ferro-manganese containing 80 % Mn was used in the furnace, and ferro-silicon containing 45 % Si in the ladle. Other deoxidants were not used. The pouring rate greatly influences ingot quality. For ingots of the above dimensions the most favorable rate of rising is 175 to 200 mm per minute. In pouring ingots from one heat it is important to use suitably dimensioned nozzles, and pour ingots of equal weight. The results

obtained in pouring with a nozzle with an orifice of reduced diameter and with a nozzle wide open demonstrated the superiority of the latter method. The pouring of short thick ingots is recommended, and the ratio of ingot height to thickness of 3 to 1 should not be exceeded. In the case of big ingots it is of advantage to charge them into the furnace while still hot. This practice can, however, not be adopted in cases where the length of time required for solidification can only be estimated. However, as trials have shown, the exact length of time required for this process can be established, if the top is kept hot by means of the electric arc (Kellogg's hot-top process). Trials have, furthermore, shown, that in this manner wastage can be reduced to from 15 % to 20 %.

Résumé

L'auteur indique les expériences acquises du coulage de plus de 2000 lingots d'une grandeur de 7,5 à 35 tonnes. Les facteurs qui suivant les recherches statistiques exercent la plus grande influence sont examinés. La comparaison entre la fonte au charbon de bois et la fonte au coke montre qu'il est bien possible d'élaborer des qualités d'acier absolument convenables avec de la fonte au coke. L'auteur tire l'attention sur l'importance d'une teneur suffisante en Mn de la charge. La vitesse de l'affinage doit être très grande au commencement (environ 0,10 % C/10 minutes) pour être baissée graduellement par l'ébullition de la scorie-jusqu'à 0,05% C/10 minutes; elle ne doit pas dépasser 0,02 % C/10 minutes dans la dernière demie heure de la charge. La température est contrôlée régulièrement pendant toute l'opération. La meilleure température de coulée pour l'acier a une teneur de C = 0,20 % Mn = 0,7 % fut constatée de 1590 à 1600° C. La desoxydation est effectuée au four avec ferromanganèse à 80 % et dans la poche avec FeSi à 45 %. On n'utilisait pas d'autres additions desoxydantes. La vitesse de coulée influence fortement la qualité du lingot. Pour les

lingots aux dimensions mentionnées la vitesse la plus favorable de la remontée est de 175 à 200 mm/min. L'emploi des orifices convenablement dimensionnées est très important pour élaborer des lingots de la même coulée et du même poids. — Les résultats obtenus en coulant par des orifices au diamètre réduit et des orifices toutes ouvertes montrent la supériorité de la dernière méthode. Quant aux dimensions des lingots il faut prendre en considération le rapport longueur: diamètre du lingot. Il est préférable de couler des lingots courts et gros et de ne pas dépasser le rapport de 3 : 1 entre la longueur et le diamètre du lingot. — L'auteur insiste sur l'importance d'enfourner des lingots encore chauds dans le four à forger. Toutefois cette méthode ne sera pas convenable aussi longtemps qu'il faudra estimer le temps nécessaire à la solidification. Les essais d'un chauffage des têtes de lingot par l'arc électrique ont montré que le temps pour la solidification peut alors être calculé assez exactement. Des essais d'un chauffage par l'arc électrique il en résultait une épargne de 15 à 20 % du poids du lingot.

Beitrag zur Ermittlung von kleinen Borgehalten in Stählen

Von H. Blum und A. Eder, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelfabrik Gebr. Böhler & Co., A.G., Kapfenberg

(Kurze Übersicht über Borbestimmungsmethoden in Stählen und ihre Grenzen. Verfahren zur Erfassung kleiner Borgehalte mittels Farbreaktionen, die photometrisch ausgewertet werden können. Mittel und Wege zur spektralanalytischen Borbestimmung bei kleinen Borgehalten.)

(A brief review of the various methods of determining the boron content of steels and their limitations. Methods used for the determination of small quantities of boron by means of color reactions which can be exploited by using photometric methods. Means and ways of determining small quantities of boron by the spectrometric method.)

(Sommaire des méthodes à déterminer la teneur en bore dans les aciers et leurs limites; procédés pour déterminer des teneurs minime en bore à l'aide des réactions par couleur exploitées en employant des méthodes photométriques; moyens et procédés de la détermination des petites quantités de bore par l'analyse spectrale.)

Die Bestimmung des Bors in Stählen wurde in den Eisenhüttenlaboratorien immer als eine schwierige Aufgabe angesehen, zumal das Bor fast immer nur in sehr kleinen Gehalten vorhanden ist. Im allgemeinen wurde die zu untersuchende Probe am Rückflußkühler gelöst, mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert und hernach einer Laugenfällung unterworfen, um so das Bor vom Eisen und der Hauptmenge der üblichen Begleitelemente abzutrennen. Im Filtrat dieser Fällung wurde nun unter Ausschaltung der Kohlensäure das Bor mit einer gestellten Natronlauge naßanalytisch ermittelt, wobei Phenolphthalein als Indikator und Mannit als Zusatz erforderlich waren. Die Titerstellung mußte zwangsläufig, wegen Ermittlung aller nicht ausschaltenden Blindwerte mit einem borfreien Stahl, dessen Lösung man eine bekannte Bormenge hinzufügte, erfolgen.

Im Gegensatz zu dieser Abtrennung durch Laugenfällung steht der vielfach begangene Weg, das Bor aus der Stahllösung mit Hilfe von Methylalkohol in mehrfachen Destillationen als Borsäuremethylester abzutrennen; der letztere wird in alkalischem Medium aufgefangen und der Alkohol durch Verdampfen verjagt. Das Bor wird nun, wie oben angedeutet, mit NaOH naßanalytisch ermittelt. Dieses als Chapin'sche Methode bekannte Verfahren zeigt sich der Laugenfällung gegenüber schon etwas überlegen, da jene nur anwendbar ist bei Borgehalten, die wesentlich über der Hundertstelprozentgrenze liegen, während letztere von John L. Hague und Harry Bright (1) näher untersucht, immerhin eine Fehlergrenze von $\pm 0.002\%$ haben soll. Beiden Verfahren gemeinsam ist das Verarbeiten einer größeren Einwaage und die Durchführung der verschiedenen Operationen in borfreien Geräten. Margaret W. Kelly (2) hat letzteres Verfahren noch modifiziert.

Wenn auch der einmal abdestillierte Borsäuremethylester, und damit das Bor, zu seiner Erfassung verschiedene Wege offen ließ, von denen nur das volumetrische, potentiometrische, gravimetrische und schließlich kolorimetrische Verfahren erwähnt seien, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, gerade die letzteren einem näheren Studium zu unterziehen. Denn in den letzten Jahren hat man auf dem Gebiete der Stahlforschung die Erkenntnis gewonnen, daß die

Zusätze an Bor zum Stahl, soweit nun damit eine Einsparung an anderen notwendigen Stahlligierungselementen erreicht, bzw. gewisse bessere physikalische Eigenschaften erzielt werden sollten, sich nur in den kleinen Prozentlagen bis etwa 0.007% liegen. Dies hatte nun zur Folge, daß damit dem Eisenhüttenchemiker das Problem gestellt wurde, einen Weg zu finden, derart kleine Bormengen erfassen und auch messen zu können. Einige Wege, die besprochen wurden, seien kurz erwähnt. So entwickelten G. A. Rudolf und L. C. Flickinger (3) ein kolorimetrisches Verfahren, welches mit Chinalizarin arbeitet und eine Genauigkeit von $\pm 0.0002\%$ haben soll. Über eine weitere, sehr interessante Arbeit berichtet H. A. Kar (4), worin im Anschluß an die Borabtrennung durch Destillation, mit Hilfe von Curcumin, bei Gegenwart von Oxalsäure, eine rot gefärbte Borverbindung hergestellt wird, deren alkoholische Lösung zum Kolorimetrieren gut geeignet ist. Nach Feigl (5) handelt es sich bei diesem rot gefärbten Produkt nur um eine durch Borsäure bewirkte Umlagerung des gelben Curcuminfarbstoffes; als Zwischenprodukt entsteht hierbei eine lockere Additionsverbindung zwischen Borsäure und Curcumin.

Nach dem Verfahren von Rudolph und Flickinger stellt sich je nach dem Borgehalt ein Farbwechsel von Purpur über lichtblau nach dunkelblau ein, während bei Anwendung von Curcumin nach Kar, ein Farbwechsel von orangegelb nach rot eintritt. Beiden Verfahren ist also ein Farbwechsel gemeinsam und schließlich auch der Vergleich dieser Versuchslösungen mit in gleicher Weise behandelten Lösungen bekannten Borgehaltes.

Neben einer noch großen Zahl von Arbeiten, in denen über die Borbestimmung berichtet wird, haben nun wir den Versuch unternommen, mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln selbst einen brauchbaren Weg zu finden und damit einen Beitrag zu leisten, um Borgehalte, unter 0.007% liegend, bestimmen zu können. Zur analytischen Untersuchung standen vier verschiedene, aus einem sauren Hochfrequenzofen erschmolzene Stähle zur Verfügung, über deren technologische Prüfung Krainer und Kroneis (6) gesondert berichteten. Die nachstehenden Ausführungen befassen sich zunächst im I. Teil mit den naßanalyti-

schen Verfahren, während im II. Abschnitt das gleiche Problem nur vom Standpunkt der Spektralanalyse aus behandelt werden soll.

I.

Zwei Arbeiten in der Fachliteratur waren es, die uns geeignet erschienen, für die Bestimmung kleinster Borgehalte in Stählen auf der Basis der nassen Analyse wertvolle Hinweise zu geben. Nach N. Tschischewski (7), siehe auch A. T. Etheridge (8), können Fe, Cr, Mo, Ni, Co, Cu und Sn an einer Hg-Kathode aus einer schwefelsauren Lösung abgeschieden werden, während Al, Ti, V, P, Zr und Bor im Elektrolyten bleiben. Hatcher und Wilcox (9) berichten über die Anwendung von Carmin bzw. Carminsäure zur Borbestimmung bei biochemischen- und Bodenuntersuchungen. Nach diesen Angaben bildet Carmin (Carminsäure) ein kompliziert gebautes Oxyantrachinonderivat, einen Farblack mit Bor, der photometrisch auswertbar ist. Der relative Fehler wird mit $\pm 5\%$ angegeben. Nach Feigl lösen sich zahlreiche Oxyantrachinone in conc. H_2SO_4 mit intensiver Farbe, welche durch Borsäure charakteristische Umfärbungen erleiden. Diese Umfärbungen sind wahrscheinlich auf die Bildung innerkomplexer Borsäure-ester bzw. Borschwefelsäure-ester zurückzuführen. Über unsere ersten Orientierungsversuche sei kurz folgendes mitgeteilt: Aus einer Borsäurelösung, hergestellt durch Auflösen von 0,057157 g $B(OH)_3$ in 1000 ccm H_2O , entsprechend 1 ccm = 0,00001 g B, wurden 1, 2, 4, 6, 8, 10 ccm in Platingeräten unter Zusatz von 5 ccm conc. H_2SO_4 p. a. bis zum ersten Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt. Mit der gleichen H_2SO_4 wurden nun diese abgerauchten Lösungen in 50 ccm Meßkolben überführt, mit 10 ccm Farbstofflösung, 0,05 g Carminsäure, Merck-Präp. Nr. 211, gelöst in 100 ccm conc. H_2SO_4 p. a. versetzt und mit H_2SO_4 conc. p. a. zur Marke aufgefüllt. Die Extinktionsmessungen wurden zunächst mit einem Pulfrichphotometer nach 2 Stunden durchgeführt, wobei die Nitralampe, das Filter S 59 und 10-mm-Küvetten verwen-

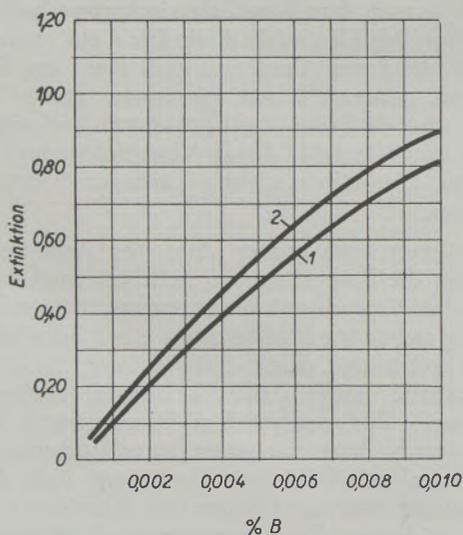


Abb. 1

det wurden. Gemessen wurde gegen Farbstofflösung — 10 ccm Carminsäurelösung + 40 conc. H_2SO_4 p. a. — als Vergleichslösung.

Abb. 1 gibt den Extinktionsverlauf wieder (Linie 1).

Die Extinktion der Farbstofflösung gegen H_2O betrug 0.14; es sei hier schon bemerkt, daß mit zunehmendem Borgehalt die Farbe von hellrot, bei Abwesenheit von Bor nach bläulichrot bis blau, bei Anwesenheit von Bor wechselt, wobei, nach unseren Ergebnissen, die Farbreaktion nur bis etwa 0.003 ‰, das sind 30 Gamma Bor in 50 ccm, dem Beer'schen Gesetz folgt. Es kommt demnach auch zu einer Verschiebung des Filterschwerpunktes.

Um nun der Tatsache gerecht zu werden, daß Borsäure mit H_2O -Dämpfen flüchtig ist, wurde der obige Versuch derart wiederholt, daß die Borsäurelösung, zunächst durch Zugabe von 0.5 g Na_2CO_3 p. a. alkalisch gemacht, in Pt-Gefäßen abgedampft wurde und hierauf erst die Zugabe von H_2SO_4 und Carminsäure erfolgte. Die Linie 2 in Abb. 1 gibt den Extinktionsverlauf, gegen H_2O gemessen, wieder. Man sieht, daß sich jeweils höhere Extinktionen einstellen.

Es blieb nun noch festzustellen, wann das Absorptionsmaximum eintritt und wie lange die Reaktionsfarbe beständig ist. Zu diesem Zwecke wurden in einer Pt-Schale 10 ccm Borsäurelösung mit 0.5 g Na_2CO_3 p. a. versetzt und zur Trockene abgedampft. Nach Zugabe von H_2SO_4 conc., 10 ccm Farbstofflösung und Auffüllen mit H_2SO_4 conc. auf 50 ccm, wurden die Extinktionen gemessen nach 10', 30', 1h, 3h, 4h und 16h. Die Abb. 2 zeigt, daß nach 4h das Absorptionsmaximum erreicht ist und ab dieser Zeit die Extinktion bis 16h einen konstanten Wert zeigt.

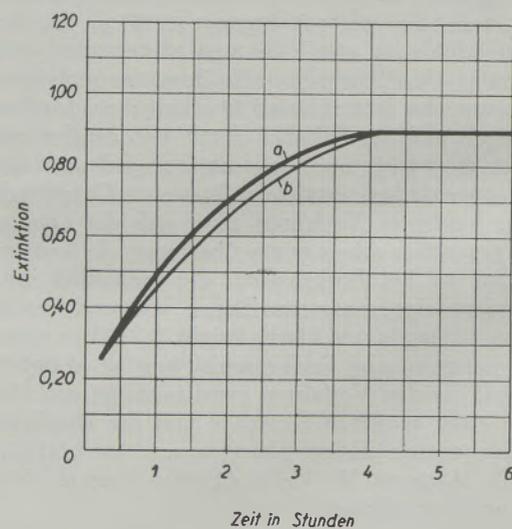


Abb. 2

Die Abb. 2 zeigt ferner den unterschiedlichen Verlauf der Extinktionslinien, wenn einmal eine frisch angesetzte Farbstofflösung, Linie a, das andere Mal eine 14 Tage alte Farbstofflösung, Linie b, angewendet werden. Wenn auch für die frisch zubereitete Lösung die jeweiligen Extinktionen ein klein wenig

höher liegen, so ist dies bedeutungslos, da, um eine Reproduzierbarkeit von Werten erzielen zu können, sowieso erst nach Eintritt des Absorptionsmaximums gemessen werden kann.

Diese Vorversuche zeigten nun schon Bedingungen für eine Versuchsausführung beim Photometrieren der Endlösung. Um eine größere Genauigkeit zu erzielen, wurde für alle folgenden Versuche das Wechsellichtphotometer (Wepho) der Fa. Zeiß-Opton verwendet, welches ein Pulfrichphotometer mit elektrischer Zusatzeinrichtung, bestehend aus Unterbrecher, Empfänger und Anzeigegerät, darstellt. Dieses Gerät

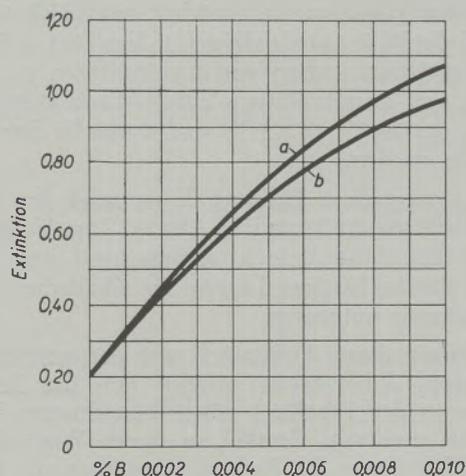


Abb. 3

gestattet an Stelle der visuellen Beurteilung der Helligkeitgleichheit der Sehfeldhälften die Beobachtung eines Zeigers am Meßinstrument. Für diese Versuchsarbeit wurde das Gerät mit der Nitalampe und dem Filter S 59 E verwendet, wobei für alle Messungen

10-mm-Küvetten gewählt wurden. Gemessen mit dem Wepho zeigen nun die Lösungen nach 4h den in Abb. 3 dargestellten Extinktionsverlauf, wobei die Linie höherer Extinktionen, Linie a, jenen Proben zukommt, bei denen Borsäurelösungen beim Abdampfen durch Zugabe von 0.5 g Na_2CO_3 p. a. alkalisch gehalten wurden, während die tiefer liegende Linie, Linie b, jenen Proben zukommt, bei denen die gleichen Mengen der Borsäurelösungen bei Zusatz von 15 ccm H_2SO_4 p. a. 1 + 6, entsprechend der späteren Durchführungsart für Stahlanalysen, beim Abdampfen sauer gehalten wurden. Aus den jeweils tiefer liegenden Extinktionen ist nun der erwartete Verlust an Borsäure ersichtlich. Um jedoch das Herinbringen von viel Na_2CO_3 — erforderlich zur Neutralisation der Schwefelsäure — zu vermeiden, wurden die Stahllösungen nach der Elektrolyse bewußt sauer abgedampft und zwar mit Hilfe eines Oberflächenverdampfers, welcher alle diese Versuchslösungen bei gleichen Volumina gleich rasch verdampft, wobei ein Kochen überhaupt vermieden wurde, und somit eine gleichartige Arbeitsweise einigermaßen gegeben erschien. Zur Prüfung sind die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Stähle vorgelegen.

Die als Borträger zum Erschmelzen verwendete Silcazlegierung soll nach Lieferantenangabe folgende Zusammensetzung haben:

| |
|------------|
| 0.52 % B |
| 6.9 % Al |
| 1.5 % C |
| 8.8 % Ca |
| 0.8 % Mn |
| 37.6 % Si |
| 8.8 % Ti |
| 4.2 % Zr |
| Rest Eisen |

Tabelle 1

| Stahl Nr. | Borzusatz kg Silcaz je 6 Stahl | Chemische Zusammensetzung | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Ti | Al | Zr |
| 1 | — | 0.33 | 1.06 | 1.20 | — | — | — | 0.01 | 0.05 | 0.01 |
| 1a | 2 | 0.33 | 1.15 | 1.20 | — | — | — | 0.02 | 0.05 | 0.01 |
| 1b | 4 | 0.34 | 1.23 | 1.20 | — | — | — | 0.03 | 0.09 | 0.02 |
| 1c | 6 | 0.34 | 1.15 | 1.20 | — | — | — | 0.04 | 0.10 | 0.02 |
| 2 | — | 0.13 | 0.14 | 0.42 | 1.15 | 0.63 | — | | | |
| 2a | 2 | 0.14 | 0.22 | 0.51 | 1.12 | 0.66 | — | | | |
| 3 | — | 0.37 | 0.28 | 0.58 | 0.96 | 0.61 | 0.15 | | | |
| 3a | 2 | 0.36 | 0.36 | 0.69 | 0.90 | 0.60 | 0.13 | | | |
| 4 | — | 0.35 | 0.22 | 0.40 | 1.41 | 0.64 | 0.16 | | | |
| 4a | 2 | 0.35 | 0.34 | 0.50 | 1.37 | 0.62 | 0.20 | | | |

Für die Naßanalyse stand ferner als Kontrollprobe die Probe Nr. 151 vom National Bureau of Standards mit einem Sollwert von 0.0027% Bor zur Verfügung.

Alle Analysen wurden nach folgender Arbeitsweise durchgeführt:

1 g der fein zerspannten Probe wurde in einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit Schliff und aufgesetztem Rückflußkühler in 15 ccm H_2SO_4 p. a. 1+6 bei mäßiger Wärme gelöst. Durch den Kühler wurden etwa 3 ccm H_2O_2 (10%ig) zur Oxydation langsam eingetropft und die Probe hernach 10 Min. gekocht. Nach Abkühlen wurden die Lösungen, die manchmal noch geringste Mengen einer sehr leichten, schwebenden, bräunlich bis schwarz aussehenden

p. a. wurde bis zum Auftreten der ersten Schwefelsäuredämpfe abgedampft. (Bei den mit 1 bis 1c bezeichneten Proben wurde inzwischen auch von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert). Alle so erhaltenen, abgedampften Proben wurden bei Zimmertemperatur mit 10 ccm Carminsäurelösung versetzt, mit conc. H_2SO_4 p. a. in 50 ccm Meßkolben mit Schliff überspült, mit derselben Säure zur Marke aufgefüllt und gut vermenget. Die Extinktionen wurden mit dem Wechsellichtphotometer nach dem Substitutionsverfahren nach 4 Stunden gemessen, wobei 10-mm-Küvetten, die Nitralampe und das Filter S 59 E verwendet wurden. Gemessen wurde gegen Wasser.

Auf diese Weise wurde zunächst eine Eichlinie erstellt auf der Basis Carbonyleisen, indem zur 1-g-Probe des Carbonyleisens schon vor dem Auflösen 1, 2, 3, 5 und 8 ccm Borsäurelösung entsprechend 0.001%, 0.002%, 0.003%, 0.005% und 0.008% Bor dazugegeben wurden.

Abb. 4 zeigt diese Eichlinie E; sie zeigt den gleichen Verlauf wie die Linie b in Abb. 3. Zum Vergleich wird die Extinktionslinie a, entsprechend dem Abdampfen der borhaltigen Lösung im alkalischen Medium nochmals mitgezeigt.

Auf Grund dieser Eichlinie E und der vorstehend geschilderten Arbeitsweise wurden nun die Borgehalte der in der Tabelle 1 näher bezeichneten Versuchsstähle ermittelt. Parallel zu dieser Wertermittlung wurden ferner die Proben, bezeichnet mit 1, 2, 3, 4, also jene, denen kein Bor zulegiert wurde, herangezogen zur Erstellung einer eigenen Eichlinie für jede dieser vier angegebenen Qualitäten, wobei der mit Hilfe der Carbonyleisenlinie gefundene Borwert in den mit 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Proben in Rechnung gestellt wurde. Nach der gleichen Arbeitsweise wurde auch der Normalstahl Nr. 151 des National Bureau of Standards mit einem Sollwert von 0.0027% B analysiert, wobei auch der sehr geringe Lösungsrückstand durch Aufschluß mit 0.5 g Na_2CO_3 p. a. miterfaßt wurde. In der Tabelle 2 sind nun diese Werte wiedergegeben.

Zu den bisherigen Ausführungen ist abschließend noch folgendes zu sagen. Nach den Angaben von Hatcher und Wilcox stören bei der Reaktion auf Bor mit Carminsäure Ge, Mo, Ce, Si und NH_4 nicht; ebensowenig, die Chloride von Ca, Mg, K und Na. Ein Einfluß der üblichen, in Naturwässern und in Extrakten von Pflanzenaschen vorkommenden Elemente ist nicht feststellbar.

Im vorliegenden Fall kann zuzüglich gesagt werden, daß auch Al, Ti und Zr nicht als Störelemente anzusehen sind, da der Verlauf der Eichlinien auf synthetischer Basis gleich ist mit dem, der auf Basis Stahl erstellt ist, in welchem, wie im Falle Stahltyp 1, 1a, 1b und 1c die drei genannten Elemente in den angegebenen Mengen vorhanden sind. Über die Form, in welcher nun das Bor im Stahl vorhanden ist, soll und kann im Rahmen dieser Arbeit nichts ausgesagt werden. Eine Aufklärung hierüber ist nach den Arbeiten von W. Koch (11) über die elektrolytische Isolierung von Metallcarbiden noch zu erwarten.

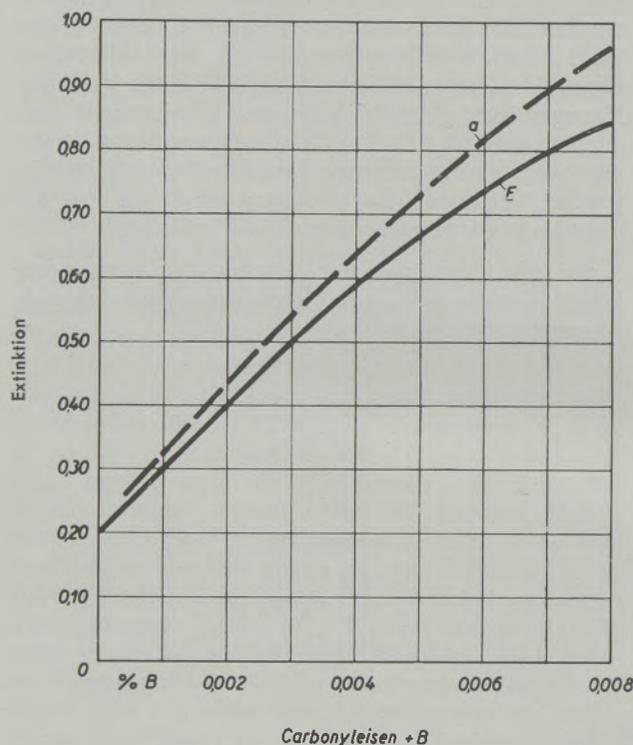


Abb. 4

Substanz erkennen ließen, in die Elektrolysenapparatur nach W. Koch (10), mit H_2O überspült und an der Hg-Kathode bei Stromstärken von 2 bis 4 A elektrolysiert, wobei die Spannungen bis 7 Volt betragen. Mangels einer rotierenden Anode wurde das Quecksilber mittels Glasrührer intensiv gerührt, während ein Platinblech als Anode verwendet wurde. Das Gesamtvolumen der zu elektrolysierenden Lösungen betrug etwa 130 ccm, die Gesamtelektrolysendauer war etwa 2 Stunden. Die Lösungen wurden hierauf ohne Stromunterbrechung in Bechergläser abgelassen. Um etwa in Lösung gegangenes Quecksilber abzuscheiden, wurden einige ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzugegeben; nach einigem Stehen in gelinder Wärme wurde der jeweils sehr minimale Niederschlag, her-rührend zum Teil auch von zusammengeballtem Mangandioxyd, filtriert und das Filtrat in Platinschalen aufgefangen. Nach Zugabe von 5 ccm H_2SO_4 conc.

Tabelle 2

| | Auswertung mit Carbonylisen-Eichlinie | Auswertung mit der jeweiligen Stahl-Eichlinie |
|---|---|--|
| 1 | 0.0006 % B 0.0007 % B | 0.0006 % B 0.0007 % B |
| 1a | 0.0017 % B 0.0018 % B | 0.0019 % B 0.0022 % B |
| 1b | 0.0030 % B 0.0032 % B | 0.0039 % B 0.0033 % B |
| 1c | 0.0043 % B 0.0043 % B | 0.0052 % B 0.0045 % B |
| 2 | 0.0004 % B | 0.0004 % B |
| 2a | 0.0010 % B 0.0012 % B | 0.0009 % B 0.0011 % B |
| 3 | 0.0006 % B | 0.0007 % B |
| 3a | 0.0015 % B 0.0012 % B | 0.0016 % B 0.0013 % B |
| 4 | 0.0004 % B | 0.0004 % B |
| 4a | 0.0014 % B | 0.0013 % B |
| Normstahl Nr. 151 Sollwert = 0.0027 % Bor | 0.0024 % B } mit Rück- 0.0025 % B } standauf- } schluß | 0.0023 % B |
| | 0.0018 % B } ohne Rück- 0.0020 % B } standauf- } schluß | |

Zur Feststellung eines Bor-Gehaltes, zunächst schon in der Probe 1 des Mn-Si-Vergütungsstahles (37 Mn Si5), soll noch im Kapitel II der gegenständlichen Arbeit einiges mehr, weil technologisch interessant, gesagt werden.

II.

Die spektralanalytische Bor-Bestimmung im Stahl wurde des öfteren schon beschrieben; insbesondere ist der Bericht von Charles H. Corliss und Bourdon F. Scribner (12) zu erwähnen. Diese amerikanischen Verfasser benutzten einen Littrow-Quarzspektrographen mit großer Dispersion und Zwischenabbildung der Lichtquelle und zur Anregung neben anderen auch ein Multi Source Unit mit zugeschalteter großer Kapazität („overdamped

condenser discharge“ mit z. B. 60 μ F). Untersucht wurden u. a. der Einfluß der Probenform- und Größe und der Elektrodenabstand in ihrer Auswirkung auf die Wärmeführung und Eignung der Lichtquelle. Als Eichproben dienten die sechs Standard-Borstähle für spektralanalytische Zwecke des National Bureau of Standards, das sind Stäbchen mit 5.6 mm ϕ mit den Borgehalten von 0.0006—0.0011—0.0027—0.0059—0.0091 und 0.0190 %. — Als erzielbare Genauigkeit der spektralanalytischen Borbestimmung geben Corliss und Scribner schließlich \pm 0.0002 % Bor bei Gehalten von 0.001 bis 0.005 % an, erhalten als Mittelwert aus einer größeren Zahl von Einzelbestimmungen.

Die Frage unserer Versuche war: welche Genauigkeit würde mit dem vorhandenen Fuess-Quarzspek-

trographen 110 c*), wenn man dabei die Lichtquelle nur mittels eines Kondensors auf die Kollimatorlinse einstellt, zu erhalten sein? — Es wird im folgenden naturgemäß nicht eigentlich Neues gebracht, sondern nur darüber berichtet, wie mit weniger leistungsfähigen Geräten ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden kann, wobei die erhaltenen Werte sich mit den auf nachchemisch-photometrischem Wege ermittelten praktisch decken.

Als Analysenlinie für Bor ist praktisch allein die Linie B I 2496.78 Å verwendbar, wozu zur Auswertung nach dem Dreilinienvorfahren (13) die benachbarten Fe I-Linien 2497.03 und 2496.54 Å traten. Der außerordentlich kleine Abstand der beiden Fe-Linien auf der Photoplatte von nur 0.056 mm war somit bestimmend für die Versuchsdurchführung.

Die Anregung mit dem Hochspannungs-Funkenerzeuger nach Feussner ist für niedere Borgehalte im Stahl nicht empfindlich genug und der Gleichstrombogen wegen zu großer Streuungen nicht zu gebrauchen. Daher verwendeten wir als geeignet das vorhandene zum Fuess'schen Stahlspektroskop gehörige Anregergerät, einen Wechselstrombogenanreger nach Pfeilsticker (14), bei dem ein Tesla-Transformator die Zündung bewirkt. Es erwies sich als günstiger, mit stärkerem Strom eine kürzere Zeit anzuregen — wir kamen schließlich zu 7.5 Ampère und 3 Sekunden — als mit weniger Strom eine längere Zeit. Damit steht im Zusammenhang, daß das Bor leichter verdampft als das Eisen, somit ein Verdampfgleichgewicht nicht erreichbar erscheint, und daß hierbei die Minderung des Boranteiles im emittierenden Metall Dampf, beeinflusst durch die Masse der Probe, von der Stromstärke und der damit erzielten Erhitzung an der Abfunkstelle abhängt. Das sonst bei der Anregung mit dem Feussner-Hochspannungsfunkens übliche Vorfunkens ist also im Falle des Bors nicht am Platz; man nimmt vielmehr jeweils eine neue Abfunkstelle unmittelbar zur Aufnahme. Ein wiederholtes Befunkens derselben Stelle läßt die fortschreitende Minderung der Boremission erkennen.

Da aber bei aller Umsicht auch Fehlwerte vorkommen, ist aus einer genügend großen Zahl (10 und mehr) Einzelbestimmungen der Mittelwert zu bilden; die hierzu untauglichen Fehlerwerte können erkannt und gestrichen werden.

Die Elektroden. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wurde als Elektrodenform die Flachprobe mit einer fremden Gegenelektrode verwendet; demzufolge wurden die 5.6 mm \ominus Standardborstahlstäbchen in ein Backenpaar eingespannt, um so durch Vergrößerung der Masse eine günstigere Wärmeleitung zu erzielen — siehe Abb. 5. Die Stirnflächen wurden vor jeder Aufnahme mit einer mittelfeinen Schlichtfeile blank gefeilt, wobei auf die Fernhaltung von Fremdstoffen besonders geachtet wurde.

Als Gegenelektrode benutzten wir, da die verfügbare reinste Ruhstrat-Spektralkohle noch in störenden Mengen Bor enthält, mit gutem Erfolg 5 mm \ominus

Stäbe aus spektralreinem Kupfer mit einer angedrehten Kegelspitze von 120°. Als obere Elektrode wurde der Kupferstab und als untere die Probe in das Stativ eingespannt; der Elektrodenabstand wurde auf 2.8 mm gehalten.

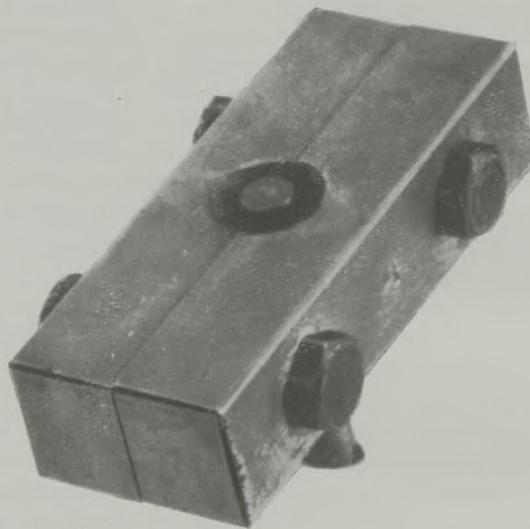


Abb. 5

Einspannbacken für Rundstab-Elektroden

Der Spektrograph. Um die maximale Linien-schärfe zu erhalten, wurden die Abstände Lichtquelle-Kondensorlinse-Spalt auf die im vorliegenden Falle zutreffende Wellenlänge von rund 2500 Å eingestellt und dementsprechend auch der Spalt auf die Kollimatorlinse genau fokussiert.

Der Spektrographenspalt mußte zwangsläufig ganz eng, und zwar 0.005 bis 0.007 mm genommen werden, um so die gegenseitige Überbestrahlung der engbenachbarten Linien, als Folge der wegen des geringen Borgehaltes notwendigen starken Belichtung, möglichst zu unterbinden. Aber auch bei so engem Spektrographenspalt waren dann die Linien-Intensitätsmessungen am Photometer noch gut möglich und es kann von der im allgemeinen beachteten Regel, der Photometerspalt dürfe zur Erzielung einwandfreier Messungen nur $\frac{2}{3}$ der projizierten Linienbreite überdecken, auch abgegangen werden.

Das Photometer. Zur Ausmessung der Linienintensitäten diente ein Zeiß-Spektrallinien-Schnellphotometer und zwar wurde mit den beiden Vorschlaglinsen, das ist mit 30facher Vergrößerung und einer Photometer-Spaltbreite von gleichbleibend 0.20 mm gearbeitet, wengleich damit die $\frac{2}{3}$ -Deckung schon überschritten ist. Wie das Bild 6a zeigt, tritt das Schwärzungsmaximum der einzelnen Linien noch genügend ausgeprägt in Erscheinung. Bei 0.30 mm Spaltbreite sind die Maxima bereits wesentlich flacher und bei 0.10 mm Spaltweite sind die Galvanometerausschläge zu gering. Abgelesen wurden die Anzeigen an der logarithmischen Skala.

Die Belichtungszeit ergab bei der beschriebenen Anregung die gewünschte Schwärzung der

*) Die Dispersion des Gerätes beträgt — gleich einem Zeiß Q 24 — bei 2500 Å etwa 8.5 Å/mm also nur rund $\frac{1}{4}$ derjenigen eines Littrowspektrographen.

Linien, und zwar sollte der Wert für Fe I 2497.03 Å möglichst 50 Teilstriche über der Schwärzung im Zwischenraum bei 2497.4 Å liegen und der Wert für Fe I 2496.54 Å unter 200 bleiben.

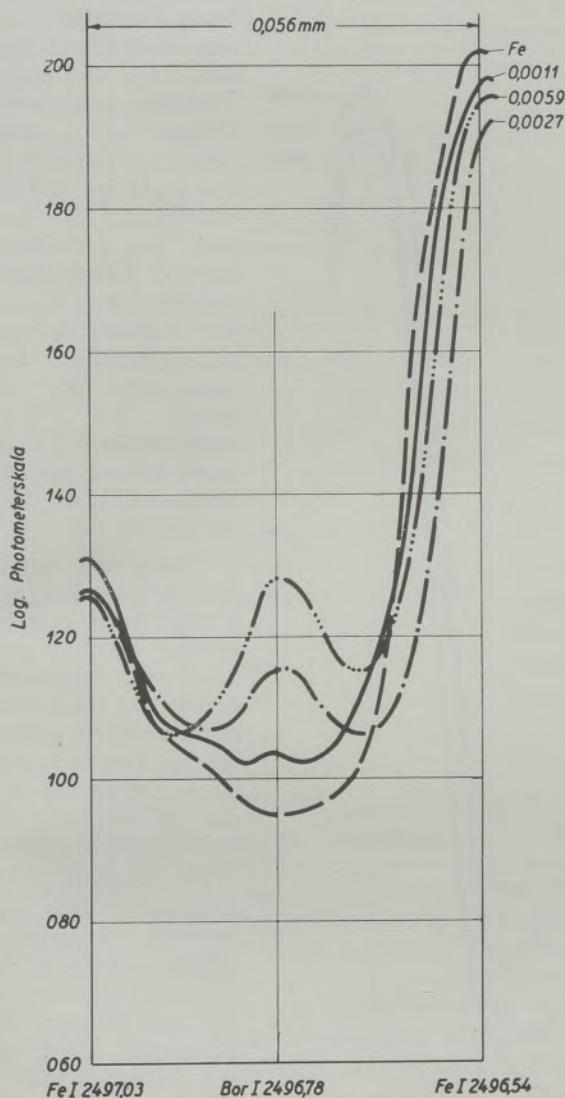


Abb. 6a

Schwärzungsverlauf der Analyselinien
angeregt mit dem Pfeilstickerbogen,
aufgenommen mit dem Fuess-Prismenspektrographen

Die Photoplatte und die Entwicklung. Verwendet wurden Gevaert-Platten der Type Scienta 35D65 9x18 mm, die sich wegen ihrer steilen Gradation und Feinkörnigkeit gut eignen. Entwickelt wurde nach der Pinselmethode von Hand im Metol-Hydrochinon-Entwickler DIN 4512*) in 5 Minuten bei 19° C. Im übrigen wurde wie üblich im sauren Fixierbad fixiert, dann gewässert und getrocknet.

*) Lösung A:

Metol 4 g
Hydrochinon 10 g
Kal. metabisulfid 30 g
Bromkali 2 g
dest. Wasser auf 1000 g

Lösung B:

Pottasche 100 g dest.
Wasser auf 1000 ccm
Zum Gebrauch:
1 Teil A + 1 Teil B
+ 2 Teile Wasser

Die Abb. 6a zeigt in stark vergrößerter Zeichnung den Schwärzungsverlauf der Analyselinien von Carbonyleisen und drei Borstandardstählen im Bereich von 2497.03 bis 2496.54 Å, wenn die Platte in Abständen von 0,005 zu 0,005 mm ausgemessen wird. Der tatsächliche Abstand der beiden Fe-Linien auf der Platte beträgt 0,056 mm.

Die Kurven in Abb. 6a zeigen sehr eindrucksvoll, wie sich — bildlich gesprochen — inmitten der beiden Eisenberge der Borberg über der Talsohle des Carbonyleisens mit steigendem Borgehalt höher aufbaut.

Die Auswertung und Berechnung erfolgt nach dem Dreilinienv erfahren von Scheibe und Schnettler (13). Aus den Meßwerten der Linien Fe I 2497.03 (Fe_n), B I 2496.78 (B) und Fe I 2496.54 Å (Fe_h) werden zunächst die Differenzen $Fe_h - Fe_n = Fe$ und $Fe_h - B = B$ ermittelt und daraus dann das Schwärzungsverhältnis $SV = \frac{B}{Fe}$ berechnet. In einem

Koordinatensystem werden die mit den Borstandardstählen erhaltenen SV-Werte in einer linearen Teilung als Abszisse und in logarithmischer Teilung die entsprechenden Bor-%-Gehalte als Ordinate eingesetzt und die Schnittpunkte zu einer Eichlinie vereinigt — Abb. 7, Kurve a. Aus dieser Eichkurve sind dann die Borgehalte in den Stählen unter genauer Einhaltung

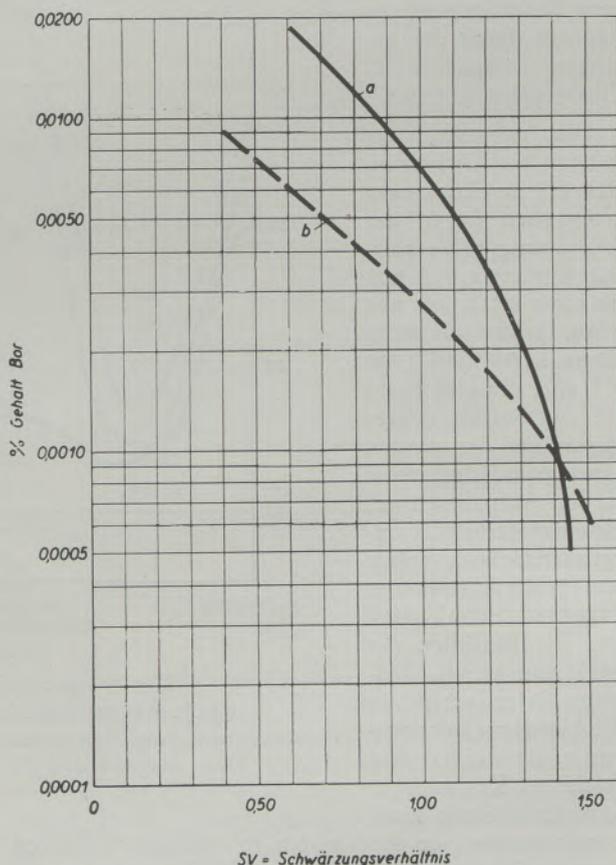


Abb. 7

Eichlinien für Bor

a) mit dem Prismenspektrographen
b) mit dem Gitterspektrographen

der gleichen Arbeitsweise aus dem Mittelwert einer größeren Zahl von Einzelbestimmungen zu ermitteln.

Versuche mit einem Gitterspektrographen. Nach Durchführung der oben beschriebenen Versuche war es möglich gewesen, auch mit einem 1.5 m ARL-Gitterspektrographen u. Anregung mit einem Multi Source Unit probeweise einige Aufnahmen zu machen*). Die Aufnahmedaten waren: Gleichstrom-Dauerbogen mit 60 μ F, 360 μ H, 35 Ω , Sek. Strom 7 Amp., Sek. Spannung 320 Volt (also eine „overdamped“ Kondensatorentladung), als Gegenelektrode ein 5 mm \varnothing Kupferstab mit 120° Kegelspitze in 3 mm Abstand, Spaltbreite 0.020 mm ohne Vorlinse, 2 Sek. Vorfunk- und 10 Sek. Belichtungszeit. Die längere Belichtungszeit ist bedingt durch die geringere Lichtstärke des Gitterspektrographen.

Die Aufnahmen ergaben: die Dispersion des 1.5 m Gitterspektrographen ist in der I. Ordnung im Verhältnis von etwa 7 Å/mm zu etwa 8.5 Å/mm nur etwas größer als beim Fuess 110 c (bei 2500 Å), aber das Linienbild ist wesentlich klarer gegenüber der starken Untergrundschwärzung in den Aufnahmen mit einem einfachen Quarzprismenspektrographen was für die Ausmessung entschieden von Vorteil ist. Die Borlinien des Spektrums der II. Ordnung fielen gerade in die Aufnahmelücke zwischen die beiden fest justierten Kassetten u. konnten deshalb nicht erfaßt werden; sie dürften bei so geringen Gehalten wegen der notwendig langen Belichtungszeit auch nicht mehr gut geeignet sein.

*) Herrn Prof. Dr. H. Hohn, Techn. Hochschule Wien, der es uns ermöglichte, an seinem Institut mit diesem Gerät zu arbeiten, sei auch an dieser Stelle nochmals gedankt.

Die Abb. 6b zeigt den Schwärzungsverlauf der Linien beim Gitterspektrographen analog der Abb. 6a, ebenfalls mit dem Zeiß-Photometer gemessen. Es ist festzustellen: ein größerer Abstand der Linien

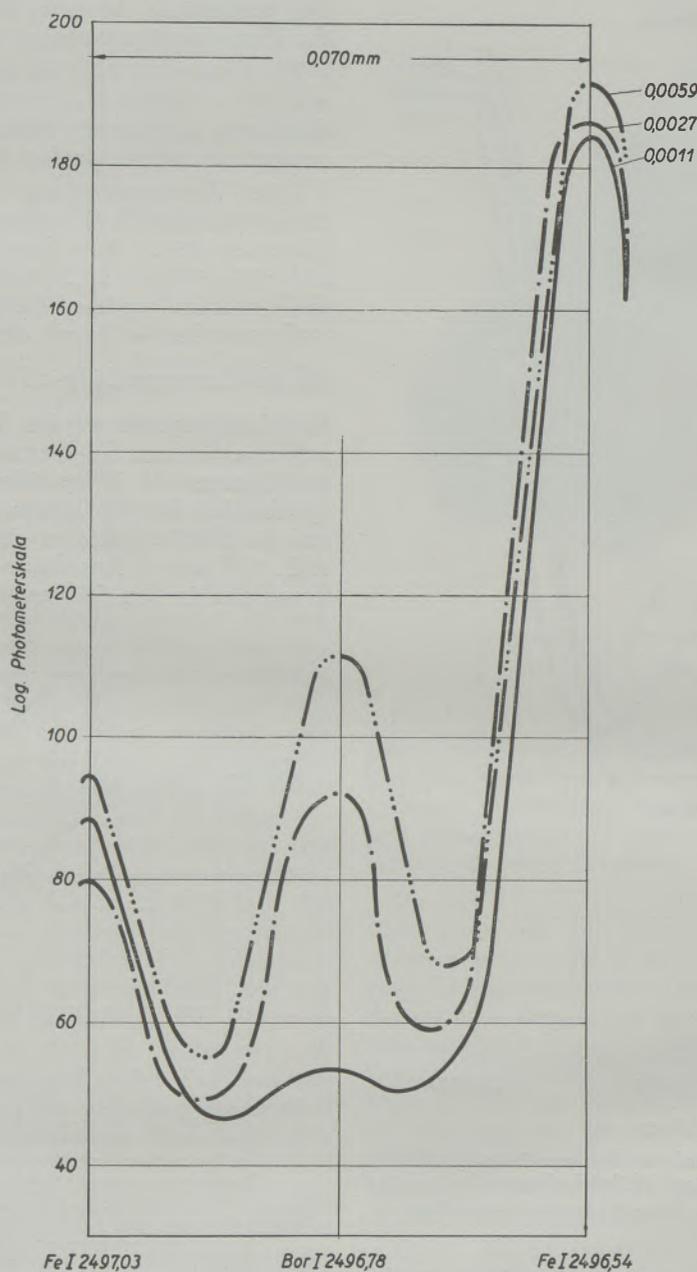


Abb. 6b

Schwärzungsverlauf der Analysenlinien
angeregt mit dem Multi Source Unit als „overdamped“
Kondensatorentladung, aufgenommen mit dem ARL-Gitterspektrographen

zufolge der etwas größeren Dispersion (0.070 mm auf der Platte), steilere Berge und tiefere Täler wegen des klareren Untergrundes, sowie eine im Verhältnis zu den Fe-Linien stärkere Schwärzung der Borlinie. Bei der „overdamped“ Kondensatorentladung wird also bei der längeren Anreizezeit gegenüber dem Eisen mehr Bor verdampft, das Schwärzungsverhältnis SV wird damit kleiner und die Eichkurve flacher (Abb. 7 Kurve b).

Wenngleich gemäß den Umständen nur 4 Aufnahmen gemacht werden konnten und dabei auch Streuwerte anfielen, so ergeben die Mittelwerte im ganzen gesehen eine recht gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Pfeilstickeranregung.

Die Genauigkeit der spektralanalytisch ermittelten Borgehalte, erhalten mit einem Prismenspektrographen in der beschriebenen Arbeitsweise, kann als Mittelwert aus 10–12 Einzelbestimmungen

bei Gehalten von 0.001 bis 0.005 % Bor mit etwa ± 0.0005 % bewertet werden. Die Übereinstimmung der spektralanalytisch mit den naßchemisch-photometrisch ermittelten Werten ist in Anbetracht der niedrigen Gehalte durchaus befriedigend. Im Verlauf der Versuche zeigte es

sich, daß sich die beiden Verfahren in ausgezeichneter Weise stützen und ergänzen. So konnte zum Beispiel spektralanalytisch schnell und einfach die Borfreiheit von Stählen ermittelt werden. Damit war die Möglichkeit gegeben, zur Aufstellung der Eichlinie, synthetische Proben durch Auflösung eines

Tabelle 3

| Probe | Prismen- spektogr. | | Gitter- spektogr. | | Naß- chem. % B | |
|--------------------------------------|-----------------------|------|----------------------|------|----------------------|--------|
| | SV | % B | SV | % B | | |
| Bor-Standard-Stähle | 0.0006 % | 1.44 | 1.52 | | | |
| | 0.0011 % | 1.39 | 1.36 | | | |
| | 0.0027 % | 1.26 | 0.99 | | | |
| | 0.0059 % | 1.05 | 0.68 | | | |
| | 0.0091 % | 0.89 | 0.40 | | | |
| | 0.0190 % | 0.57 | — | | | |
| Versuchs-Stähle (Siehe Tabelle 1) | 1 | 1.42 | 0.0008 | 1.57 | 0.0005 | 0.0006 |
| | 1a | 1.28 | 0.0024 | 1.13 | 0.0021 | 0.0019 |
| | 1b | 1.20 | 0.0034 | 0.99 | 0.0028 | 0.0033 |
| | 1c | 1.09 | 0.0051 | 0.77 | 0.0046 | 0.0046 |
| | 2 | 1.53 | <0.0003 | | | 0.0004 |
| | 2a | 1.45 | 0.0005 | | | 0.0010 |
| | 3 | 1.58 | <0.0003 | | | 0.0006 |
| | 3a | 1.41 | 0.0009 | | | 0.0014 |
| | 4 | 1.50 | <0.0003 | | | 0.0004 |
| | 4a | 1.40 | 0.0010 | | | 0.0011 |

solchen Stahles und Zusatz gestaffelter Borsäuremengen herzustellen. Es war nämlich die interessante Feststellung zu machen, daß aus dem sauren Hochfrequenzofen erschmolzene Stähle oftmals etwas Bor enthalten, da bei der Zustellung des Tiegels Borsäure zur Frittung verwendet wird. In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von G. E. Speight (15) verwiesen, welche sich mit der Möglichkeit, Bor durch Reduktion seiner Oxyde in den Stahl einzubringen, befaßt. Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, nimmt bei einer Schmelzenfolge von unlegierten Stählen (die Zahl nach dem Querstrich gibt die Reihung der Schmelzen an) der Borgehalt bis 0 % ab, während bei einer Schmelze eines Si-Cr-Stahles (9301/3) diese

Gesetzmäßigkeit nicht zu erkennen ist. Schmelzen aus einem frisch zugestellten Lichtbogenofen (15107 und 15108) sind natürlich frei von Bor.

Ist die Erstellung von Eichstählen auf Grund naßchemischer Analysen eine Grundvoraussetzung für die quantitative Spektralanalyse, ist andererseits die Spektralanalyse — sofern einmal eine Spektrallinie als frei von Koinzidenzen festgestellt ist — den störenden Einflüssen der naßchemischen Verfahren, die auch einmal durch zufällige oder unbewußt anwesende Kationen oder Anionen verursacht werden, nicht mehr ausgesetzt. Die Linie B I 2496.78 Å ist z. B. auch durch die hohen Legierungsgehalte der 18/8-Stähle nicht gestört.

Zweifellos wirken eine große Dispersion, eine Zwischenabbildung, eine geringe Untergrundschwärzung bzw. ein klares und scharfes Spektrum sowie die Auswertung anhand einer Seidel-Transformation (16) verbessernd, aber von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit und Gleichmäßigkeit der Ergebnisse ist in erster Linie die Reproduzierbarkeit der Anregung, die zu der notwendig gleichbleibenden Emission führt, wie dies von anderer Stelle gesagt wird (17). In dieser Richtung verdienen wohl der Einfluß des Temperaturverlaufes an der Abfunkstelle in bezug auf eine unerwünschte Überhitzung und die eine störende Selbstumkehr verursachenden Metalldämpfe ein besonderes Augenmerk.

Tabelle 4

| Schmelze Nr. | Bor |
|--------------|----------|
| 9277/1 | 0.0013 % |
| 9280/4 | 0.0000 % |
| 9299/1 | 0.0010 % |
| 9301/3 | 0.0014 % |
| 9323/1 | 0.0009 % |
| 9325/3 | 0.0008 % |
| 15107 | 0.0000 % |
| 15108 | 0.0000 % |

Zusammenfassung

Neben einem kurzen Überblick über einige bereits bekannte Verfahren zur Bestimmung des Bors auf naßanalytischem Weg, wird ein neues Verfahren bekanntgegeben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die oxydierte Stahllösung zunächst einer Elektrolyse an einer Quecksilberkathode unterworfen wird, worauf das Bor, welches sich quantitativ im Elektrolyten befindet, mit Hilfe von Carminsäure in einem Farbkomplex übergeführt, der photometrisch ausgewertet wird. Eine Arbeitsvorschrift wird bekanntgegeben.

Für die spektralanalytische Bestimmung wird die Brauchbarkeit eines in der amerikanischen Literatur angegebenen Verfahrens, das einen Littrow-Quarzspektrographen mit „Multi-Source-Unit“-Anregung benützt, für einen Fuess 110 c-Quarzspektrographen ohne diesen Hochleistungs-Anreger überprüft. Es wird gezeigt, daß mit einem Wechselstrom-Bogenanreger nach Pfeilsticker, unter Benützung der Linien Fe I 2497.03, B I 2496.78 und Fe 2496.54, gut brauchbare Ergebnisse zu erzielen sind, welche sich mit den auf naßchemischem Wege ermittelten Werten praktisch decken.

Summary.

Aside from a brief review of the known methods of boron determination by means of the conventional wet analysis a new method is described in which the oxidized steel solution is first subjected to a mercury cathode electrolysis, whereupon the boron present in the electrolyte is, with the aid of carminic acid, transformed into an organic color complex which can be utilized employing conventional photometric methods. Directions for the application of this method are given. The applicability of a method described in the American literature using a quartz

Littrow spectrograph with „Multi-Source-Unit“ excitation to a Fuess 110 c quartz spectrograph without this high-power excitation unit is investigated in connection with the spectrometric determination of boron. It is shown that with Pfeilsticker alternating current arc excitation using the lines Fe I 2497.03, B I 2496.78 and Fe I 2496.54 good results, which practically coincide with the values determined by the conventional analytic methods, are obtained.

Résumé

A part d'un résumé sur les méthodes déjà connues pour la détermination du bore par l'analyse humide, les auteurs indiquent un nouveau procédé où la solution d'acier oxydé est soumise d'abord à une électrolyse de cathode à mercure. Puis le bore présent dans l'électrolyte est transformé par l'acide de carmine dans un complexe organique de couleur qui peut être utilisé en employant les méthodes photométriques habituelles. — Les auteurs donnent des instructions quant à l'application de cette méthode.

— L'utilité d'une méthode décrite dans la littérature américaine utilisant un spectrographe à quartz système Littrow à l'excitation de „Multi-Source-Unit“ pour déterminer la teneur en bore est examinée. Des résultats excellents étaient obtenus par l'excitation à arc courant alternatif système Pfeilsticker en utilisant les lignes Fe I 2497.03, B I 2496.78 et Fe I 2496.54. Ces résultats coïncident en effet avec les valeurs obtenues par les méthodes analytiques habituelles.

Literaturverzeichnis

- Hague, John, L., u. Harry A. Bright, Journal of Research nat. Bureau Standards 21, 125.31, August 1938, Washington.
- Kelly, Margaret W., C 1952, Nr. 21, S. 3380.
- Rudolph, G. A., u. L. C. Flickinger, Analyt. 68, 206, 1943.
- Kar, H. A., Metals & Alloys, Juli 1938, S. 175/177.
- Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. 1935.
- Krainer, H., u. M. Kroneis, Stahl und Eisen 72 (1952) Heft 26, S. 1652/57.
- Tschischewski, N., Ind. Eng. Chem. 18, 607, 1926.
- Etheridge, A. T., Die Bestimmung von Al im Stahl Analyt. 54 (1929) S. 141/44.
- Hatcher, I. T., u. L. V. Wilcox, Analytical Chemistry 22, 567/569, 1950.
- Koch, W., Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Band II, 1941, S. 508. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des VDEh, Verlag Stahleisen.
- Desgleichen S. 447.
- U. S. Department of Commerce — National Bureau of Standards Research Paper RP 1705: Zur Bestimmung von Bor im Stahl.
- Scheibe, G., u. O. Schnettler: Naturwiss. 18, 953 (1930) 19, 134 (1931).
- Pfeilsticker, K., Z. Elektrochem. 43, 719 (1937).
- Speight, G. E., J. Iron & Steel Inst. 1952, Vol. 171 S. 147.
- Seidel, W., s. H. Kaiser: Spectrochim. Acta 2, 1941 41.
- Fitzer, E., Österr. Chem. Ztg. 53 (1952) S. 3, 39 und 60.

Beiträge zur Umstellung von SM-Öfen auf Ölfeuerung

Von F. Bartu, Zürich

(Die Wirtschaftlichkeit der Ölbeheizung; Möglichkeit der Vergrößerung der Kapazität bei Umstellung generatorgasbeheizter SM-Öfen auf Ölfeuerung; zweckmäßige konstruktive Maßnahmen; Untersuchungen über den Einfluß des Öldurchsatzes, des Zerstäubungsmittels, des Luftüberschusses und der Bewegungsenergie des Ölstrahles auf die Form und Eigenschaften der Flamme; Einfluß der Viskosität des Öles; Gaszusatz bei Ölfeuerung; konstruktive Durchbildung der Luftschächte und Schlackenammern; Hängekonstruktionen für den Unterofen; Überprüfung der Gitterung, der Luftzufuhr und des Essenzuges.)

(The economy of oil-firing; the possibility of increasing the capacity of open-hearth furnaces by changing from producer gas to oil-firing; constructional adaption; investigation of the influence of various factors, such as rate of oil input, atomizing agent, excess air, kinetic energy of the oil jet, upon the properties of the flame; influence of the viscosity of the fuel oil; addition of gas to the fuel oil; design and constructional details of the air uptakes and slag pockets; suspended construction of the lower furnace; checking of the checkerwork, air supply and stack draft.)

(Possibilité de l'augmentation de la capacité en transformant les fours Martin du chauffage au gaz de gazogène au chauffage à huile; mesures constructives convenables; études sur l'influence du débit de l'huile, le dispositif de l'atomisation, de l'excédent d'air et de l'énergie de vitesse du jet d'huile sur la forme et la caractéristique de la flamme; l'influence de la viscosité de l'huile; addition du gaz au chauffage à huile; execution constructive des gaines verticales à air et des chambres à scories; construction de suspension de l'infrastructure; examen des empilages; de l'admission d'air et du tirage.)

Bis zum Ende des ersten Weltkrieges wurden fast alle SM-Öfen in Europa mit Generatorgas beheizt. Später wurde in Deutschland die Koksofengasfeuerung eingeführt und einige SM-Öfen in osteuropäischen Staaten auf Öl oder Erdgas umgestellt. Im großen Ausmaß ging man aber erst vor kurzem in Europa zur Ölfeuerung über. Die unmittelbare Veranlassung dazu boten entweder die Erschließungen neuer nationaler Ölvorkommen, wie zum Beispiel in Österreich, oder die Senkung der Ölpreise infolge Steigerung der gesamten Ölproduktion und Verringerung der Transportkosten. Länder ohne eigene Vorkommen an hochwertigen Brennstoffen, wie z. B. Schweden, stellten ihre Importe weitgehend von Kohle auf Öl um. In den USA ist die Ölfeuerung am stärksten verbreitet. In Pittsburgh werden die SM-Öfen mit Öl beheizt, obwohl neben den Hüttenwerken die Kohlengruben liegen. Die Tendenz, zur Ölfeuerung überzugehen, wird auch in Zukunft in Europa bestehen und für die SM-Öfen noch beträchtlich zunehmen. Der Verfasser will deshalb auf Grund seiner Praxis und der reichen Erfahrungen seiner Mitarbeiter auf dem Gebiete der Ölfeuerung auf wichtige Fragen hinweisen, die bei der Umstellung der SM-Öfen von Generatorgasheizung auf Feuerung mit flüssigen Brennstoffen zu beachten sind. Die folgenden Überlegungen gelten sinngemäß auch für Öfen mit Koksofengas- oder Erdgasbeheizung.

Die Gruppe der Armgase (Gichtgas, Generatorgas, Mischgas) unterscheidet sich von der Gruppe der flüssigen Brennstoffe und Reichgase, wie schon der Name sagt, in der Wertigkeit der Verbrennungswärme; für den SM-Ofenbetrieb müssen bei Verwendung der Armgase zur Erzielung der notwendigen Flammentemperatur Gas und Luft vorgewärmt werden, während bei Beheizung der Öfen mit Öl, Koksofengas oder Erdgas die Vorwärmung der Luft allein genügt. Der Entfall der Gaskammern und der Kanäle vor und nach den Gaskammern, der gassseitigen Umsteuerorgane sowie die mögliche Vereinfachung der

Armierung und die Verkleinerung der Ofenköpfe sind als große Vorteile bekannt und machen, besonders im Hinblick auf die Steinersparnis, einen Umbau der Öfen sehr lohnend. Leider versäumt man in vielen Fällen den richtigen Zeitpunkt für den Übergang zum flüssigen Brennstoff, weil man die Wirtschaftlichkeit der Umstellung auf Ölfeuerung häufig erst dann zu studieren beginnt, wenn der Kalorienpreis des Öles bereits unter dem Kalorienpreis der Kohle liegt. Bis dahin hatte man aber übersehen, daß der Generatorgasbetrieb, speziell bei alten Anlagen, die oft nur einen Wirkungsgrad von 70 bis 75 % haben, zusätzliche Lohn- und Energiekosten erfordert und wegen der notwendigen periodischen Reinigungsarbeiten an der Gasleitung und den Gasventilen, außer zusätzlichen geldlichen Aufwand, noch Produktionsverluste zur Folge hat.

Die Umstellung von Generatorgas auf Öl oder Kaltgas soll nicht allein eine Vereinfachung des Ofens bringen, sondern es sollen auch andere Verbesserungsmöglichkeiten ausgenutzt oder zumindest geprüft werden, wie z. B. die Frage der Erhöhung des Schmelzgewichtes. Wenn die vielfach sehr langen Brennerköpfe der Generatorgasöfen durch kurze und raumsparende Konstruktionen ersetzt werden, wird in den meisten Fällen beträchtlicher Raum gewonnen, der für die Vergrößerung des Herdes ausgenutzt werden sollte. Die höhere Wertigkeit der reichen Brennstoffe im Vergleich zu Generatorgas läßt auch eine größere Badtiefe zu, d. h. einen gewichtsmäßig höheren Einsatz/m² Herdfläche. Durch Vergrößerung des Herdes und Erhöhung der Herdbelastung wird es in vielen Fällen möglich sein, das Schmelzgewicht des Ofens beträchtlich erhöhen. Beispielsweise konnte ein 40-t-Generatorgasofen mit einer Herdfläche von 27 m² auf einen 80-t-Ölofen mit einer Herdfläche von 40 m² umgebaut werden. Bei der gegebenen Feldlänge, die seinerzeit nur den Bau eines 40-t-Ofens zuließ, konnte ohne Einschränkung ein 80-t-Ölofen untergebracht werden. Von den örtlichen Verhältnissen

hängt es ab, ob man für die Erhöhung der Ofenkapazität die zulässige Belastung des Gießkranes als obere Grenze annimmt, oder den Abstich in zwei Pfannen unter Verwendung einer Gabelrinne bevorzugt. Die Anwendung der Gabelrinne, um zwei Pfannen zu füllen, ist seit langem bekannt und in einer Reihe von Stahlwerken eingeführt. In den USA und in Mitteleuropa wird die Gabelrinne seit vielen Jahren verwendet, in Frankreich hingegen ist dieses Hilfsmittel noch fast unbekannt. Ein Stahlwerker, der noch nie mit einer Gabelrinne gearbeitet hat, steht der Einführung begrifflicherweise skeptisch gegenüber, doch hat sich immer wieder gezeigt, daß die Ofenmannschaft nach einigen Versuchen sehr bald die richtige Form der Rinnenausmauerung findet, um ein gleichmäßiges Füllen der beiden Pfannen zu gewährleisten. Von den verschiedenen Varianten beim Abstechen über die Gabelrinne werden zwei am häufigsten verwendet: das gleichzeitige Füllen der beiden Pfannen mit Stahl und Schlacke und das Füllen der Pfannen nacheinander.

Bei Erhöhung des Schmelzgewichtes und stärkerer Beheizung des Ofens wird auch eine Vergrößerung des Querschnittes des Ofenprofils und eine größere Entfernung zwischen Herdsohle und Gewölbescheitel erforderlich, weil sonst der Verschleiß des Gewölbes und des Herdraummauerwerkes stark ansteigen würde. Bei der Umstellung auf Öl- oder Kaltgasfeuerung mit gleichzeitiger Vergrößerung der Ofenkapazität wird also die Neukonstruktion des gesamten Oberofens zweckmäßig sein. Man wird außerdem die Frage einer basischen Zustellung des Oberofens prüfen müssen, falls man bisher mit Silika gearbeitet hat. Die Wirtschaftlichkeit der basischen Zustellung wird in den meisten Fällen nicht allein durch Verlängerung der Haltbarkeit erreicht, sondern wesentliche Faktoren für die Rentabilität der basischen Steine sind Leistungssteigerung und Brennstoffersparnis. Die Umstellung eines Ofens auf Öl- oder Kaltgasfeuerung gibt gerade für diese Faktoren grundlegende Voraussetzungen. Man sollte deshalb den Oberofen basisch zustellen oder zumindest so bauen, daß nachträglich ohne Änderung der Armierung ein basisches Gewölbe aufgesetzt werden kann.

Bei der Beheizung mit Koksofengas und Karburierung mit Braunkohlenstaub oder geringen Mengen flüssiger Brennstoffe herrscht der Einschachtofen vor, während für die Beheizung mit Öl der Zweischachtofen weitaus am stärksten verbreitet ist. Bei letzterem ist zu unterscheiden zwischen der amerikanischen Bauweise mit besonders großen Schachtquerschnitten, Brennerblock mit Hundehütte und zum Herd hin fallendem Kopfgewölbe und der Bauart Maerz mit den kleineren Schachtquerschnitten und Kopfabmessungen und dem zum Herd hin ansteigenden Gewölbe.

Abb. 1 zeigt schematisch einen Maerz-Ofen im Vergleich zur amerikanischen Bauart (1). Die Skizze, in der beide Ofenkonstruktionen übereinander gezeichnet sind, mit den Stirnwänden in gleichen Ebenen, läßt den großen Unterschied im Platzbedarf der Ofenköpfe deutlich erkennen; bei Verwendung des Maerz-Kopfes ist es möglich, eine um 15—20 % größere Herdfläche unterzubringen. Das Steinvolumen

dieses Kopfes beträgt nur etwa die Hälfte der amerikanischen Konstruktion.

Über die Ausbildung der Ofenköpfe und die verschiedenen Ölbrenner sind in der Literatur zahlreiche Angaben zu finden, weshalb in diesem Aufsatz nicht näher darauf eingegangen wird. Hingegen soll eine Zusammenfassung der Versuche des „Comité International d'Etudes sur le rayonnement des flammes“ gebracht werden nach einem Bericht (2) von M. M. Michaud in der „Commission d'Ingénieurs des Acières Martin“. Zweck dieser Untersuchungen war, den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Wärmeausstrahlung einer Ölflamme zu erforschen. Als Ofenraum diente eine Verbrennungskammer von 7 m Länge und 2 m lichter Breite und Höhe. Es handelte sich demnach nicht um kleine Laboratoriumsexperimente, sondern um Großversuche, die den industriellen Bedingungen schon sehr nahe kamen. Trotzdem bestanden gegenüber den Vorgängen in einem SM-Ofen noch wesentliche Unterschiede. Die Verbrennungsluft war kalt, im SM-Ofen hingegen trifft sie hoch vorgewärmt mit dem Brennstoff zusammen; im SM-Ofen beeinflusst die Strahlung der heißen Ofenwände die Verdampfung des Öles und die Aufspaltung der schweren Kohlenwasserstoffe. Die Mischungsvorgänge sind im SM-Ofen etwas anders und, was sehr wichtig ist, die Wärmeübertragung von der Flamme auf das Gut erfolgt im SM-Ofen nicht allein durch Strahlung, sondern auch durch Konvektion, wobei letztere besonders beim Einschmelzen sehr wirksam ist. Trotzdem lassen die umfangreichen Versuche sichere Rückschlüsse auf die Wärmeübertragung im SM-Ofen zu. Sie bestätigen auch die Richtigkeit der bisher vom Verfasser und seinen Mitarbeitern vertretenen Ansicht.

Auf ihrem Weg durch den Ofen weist jede Flamme eine Stelle auf, an welcher die Wärmeabstrahlung an das Gut oder die Umgebung ein Maximum ist, und zwar dort, wo der Höchstwert des Produktes aus Emissionsvermögen \times 4. Potenz der absoluten Flammentemperatur erreicht wird. Die Versuche in der Verbrennungskammer zeigten nun, daß beim üblichen Heizöl das Strahlungsmaximum um 17 % kleiner ist als bei einer Feuerung mit Teer, und daß dieses Maximum weiter entfernt von der Brennermündung liegt. Auch die gesamte, von der Flamme abgestrahlte Wärme ist bei Teerfeuerung wesentlich größer als bei der Heizölflamme.

Eine Vergrößerung der Brennstoffmenge um 39 % gibt eine längere und intensiver strahlende Flamme, wobei die Wärmeabgabe im Strahlungsmaximum um etwa 8 % höher ist und diese Stelle weiter vom Brenner entfernt liegt. Diese Feststellung wird in gleicher Weise auch für die Gasfeuerung gelten und bestätigt nur die praktischen Erfahrungen im Ofenbau. Die bei der Vergrößerung der Brennstoffmenge eintretende Änderung des Flammenbildes steht leider im Gegensatz zu den metallurgischen Erfordernissen des Chargenablaufes, denn beim Einschmelzen mit großen Brennstoffmengen wäre eine kürzere Flamme erwünscht, beim Fertigmachen mit reduzierter Brennstoffzufuhr hingegen eine lange, gut strahlende Flamme.

Sehr wertvoll sind die Feststellungen über den Einfluß des Zerstäubungsmittels. Obwohl rein rechnerisch der Vorteil der Preßluftzerstäubung nachgewiesen werden kann und bereits mehrere praktische Versuche dies bestätigten, wird mit Rücksicht auf die amerikanische Betriebsweise immer wieder die Frage nach dem geeignetsten Zerstäubungsmittel gestellt. Die Versuche in der Verbrennungskammer zeigten bei

Der allgemeine Einfluß des Luftfaktors der Verbrennung ist bekannt; mit zunehmendem Luftüberschuß muß die Wärmeabgabe im Herdraum abfallen. Auch die hier zitierten Versuche brachten dieses Ergebnis und die spezielle Feststellung, daß bei beispielsweise 25 % Luftüberschuß die Verminderung der Strahlung am Beginn der Flamme geringer ist, gegen deren Ende hin jedoch fühlbarer wird. Diese

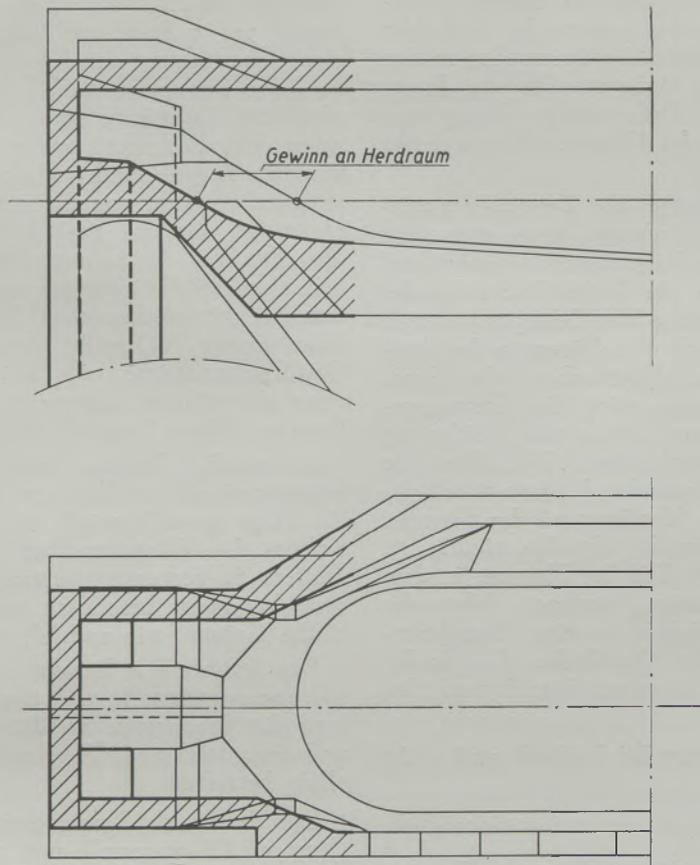


Abb. 1

Brennerkopf amerikanischer Bauart und Bauart Maerz

Dampfzerstäubung ein Strahlungsmaximum um 11 % geringer als bei der Verwendung von Preßluft, wobei die Stelle der optimalen Verhältnisse bei Dampfzerstäubung etwa 10 % weiter vom Brenner entfernt lag. Auch die über die gesamte Länge der Flamme abgestrahlten Wärmemengen waren bei der Dampfzerstäubung geringer. Der Verfasser hat schon in früheren Aufsätzen (1) die Ansicht vertreten, daß man in den amerikanischen Öfen zur Herabsetzung der Flammentemperatur mit Dampf zerstäubt, d. h. um die Haltbarkeit der Silikagewölbe zu verbessern. Es ist klar, daß die Erniedrigung der Flammentemperatur mit einer schlechteren Ausnützung des Brennstoffes Hand in Hand geht und bei basisch zugestellten Oberöfen eine unnütze Brennstoffvergeudung bedeutet. Es ist auch bekannt, daß die Leistungen der europäischen Öfen höher liegen als die der amerikanischen Anlagen.

Tatsache verdient Beachtung bei Verwendung von Ölen mit hohem Schwefelgehalt. Während man in den USA einen Schwefelgehalt bis etwa 1 % zuläßt, ist man in Europa vielfach gezwungen, mit Heizölen von 3 % Schwefel und mehr zu arbeiten. Die Praxis hat gezeigt, daß auch solche Brennstoffe verwendbar sind, wenn mit entsprechend hohem Luftüberschuß, speziell während des Einschmelzens, gearbeitet wird. Man darf jedoch nicht die wärmetechnischen Nachteile des großen Luftüberschusses übersehen und Wärmeverbrauchsdaten fordern, die nur bei geringem Luftüberschuß erreicht werden können. Wenn die Verwendung schwefelreichen Öles starken wirtschaftlichen Anreiz gibt, kann man auch mit zwei Ölsorten arbeiten, beim Einschmelzen mit schwefelreichem Öl und großem Luftüberschuß, beim Fertigmachen mit einer schwefelarmen Sorte und kleinerem Luftfaktor. Voraussetzung dafür ist die Aufstellung mehrerer Ölbehälter.

Der Einfluß der Bewegungsenergie des Brennstoffstrahles und der Menge des Zerstäubungsmittels wurde in der Verbrennungskammer an verschiedenen Ölbrennern untersucht, wobei alle verwendeten Brenner Außenzerstäubung hatten. Der Einfluß der Bewegungsenergie ist sehr bedeutend; eine Erhöhung verringert die Wärmeabgabe der Flamme auf deren ganzen Länge durch Verminderung des Strahlungsfaktors. Die bei den Versuchen gemessenen Unterschiede in der Wärmeabstrahlung der Flamme betragen bis zu 40 % und waren gegen das Ende der Flamme größer als am Beginn. Leider wurden in den Veröffentlichungen keine Meßwerte für die Bewegungsenergie angegeben. Daß erhöhte Bewegungsenergie eine Verkürzung der Flamme gibt, ist leicht verständlich.

Eine Erhöhung der Menge des Zerstäubungsmittels wirkt sich in gleicher Richtung, wenn auch nicht so intensiv, aus. Die Resultate dieser Versuche sind wiederum ein Beweis für die Richtigkeit folgender Überlegungen: Bei Erhöhung der Bewegungsenergie des Brennstoffstrahles durch Verkleinerung der Austrittsöffnung des Öl-Preßluftgemisches oder durch Erhöhung der Preßluftmenge wird die Flammgeschwindigkeit im Herdraum erhöht und gleichzeitig der Flammenquerschnitt verkleinert. Vor allem die Dicke der auf dem Bad liegenden Flamme wird vermindert. Damit muß der Schwärzegrad der Flamme, der gegen Ende des Ausbrandes ohnedies niedrig ist, weiter abfallen. Im ersten Teil der Flamme, in dem zwar hohes Emissionsvermögen vorliegt, führt die Erhöhung der Geschwindigkeit zu einer Verkleinerung der wärmeabgebenden Oberfläche. Die Forderung an den Ölbrenner und seinen Betrieb muß also lauten:

Art des Zerstäubungsmittels: Preßluft und nicht Dampf;

Menge und Austrittsenergie: so gering wie möglich.

Diese Forderung gilt sinngemäß auch für den Hochdruckzerstäuber, der für die Formgebung der Flamme ein hochgespanntes gasförmiges Medium benötigt.

Nun hat in manchen Öfen der Öl-Preßluftstrahl nicht allein die Aufgabe, die Flamme zu führen, sondern er muß auch die Verbrennungsluft ansaugen, wie beispielsweise beim Einschachtofen mit durchgehendem horizontalem Gewölbe. Zweifelsohne braucht in diesem Fall der Brennstoffstrahl eine höhere Bewegungsenergie, und es müssen die oben genannten Nachteile auftreten. Die ungenügende Haltbarkeit des Führungsbogens beim Einschachtofen mit gegen den Herd hin fallendem Luftzuggewölbe veranlaßte ein Stahlwerk, ihre bislang hervorragend arbeitenden Öfen versuchsweise mit waagrechten Luftzuggewölben auszustatten; die Ergebnisse dieser Änderung waren negativ, ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der vorhin genannten Überlegungen. Es ist anzunehmen, daß eine Verminderung des Schwärzgrades der Flamme zufolge Erhöhung der Bewegungsenergie in der ersten Periode des Einschmelzens nicht von großem Einfluß ist, da während dieser Zeit der konvektive Wärmeübergang eine beträchtliche Rolle

spielt und das nutzbare Temperaturgefälle hoch ist. Der Unterschied in der Einschmelzgeschwindigkeit muß aber fühlbar werden, wenn die Schrottmengen einmal flach geschmolzen sind und vor allem während des Fertigmachens. Durch eine relativ höhere Brennstoffzufuhr während der Raffinierzeit, d. h. durch nicht so starkes Abdrehen des Öles kann der Mangel des kleineren Emissionsvermögens und der schlechteren Wärmeübertragung der Flamme wieder beseitigt werden, was aber einen erhöhten Ölverbrauch pro t Stahl zur Folge hat und die Gefahr einer Überhitzung der Kammern in sich birgt. Eine zu hohe Bewegungsenergie der Flamme kann auch schädliche Rücktriftströmungen im Herdraum hervorrufen. Wie Beobachtungen an SM-Öfen bestätigten, wird durch eine starke Injektorwirkung des Brennstoffstrahles nicht nur die gesamte Verbrennungsluft angesaugt, sondern zusätzlich noch Rauchgase, die über den Weg des kleinsten Widerstandes, also unter dem Herdgewölbe entgegen der Richtung der Flamme zum Brenner zurückströmen. Der Rauchgasstrom bringt dabei immer FeO-reiche Atmosphäre an die heiße Gewölbeinnenfläche, was bei basischen Steinen zu einer übermäßigen Infiltration und zu einem starken Bursting führen kann.

In manchen Werken sind kombinierte Öl-Gasfeuerungen an SM-Öfen zu finden, weshalb öfters die Frage gestellt wird, ob nicht ein Zusatz von Kaltgas den Wärmehaushalt und die Leistung eines Ölofens zu verbessern vermag. Die gemischte Feuerung hat meist besondere wirtschaftliche oder technische Gründe, wie nachfolgende Beispiele zeigen:

Das Stahlwerk A bezieht sowohl Öl als auch Erdgas von auswärts. Je nach der augenblicklichen Preislage der Brennstoffe werden die Öfen mit Erdgas und einer stärkeren Ölkarburierung oder nur mit Öl allein betrieben.

Das Stahlwerk B mit eigener Kokerei hat seine Öfen auf Öl umgestellt und setzt Koksgas nur dann zu, wenn in der Hütte ein Koksgasüberschuß besteht.

Das Stahlwerk C setzt dem Öl Erdgas zu, um den Schwefelgehalt des Brennstoffes zu drücken.

Das Stahlwerk D betreibt zwar seine Öfen mit Kaltgas, karburiert aber mit 30 % Öl, weil die Flammenstrahlung bei höheren Ölmengen wesentlich besser ist und preislich kein sehr großer Unterschied zwischen den beiden Brennstoffen besteht.

Die Hütte E hat sich vertraglich verpflichtet, von auswärts bestimmte Kaltgasmengen zu beziehen. Wenn die gasgefeuerten Wärme- und Glühöfen abgestellt werden, kommt das dort eingesparte Gas in das Stahlwerk und ersetzt zeitweise einen Teil des Heizöles. Ähnliche Verhältnisse liegen vielfach in den amerikanischen Stahlwerken vor, besonders über das Wochenende. Nach den amerikanischen Erfahrungen kann der Gaszusatz (Koksgas oder Erdgas) bei ölgefeuerten Öfen nicht über 30 bis 35 % der gesamten Wärmezufuhr gesteigert werden ohne Absinken der Ofenleistung. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Untersuchungen des „Comité International d'Etudes sur le rayonnement des flammes“ über den Einfluß des Zusatzes von Koksofengas diese Erfah-

rungen bestätigen. Nach den Versuchsergebnissen ist die Auswirkung des zugesetzten Kaltgases auf das Emissionsvermögen der Flamme unbedeutend, solange weniger als 30 % der gesamten Wärmemenge durch Gas zugeführt wird. Bei größeren Gasmengen hingegen tritt ein merkbarer Abgang der Strahlungsintensität der Flamme ein.

auf dem Kontinent ist ein 80-t-Maerz-Ofen im Saarland.

Der FeO-Gehalt der Rauchgase führt vor allem zu einer starken Beanspruchung der Spiegel und Schächte. Da der Verschleiß an diesen Wänden um so stärker wird, je größer die Rauchgasgeschwindigkeit und je rascher die Umlenkung des Rauchgasstromes ist,

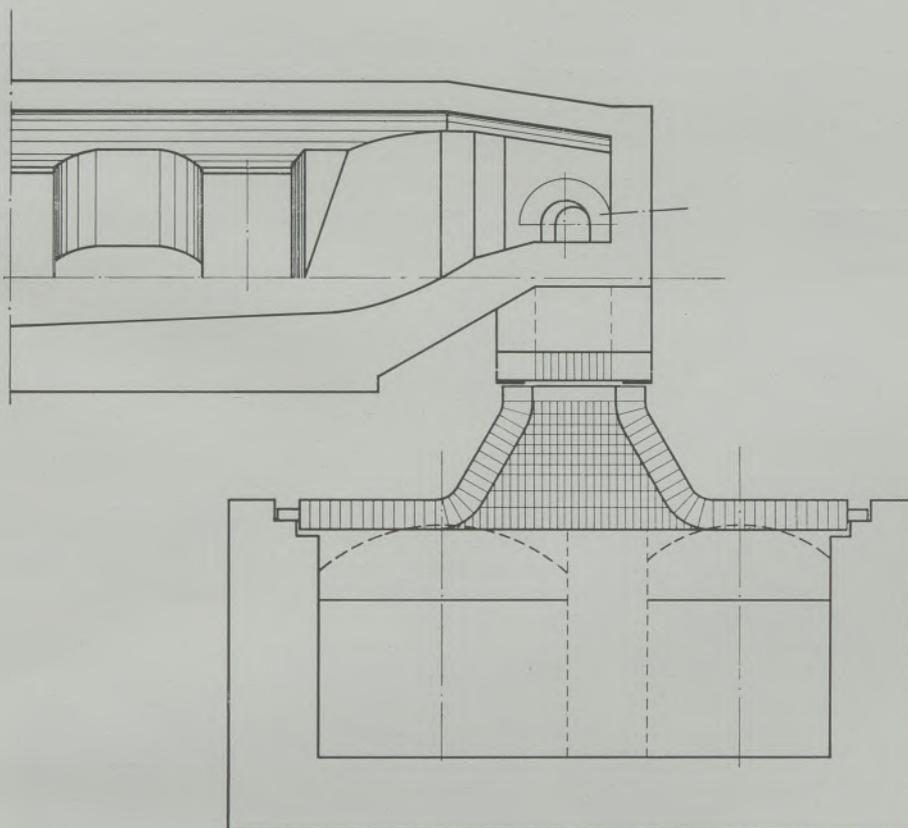


Abb. 2

Umbau eines SM-Ofens von Generatorgas- auf Ölfeuerung bei gleichzeitiger Vergrößerung der Kapazität

Obwohl bei den Öl- und Kaltgasöfen die Brennerköpfe viel einfacher als bei den Generatorgasöfen sind und z. B. der zweiseitig beheizte Mauerwerkblock zwischen den Gas- und Luftzügen nicht besteht, ist die Beanspruchung durch die Rauchgase trotzdem sehr stark. Die höhere Arbeitstemperatur führt zwangsläufig zu einer höheren Abgastemperatur und zu einer stärkeren Erhitzung des Mauerwerkes in den Köpfen und Schächten. Dazu kommen, speziell bei der Ölfeuerung, größere FeO-Mengen in den Abgasen, die eine stärkere Infiltration in den basischen Steinen und einen größeren Bursting-Effekt zur Folge haben. Die Erhöhung des FeO-Gehaltes ist eine Folge der höheren Flammentemperatur und bei der Ölflamme auch eine Folge der größeren kinetischen Energie. Besonders intensiv ist die FeO-Rauchbildung bei Teerbeheizung, worauf bei der Konstruktion der Abgaswege Rücksicht genommen werden muß. Leider liegen über teergefeuerte SM-Öfen nur einzelne Resultate vor und der einzige in Betrieb befindliche SM-Ofen mit reiner Teerfeuerung

wurde in englischen Arbeiten vorgeschlagen, beim Einschachtofen den Luftschacht stark zu neigen und zu knacken, um auf diese Weise einen allmählichen Übergang von der waagrechten Herdflamme zum lotrechten Eintritt der Rauchgase in die Schlackenammer zu erreichen. Eine solche Ausführung erfordert aber viel Platz und steht im Gegensatz zu den Vorschlägen in diesem Aufsatz, bei der Umstellung auf Öl den freiwerdenden Raum für die Vergrößerung der Ofenkapazität auszunützen. Es erscheint zweckmäßiger, bei Beheizung mit flüssigen Brennstoffen oder Kaltgasen den stärkeren Angriff durch FeO-Staub in Kauf zu nehmen, den Verschleiß jedoch auf einen möglichst kleinen Bereich zu beschränken, diesen mit besonders geeigneten Steinen zu vermauern und für eine leichte Reparatur dieser Stellen zu sorgen. Eine Lösung nach diesem Gedanken wird in Abb. 2 gezeigt.

Am abziehenden Kopf müssen die Rauchgase um etwa 90° umgelenkt werden, wofür eine bestimmte Schachtlänge erforderlich ist. Diese Länge ist um so

kleiner, je geringer die Schachtweite in Richtung Ofenlängsachse und je kleiner das Verhältnis Schachtquerschnitt : Kopfquerschnitt ist. Am kürzesten ist die erforderliche Mindestlänge deshalb beim Maerz-Ofen. Nach der sogenannten Umlenkstrecke bedarf der Rauchgasstrom nicht mehr der Führung durch Kanalwände. Es ist deshalb zweckmäßig, den unteren Teil der Schächte so auszubilden, daß der Rauchgasstrom sich vom Mauerwerk ablösen kann, wodurch die Beanspruchung der Steine wesentlich vermindert wird. Dies wird durch die bekannten trompetenförmigen Erweiterungen der Schächte erreicht, die gleichzeitig auch eine Verringerung der Geschwindig-

der Schlackenammerdecke. Mit der Hängekonstruktion ist auch das Problem der basischen Zustellung der Schlackenammern einwandfrei gelöst, denn der Sandbelag des Bodens läßt sich leicht durch eine Dolomitschüttung ersetzen und an Stelle von Silika können ohne weiteres basische Wände gebaut werden.

Bei Umstellung eines heißgasgefeuerten SM-Ofens auf Öl- oder Kaltgasbeheizung müssen im allgemeinen alle vier Kammern, also auch die bisherigen Gaskammern für die Luftvorwärmung verwendet werden. Es muß vor dem Versuch gewarnt werden, die Gaskammern einfach auszuschalten und mit den Luftkammern allein zu arbeiten, auch wenn diese für die

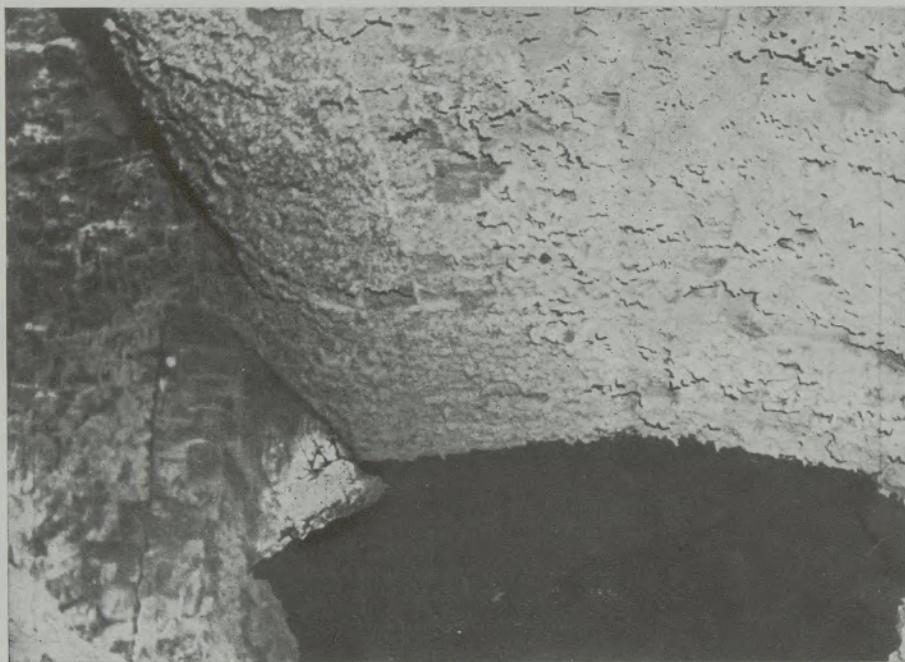


Abb. 3

Hängegewölbe über der Schlackenammer an einem 120 t ölgefeuerten SM-Ofen nach 1 Betriebsjahr

keit und Verbesserung der Staubabscheidung in den Schlackenammern zur Folge haben. Entsprechende trompetenförmige Erweiterungen sind bekannt, wurden jedoch bisher immer als selbsttragende Konstruktionen ausgeführt. Während die Beanspruchung durch die Rauchgase bei solchen Erweiterungen mit dem Öffnungswinkel absinkt, steigt die statische Beanspruchung der Steine mit Vergrößerung des Öffnungswinkels beträchtlich an. Man war daher bei der alten Bauweise gezwungen, aus statischen Gründen einen relativ kleinen Öffnungswinkel zu wählen. Bei Anwendung einer Hängekonstruktion wird jedoch die statische Beanspruchung der Steine weitgehend fortgenommen und speziell bei Magnesitchromsteinen, eine höhere Haltbarkeit erreicht. Bei der Hängekonstruktion für die Schachtmündungen und Schlackenammergewölbe entfallen die sogenannten Tragkränze im Schlackenammergewölbe und somit auch die zusätzlichen statischen Beanspruchungen im Mauerwerk

Generatorgasfeuerung ausreichen. Solche Versuche haben fast ausnahmslos negative Resultate ergeben, weil es meist nicht möglich war, die ganze Rauchgasmenge ohne Überhitzung des Gitterwerkes nur durch die alte Luftkammer abzuführen und weil infolge der zu geringen Gitterwerks-Heizfläche die Luft nicht entsprechend vorgewärmt werden konnte.

Bei der Umstellung eines Generatorgasofens auf Öl- oder Kaltgasfeuerung werden bei Anwendung der Hängekonstruktion noch ganz besondere Vorteile erzielt. Nach der alten Bauweise wurden beim Wechsel der Beheizungsart die Trennwände zwischen den Gas- und Luftschlackenammern durchbrochen und die Öffnung überwölbt; es war dies keine ideale Konstruktion, die aber mangels einer besseren Bauweise angewandt werden mußte. Da die gesamten Rauchgase zuerst durch eine Schlackenammer strömten und erst dort geteilt wurden, wurde diese

erste Schlackenammer sehr stark beaufschlagt und mußte fast die gesamte Staub- und Schlackenmenge aufnehmen. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich in der ersten Schlackenammer große Schlackenberge, die meist den Durchbruch verlegten und die gleichmäßige Beaufschlagung der beiden Gitterwerke verhinderten. Außerdem war das Mauerwerk um den Durchbruch wegen der doppelseitigen Beheizung sehr stark beansprucht. Es ist bekannt, daß bei basischer Zustellung die Schlackenammern sich viel rascher füllen als bei saurer Zustellung. Der basische Flug-

stau erfuhren, erzielt man mit derselben Konstruktion im Unterofen zufolge der bereits tieferen Temperaturen und der geringeren Temperaturwechselbeanspruchung ganz ausgezeichnete Resultate. Abb. 3 zeigt eine Hängedecke über der Schlackenammer in einem 120 t ölgefeuerten Ofen nach 12 Betriebsmonaten. Bei der Bauart Maerz (3) werden für die basische Hängedecke ungebrannte, blechummantelte Magnesitchrom- oder Chrommagnesitsteine verwendet, mit einem in der kalten Außenseite eingepreßten Blechbügel (Ferroclip). Die Tragkonstruktion

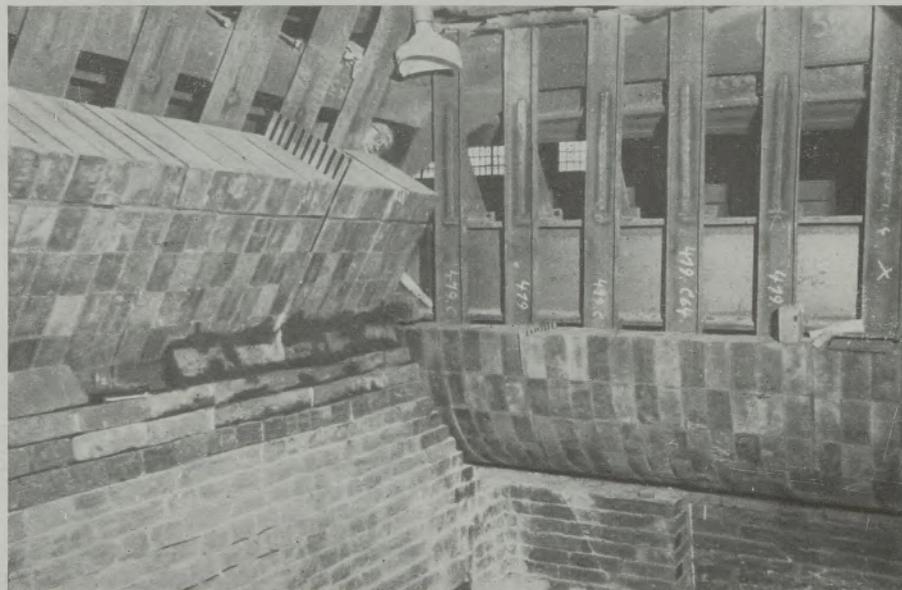


Abb. 4

Tragkonstruktion und Vermauerung im unteren Teil eines Luftschachtes
120 t Ölofen

staub kann mit dem sauren Boden und der abfließenden Silikamasse der Seitenwände und des Gewölbes eine sehr dichte Schlacke bilden, während bei basischer Zustellung der Schlackenammern der Flugstaub außerordentlich voluminös anfällt. Wenn man nun unter Anwendung der Hängekonstruktion die Trennwand zwischen den beiden Schlackenammern wegnimmt, läßt sich das Volumen der effektiv wirksamen Schlackenammer um den Raum der Trennwand und das Volumen der zweiten Schlackenammer vergrößern. Die unten stark erweiterte Schachtmündung berücksichtigt auch die Bildung eines Kegels der Schlacke, der sogar in den Schacht etwas hineinwachsen kann, ohne die Strömung der Rauchgase zu stören. Bei Einführung der Ölfeuerung, und ganz besonders bei Umstellung der Schlackenammerausmauerung von basisch auf sauer, muß versucht werden, die Schlackenammersohle so tief als möglich zu legen. Auch eine Änderung der Stirnwandarmierung wird zweckmäßig sein, um breite Arbeitsöffnungen für das Aufräumen der Schlacke zu schaffen.

Während die Versuche mit basischen ebenen Hängedecken im Oberofen bisher keine größere Verbrei-

besteht aus einfachen gebogenen I-Profilen, in denen die Ferroclipsteine eingehängt und gleichzeitig abgestützt werden, Abb. 4. Die Hängebügel werden aus Blechen gestanzt. Die gesamte Tragkonstruktion ist überaus einfach und billig und der Verschleiß der Steine bis an die äußerste Grenze möglich.

Die ebene Schlackenammerdecke führt zwangsläufig zur Konstruktion einer ebenen Gitterkammerdecke und umgekehrt. Erst mit ebenen Decken am Unterofen kann man eine gleichmäßige Beaufschlagung des Gitterwerkes erreichen, weil nur dann jedem Gitterwerksteil ein gleich großer Strömungsquerschnitt über der Feuerbrücke entspricht. Zweckmäßig wird man auch die Trennwand zwischen den Regeneratoren abreißen und damit nicht nur feuerfestes Material einsparen, sondern auch Raum für zusätzliches Gitterwerk schaffen, eine Maßnahme, die bei ehemals knappen Kammern oder bei Vergrößerung des Oberofens sehr wertvoll sein kann. Die ebene Kammerdecke wird vorteilhaft mit basischen Steinen und nach der gleichen Bauart wie die Hängekonstruktion über der Schlackenammer ausgeführt, während für eine Ausführung in Spezial-

schatotte die Konstruktion nach Abb. 5 zu wählen wäre.

Die Gitterung muß beim Übergang von der Generatorgas- auf die Ölfeuerung meist geändert werden, wobei folgendes zu beachten ist: Der Wasserwert der Rauchgase aus dem Herdraum ($\text{Rauchgasmenge} \times \text{spezifische Wärme} \times \text{Temperatur}$) steht bei jedem Brennstoff in einem bestimmten Verhältnis zum Wasserwert der vorzuwärmenden Medien. Beim Ge-

beanspruchung standhalten können. Magnesitische Steine werden auch für diesen Zweck allgemein Eingang finden.

Die Einrichtungen für die Luftversorgung des Ofens müssen überprüft werden. Während bei Generatorgasbeheizung je 1000 Brennstoffkalorien bei luftsatter Verbrennung nur $0,86 \text{ Nm}^3$ Luft erforderlich sind, benötigen 1000 Kalorien bei Ölfeuerung $1,0 \text{ Nm}^3$ Luft. Es muß ferner beachtet werden, daß

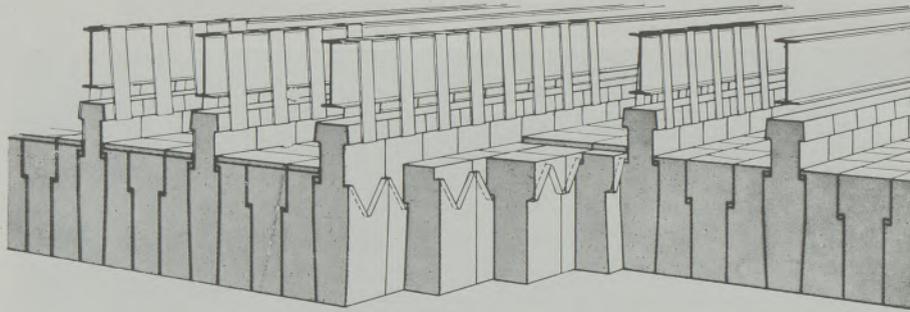


Abb. 5

Hängedeeke System Maerz

neratorgas ist der Wasserwert der Rauchgase relativ klein zum Wärmebedarf für die Vorwärmung von Brennstoff und Luft; bei der Ölfeuerung stehen für die Vorwärmung der Verbrennungsluft viel größere Rauchgas- und Wärmemengen zur Verfügung. Die Vorwärmung der Luft kann bei Öl- oder Kaltgasfeuerung viel höher getrieben werden, was eine Herabsetzung des Wärmeverbrauches und Erhöhung der Stundenleistung möglich macht. Das Gitterwerk muß daher so gebaut werden, daß ein intensiver Wärmeübergang vom Rauchgas an die Verbrennungsluft gewährleistet wird und es müssen Spezialsteine verwendet werden, die einer erhöhten Temperatur-

Heizöle mit höherem Schwefelgehalt während des Einschmelzens mit größerem Luftüberschuß verfeuert werden müssen. Dieser Luftüberschuß erhöht leider den Wärmeverbrauch des Ofens, eine Tatsache, die beim Vergleich des Brennstoffverbrauches ölgefeuerter Öfen unbedingt berücksichtigt werden muß.

Auch an den Umsteuerorganen werden Änderungen erforderlich, oder Vereinfachungen zweckmäßig sein. Bei Vergrößerung der Herdfläche und stärkerer Beheizung des Ofens, besonders bei Verbrennung von S_2 -reichen Heizölen mit höherem Luftüberschuß, werden weit größere Rauchgasmenen als bisher anfallen. In vielen Fällen werden die vorhandenen Um-

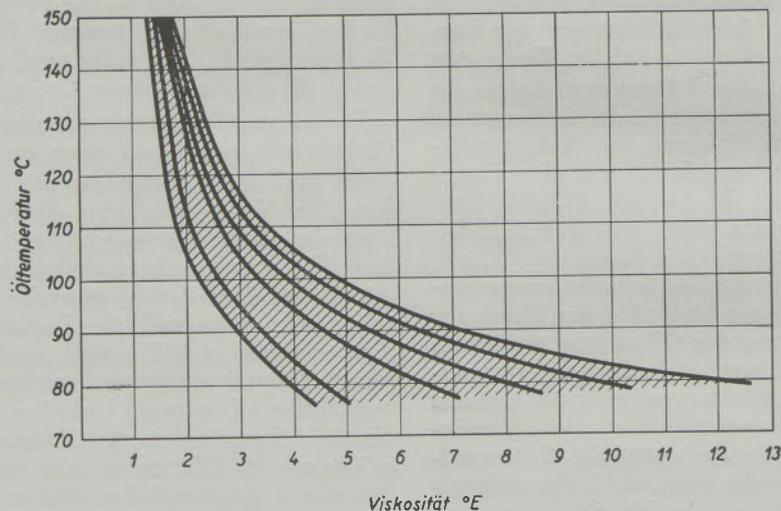


Abb. 6

Viskositätsunterschiede von Heizölen gleicher Qualitätsmarke

steuervorrichtungen für Gas und Luft nicht mehr ausreichen und zweckmäßig durch ein einziges Luftumstellorgan zu ersetzen sein. Viele der bestehenden SM-Öfen verfügen nur über einen knappen Essenzug, der allein schon eine sonst mögliche Leistungssteigerung begrenzt. In den meisten Fällen findet man Essen, die seinerzeit unter Zugrundelegung einer kleineren Ofenleistung oder Ofenkapazität gebaut wurden und die für die vorgeschlagene Umstellung eines Ofens auf Ölfeuerung nicht ausreichen. Es wäre ein schwerer Fehler, aus Ersparnisgründen sich mit einem Mangel an Essenzug abzufinden. Man gäbe damit nicht nur die Möglichkeit einer Leistungssteigerung beim Übergang zu Ölfeuerung aus der Hand, sondern müßte auch einen stärkeren Verschleiß, speziell am Mauerwerk des Oberofens in Kauf nehmen. Es gibt heute moderne, leistungsfähige und bewährte Saugzuganlagen, deren Anschaffungskosten durch Vergrößerung der Zugreserve des Ofens kurzfristig amortisiert werden. Beim Übergang zur Öl-

feuerung wird auch zu untersuchen sein, ob nicht günstige Voraussetzungen für die Aufstellung eines Abhitzekessels entstehen, da die Abgase den Ofen im allgemeinen mit höherer Temperatur als bei Generatorgasbeheizung verlassen.

Schließlich wird auch die bestehende Meßanlage zu ändern und die Einrichtung von Reglern zu prüfen sein. Besondere Aufmerksamkeit ist der Erzielung einer gleichbleibenden Viscosität und einer möglichst hohen Vorwärmung des Öles zuzuwenden. Nach bisher unveröffentlichten, sehr interessanten Untersuchungen von E. Neumann, kann die Viscosität von Mazout aus ein und demselben Erdölgebiet ganz beträchtlich schwanken, wobei die Schwankungen um so größer sind, je tiefer die Vorwärmung des Öles ist (Abb. 6).

Abschließend soll noch festgestellt werden, daß dieser Aufsatz nicht als Rezept für den Umbau von SM-Öfen auf Ölfeuerung anzusehen ist, sondern nur als eine Besprechung wichtiger Einzelheiten, die bei der Fülle der Fragen leicht übersehen werden können.

Zusammenfassung

Die Ölfeuerung wurde in Europa erst nach dem zweiten Weltkrieg in großem Ausmaß eingeführt. Obgleich die Vorteile der Ölfeuerung bekannt sind, versäumt man des öfteren den richtigen Zeitpunkt für die Umstellung. Die Kapazität bestehender Stahlwerksanlagen kann beim Übergang zur Ölbeheizung oftmals beträchtlich vergrößert werden. Besonders wertvoll ist die Verwendung des Brennerkopfes System Maerz, der im Vergleich zur amerikanischen Bauart eine größere Herdfläche zuläßt.

Über die Strahlungsseigenschaften der Ölflamme wurden in der letzten Zeit genaue Untersuchungen gemacht: Die Preßluftzerstäubung ist besser als die Dampfzerstäubung; die Bewegungsenergie des Brenn-

stoffstrahles und die Menge des Zerstäubungsmittels sollen möglichst gering sein; der Luftüberschuß vermindert das Strahlungsvermögen der Flamme.

Die starke Beanspruchung des Mauerwerkes der Köpfe läßt sich durch geeignete Konstruktionen und unter Verwendung von Hängedecken auf einen kleinen Bereich beschränken. Die Gas- und Luftschlackenkammern sowie die Gas- und Luftgitterkammern können vereinigt werden, wobei Raum für die Staubabscheidung gewonnen, die Gitterheizfläche vergrößert und feuerfestes Material oft in beträchtlichem Ausmaß eingespart wird.

Schließlich müssen auch Umsteuerorgane, die Luftzufuhr und die Zuganlagen überprüft werden.

Summary

It was not until after the second world war that oil-firing has been widely adopted in Europe. Although the advantages of oil-firing are well known, it is frequently neglected to make the change at the right moment. By the adoption of oil-firing the capacity of existing steel plants can be considerably increased. In particular, the adoption of port ends of Maerz design proves of great advantage on account of the increased hearth area that becomes available as compared with the American design. The radiation properties of the flame were, in recent times, closely investigated. Air pressure atomization is better than steam atomization. The kinetic energy of the jet of flame and the quantity of the atomizing

agent should be held to a minimum. Excess air lessens the radiant energy of the flame. Excess wear of the port end brickwork can be avoided by suitable design in conjunction with suspended roof construction. The gas and air slag pockets as well as the gas and air checker chambers can be combined resulting in a single slag pocket and a single checker chamber, so that additional space will become available for dust separation and the enlargement of the checker area, and, furthermore, a saving of refractory material can be effected.

The reserving mechanism, the air supply, as well as the flues must also be checked.

Résumé

Le chauffage à huile en Europe ne fut introduit qu'après la seconde guerre mondiale dans une forte mesure. Bien que les avantages du chauffage à huile

soient bien connus, on laisse souvent passer le moment exact de la transformation. La transformation des fours au chauffage à huile permet parfois d'aug-

menter considérablement le capacité des aciéries. — L'utilisation de la tête de brûleur système Maerz permettant une plus grande surface de la sole au rapport de la construction américaine est surtout importante. Récemment on a entrepris des recherches précises sur la radiation de la flamme à huile. L'atomisation à air comprimé est meilleure que l'atomisation à vapeur. L'énergie de mouvement du jet et la quantité du moyen de l'atomisation devraient être aussi petites que possible; l'excédent d'air réduit la capacité de radiation de la flamme.

En utilisant des voûtes suspendues et des constructions convenables la forte sollicitation de la maçonnerie des têtes de brûleur est diminuée sensiblement. — Les chambres à crasses côté air et côté gaz ainsi que les empilages des chambres à gaz et à air peuvent être réunies, de cette manière on pourra gagner de la place pour le dépôt des poussières, élargir la surface d'empilage et économiser du matériau réfractaire.

Finalement les organes d'inversion, l'admission d'air et les dispositifs de tirage seront examinés. —

Literaturverzeichnis

1. Bartu, F., Die SM-Ofenanlagen der amerikanischen Stahlindustrie I, Radex-Rundschau 1951, Seite 111-114.
2. Circulaire d'informations techniques (Centre de documentation sidérurgique) 1953, Seiten 1109-1121.
3. Bartu, F., Hängekonstruktion für Schachtmündungen und Schlackengewölbe, Radex-Rundschau 1953, Seiten 86-91.

Zur Darstellung und Deutung von Kornverteilungen

Von H. zur Strassen, Wiesbaden-Biebrich

(Verschiedene Anschauungen über die „richtige“ Darstellung eines Körnungs-Kollektivs; kritische Betrachtung über lineare und logarithmische Intervallteilung, Gewichts- und Oberflächenverteilung; Deutung statistisch-gesetz-mäßiger Kornverteilungen; rationelle Kennzeichnung beliebiger Kollektive.)

(Different views on the correct presentation of a grain collective; critical considerations regarding the linear and logarithmic presentation of interval division, weight and surface distribution; interpretation of grain distribution in accordance with statistical laws; rational characterization of collectives in general.)

(Des opinions diverses concernant la présentation correcte d'un collectif de grains. Des considérations critiques quant à la présentation linéaire et logarithmique de la division en intervalles et de la répartition du poids et de la surface; interprétation de la répartition de grain suivant les lois statistiques, la caractéristique rationnelle des collectifs en général.)

I.

Die Frage, was unter „Kornverteilung“ zu verstehen ist, ist noch durchaus umstritten. Das Ergebnis einer experimentellen Kornanalyse ist zunächst die (Durchgangs- oder Rückstands-) Kennlinie. Hierfür gibt es je nach der verwendeten Funktion von Korndurchmesser a und Rückstand R die verschiedensten zeichnerischen Darstellungsmöglichkeiten, von denen eine Auswahl in den Abbildungen 1—3 wiedergegeben ist; wenn auch die Formen der Kurven verschieden sind, handelt es sich doch in jedem Fall um den gleichen eindeutigen Zusammenhang zwischen a und R .

an sich gleichwertigen — Verteilungskurven einen wirklichen physikalischen Sinn hat.

Feifel (1, 2), der sich sehr eingehend mit den analytischen Zusammenhängen der verschiedensten Kornverteilungs-Funktionen befaßt hat, hält ebenso wie Rammler (3, 4) die lineare Kornverteilungskurve für die richtige; Bierbrauer und Hönig (5) haben dargelegt, daß die wahre Gewichtsverteilung durch die logarithmische Darstellung gegeben ist; nach Theimer und Moser (6) wiederum ist die Frage gegenstandslos, da „jede eindeutig definierte physikalische Größe wohl zweckmäßig oder unzulässig, aber niemals falsch oder richtig sein kann“. In der

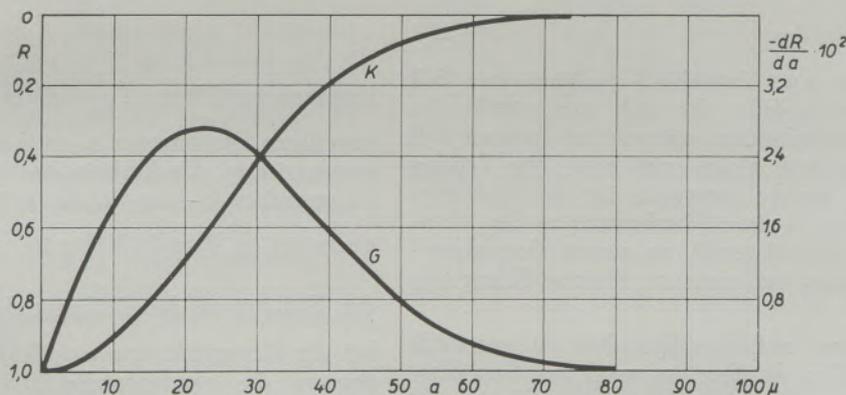


Abb. 1

Lineare Darstellung einer Kornverteilung nach dem Zerkleinerungsgesetz

K = lineare Kennlinie

G = lineare Gewichtsverteilungskurve

Aus der Kennlinie erhält man die Gewichtsverteilungskurve durch Differentiation. Hier ist das Ergebnis aber verschieden, je nachdem, ob man die lineare (Abb. 1), logarithmische (Abb. 2) oder andere, hier nicht gezeigte Funktionen des Durchmessers verwendet. So hat die lineare Gewichtsverteilungskurve ihr Maximum der Korngröße bei $22,4\mu$, die logarithmische bei $31,6\mu$, und es erhebt sich die Frage, welche von diesen — mathematisch

sonstigen Literatur werden teils die lineare, teils die logarithmische Darstellung, oder auch beide gleichberechtigt nebeneinander angewandt.

II.

Um unseren Standpunkt zu dieser Frage zu finden, knüpfen wir an die Argumente an, mit denen Bierbrauer und Hönig zu einer Ablehnung der linearen Gewichtsverteilung gekommen sind.

Wenn wir erst einmal von der Differentiation absehen, so erhält man die Gewichtsverteilung, indem man die Kennlinie in gleiche Intervalle teilt, die lineare Kennlinie also in arithmetisch gleiche Intervalle, und den zu jedem Durchmesser-Intervall gehörenden Gewichtsanteil ermittelt. Auf diese Weise erhält z. B. der Bereich von 1—2 μ dieselbe Bedeutung wie der von 100—101 μ , denn beide besitzen als gemeinsames Kennzeichen die In-

Verhältnis der Intervallgrenzen in allen Bereichen konstant, die Kornbereiche sind einander ähnlich. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man von der linearen zur logarithmischen Kennlinie übergeht und die logarithmische Abszisse in arithmetisch gleiche Intervalle teilt.

In der logarithmischen Darstellung kann man wieder zur Grenze übergehen, wobei man die unendlich kleinen Bereiche $d \ln a$ erhält. Diese sind, wie die

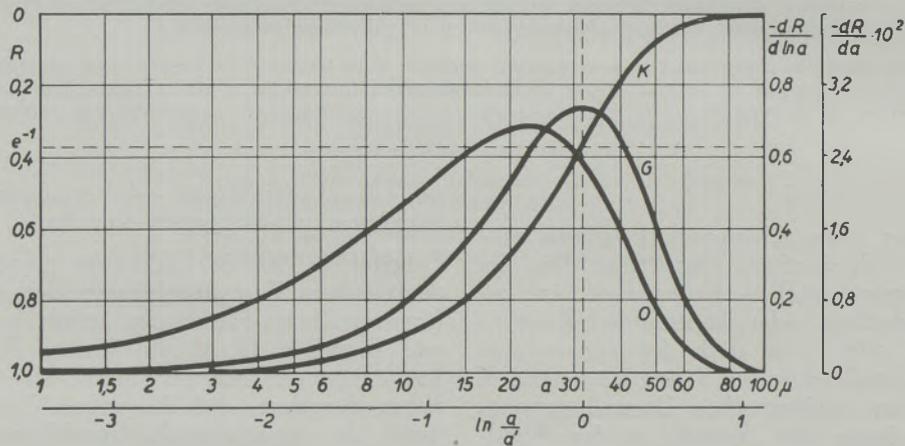


Abb. 2

Logarithmische Darstellung einer Kornverteilung nach dem Zerkleinerungsgesetz

- K = logarithmische Kennlinie
- G = logarithmische Gewichtsverteilungskurve
- O = logarithmische Oberflächenverteilungskurve

tervallbreite von 1 μ . Tatsächlich sind im einen Fall Körner zusammengefaßt, die sich um 100 % im Durchmesser unterscheiden, während im anderen Fall alle Körner praktisch gleich groß sind. Die Teilung in arithmetisch gleiche Intervalle ist also unbefriedigend; sie führt zu einer Überbewertung der kleinsten Körner und demgemäß zu einem Verteilungs-Maximum, welches bei einer zu kleinen Korngröße liegt.

Gehen wir von endlichen Bereichen zu unendlich kleinen Intervallen da über, so wird der Gewichtsanteil $\frac{dR}{da} \cdot da$. Der Zahlenwert des Differentialquotienten $\frac{dR}{da}$ ist dabei der auf die Einheit der Intervallbreite $a_2 - a_1 = 1$ (μ oder mm) entfallende Gewichtsanteil, falls der bei $a = \frac{1}{2} (a_1 + a_2)$ gemessene Richtungskoeffizient der Kennlinie über die ganze Intervallbreite konstant bliebe. Die an der arithmetischen Intervallteilung geübte Kritik gilt natürlich auch für die lineare Differentialkurve; das Maximum dieser Kurve, welches wir bei 22,4 μ gefunden haben, liegt also bei einem zu kleinen Durchmesser.

Die Forderung nach Ähnlichkeit oder Vergleichbarkeit der Intervallgrenzen wird erfüllt, wenn man statt der arithmetischen eine geometrische Intervallteilung vornimmt, also z. B. die Intervallgrenzen bei 1, 2 μ , 4 μ , 8 μ usw. wählt. In diesem Fall bleibt das

Umformung $d \ln a = \frac{1}{a} \cdot da$ zeigt, proportional zum jeweiligen Durchmesser a , so daß die Forderung nach geometrischer Ähnlichkeit der Intervallgrenzen auch im unendlich kleinen Bereich erfüllt bleibt. Der Mengenanteil im Bereich $d \ln a$ ist $\frac{dR}{d \ln a} \cdot d \ln a$, und

der Zahlenwert des Differentialquotienten $\frac{dR}{d \ln a}$ ist bei der Korngröße $\ln a = \frac{1}{2} (\ln a_1 + \ln a_2)$ gleich dem auf die logarithmische Einheit $\ln a_2 - \ln a_1 = 1$, d. h. $a_2 : a_1 = e$, bezogenen Gewichtsanteil. Das Maximum der logarithmischen Kornverteilungskurve bei 31,6 μ gibt also diejenige Korngröße an, die von allen beliebig kleinen, aber stets den gleichen prozentualen Anteil des Durchmessers ausmachenden Bereichen den größten Gewichtsanteil hat.

Diese Betrachtungsweise wurde von zur Strassen und Strätling (7) von der Gewichtsverteilung auf die Oberflächenverteilung übertragen. Sei dO ein unendlich kleines Oberflächenelement, dann gibt $\frac{dO}{d \ln a} d \ln a$ den zu dem unendlich kleinen Intervall $d \ln a$ gehörigen Oberflächenanteil an. Nach der bekannten Beziehung zwischen Oberfläche und Gewicht der gleichen Korngröße (Formfaktor = 1 gesetzt, spezifisches Gewicht = σ)

$$dO = \frac{6}{\sigma} \cdot \frac{1}{a} dR \quad [1]$$

wird

$$\frac{dO}{d \ln a} = \frac{6}{\sigma} \cdot \frac{dR}{a d \ln a} = \frac{6}{\sigma} \cdot \frac{dR}{da} \quad [2]$$

$\frac{dR}{da}$ ist aber der Differentialquotient der linearen Kennlinie, der damit in der logarithmischen Darstellung die Bedeutung eines Maßes für die Oberflächenverteilung hat: er gibt also nicht nur den Gewichtsanteil bezogen auf die Einheit der linearen Intervallbreite $a_2 - a_1 = 1$ an, sondern auch — bis auf einen Zahlenfaktor — den Oberflächenanteil bezogen auf die Einheit der logarithmischen Intervallbreite $a_2 : a_1 = e$. Das Maximum des linearen Differentialquotienten bei $22,4 \mu$. (Abb. 1) bedeutet also in der logarithmischen Darstellung diejenige Korngröße, bei der die Oberflächenentwicklung am größten ist und die Funktion $\frac{dO}{d \ln a} = \frac{6}{\sigma} \cdot \frac{dR}{da}$ in Abhängigkeit von $\ln a$ stellt die logarithmische Oberflächenverteilungskurve dar (Abb. 2). Das Flächenintegral der Oberflächenverteilungskurve zwischen den Grenzen a_{\min} und a_{\max}

$$O = \frac{6}{\sigma} \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} \frac{dR}{da} d \ln a \quad [3]$$

ist die Odén'sche Darstellung der Oberfläche (7).

Wir können also als Ergebnis dieses Abschnitts auf die eingangs gestellte Frage die Antwort geben, daß die Bierbrauer-Hönig'sche Anschauung die richtige ist: Allein die logarithmische Darstellung der Kornverteilung erfüllt die Forderung nach geometrischer Ähnlichkeit der Intervalle, indem bei gleichmäßiger Teilung das Verhältnis der Intervallgrenzen konstant ist. Sie vermag außerdem nicht nur das Maximum der logarithmischen Verteilungskurve — als Gewichtsmaximum —, sondern auch dasjenige der linearen Verteilungskurve — als Oberflächenmaximum — zu erklären.

III.

Vor anderen Kornverteilungen sind die bei Mahlvorgängen entstehenden Kollektive dadurch ausgezeichnet, daß sie in den meisten Fällen näherungsweise durch ein einfaches Gesetz, das Rosin-Rammler'sche Zerkleinerungsgesetz

$$R = e^{-\left(\frac{a}{a'}\right)^n} \quad [4]$$

oder

$$-\ln \ln R = n \ln \frac{a}{a'} \quad [5]$$

darzustellen sind. An dieser Gesetzmäßigkeit soll die Richtigkeit der im vorigen Abschnitt entwickelten Gedanken kontrolliert werden.

Die Gültigkeit des Exponentialgesetzes wird bekanntlich im Bennett-Diagramm (Abb. 3) geprüft, in welchem der doppelte Logarithmus des Rückstandes gegen den einfachen Logarithmus des Durchmessers aufgetragen ist; nach [5] besteht zwischen diesen Größen eine lineare Proportionalität, und man erhält die Kennwerte der Kornverteilung, nämlich den

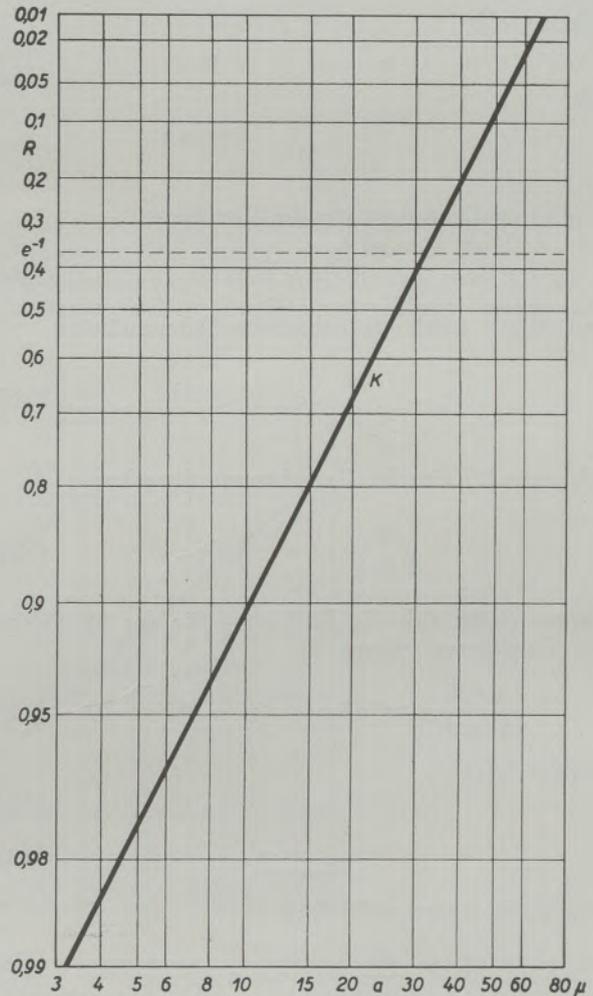


Abb. 3

Kennlinie im Bennett-Diagramm

Die gleiche Funktion wie in den Abb. 1 und 2

$$a' = 31,6 \mu, n = 2$$

„kennzeichnenden Durchmesser“ a' und den „Verteilungsexponenten“ n aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate $R = \frac{1}{e} = 0,368$ bzw. aus der Richtungskonstanten der Geraden.

Mit den dem Bennett-Diagramm entnommenen Kenngrößen weiß man aber noch nichts über deren Bedeutung; denn diese ergibt sich erst aus der Kornverteilungskurve, während das Zerkleinerungsgesetz eine Kennlinie beschreibt.

Nun ist bereits von Rammler (4) und Feifel (2) festgestellt worden, daß die lineare Kornverteilungs-

kurve in keiner direkten Beziehung zu den Kennwerten des Zerkleinerungsgesetzes steht. Wir kommen später darauf zurück und berechnen zunächst die logarithmische Verteilungskurve.

Hierzu verwendet man zweckmäßig die häufig gebrauchte Substitution

$$q = \left(\frac{a}{a'}\right)^n, \quad [6]$$

woraus folgt

$$d \ln q = n \cdot d \ln a \quad [7]$$

oder

$$\frac{dq}{q} = n \cdot \frac{da}{a} \quad [8]$$

Man erhält danach für die Kennlinie

$$R = e^{-q} \quad [9]$$

und daraus durch logarithmische Differentiation

$$-\frac{dR}{d \ln q} = q \cdot e^{-q} \quad [10]$$

oder mit [7] für die Gewichtsverteilungskurve

$$-\frac{dR}{d \ln a} = n \cdot q \cdot e^{-q} \quad [11]$$

Daraus ergibt sich die Bedingung für das Maximum der Gewichtsverteilung

$$\frac{d^2 R}{(d \ln a)^2} = n^2 e^{-q} (q - 1) = 0, \quad [12]$$

woraus folgt

$$q_{\max} = 1 \quad [13]$$

$$\underline{a_{\max} = a'} \quad [14]$$

und durch Einsetzen in [11]

$$\underline{\left(-\frac{dR}{d \ln a}\right)_{\max} = n \cdot e^{-1}} \quad [15]$$

Bezeichnet man den zum Gewichtsmaximum gehörenden Rückstandswert mit R' , so folgt aus [9] und [13] die Beziehung

$$\underline{R' = e^{-1}} \quad [16]$$

Man erhält also aus der logarithmischen Gewichtsverteilungskurve eine äußerst anschauliche Deutung für die Kennwerte des Exponentialgesetzes als Korngröße und Höhe des Gewichtsmaximums sowie den allgemeinen Satz: Alle dem Zerkleinerungsgesetz folgenden Kornverteilungen haben ihr Gewichtsmaximum bei dem gleichen Rückstandswert $R' = e^{-1}$.

Da Bennett (8) das Zerkleinerungsgesetz aus Wahrscheinlichkeitsstatistischen Annahmen abgeleitet hat, kann man den Satz auch folgendermaßen fassen: Bei

allen dem Zerkleinerungsgesetz folgenden statistischen Kornverteilungen ist die Wahrscheinlichkeit, eine größere Korngröße als die des häufigsten Gewichtes anzutreffen, gleich e^{-1} .

Nunmehr berechnen wir den Differentialquotienten der linearen Kennlinie, wobei wir direkt durch Umformung von [11] schreiben können

$$-\frac{dR}{da} = \frac{n \cdot q}{a} \cdot e^{-q} \quad [17]$$

und als Bedingung für das Maximum

$$\frac{d^2 R}{da^2} = \frac{n \cdot q}{a^2} \cdot e^{-q} (nq + 1 - n) = 0, \quad [18]$$

daraus

$$q_{\max} = \frac{n-1}{n} \quad [19]$$

$$\underline{a_{\max} = a'' = a' \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad [20]$$

Für die Höhe des Verteilungsmaximums

$\left(-\frac{dR}{da}\right)_{\max}$ ergibt sich ein komplizierter Ausdruck, der hier nicht weiter interessiert. Dagegen berechnen wir noch aus [9] und [19] den zur Korngröße a'' gehörenden Rückstandswert

$$\underline{R'' = e^{-\frac{n-1}{n}}} \quad [21]$$

Bei der Korngröße a'' und dem Rückstandswert R'' befindet sich nach der logarithmischen Auffassung (Gl. [2]) das Oberflächenmaximum. Nach [21] würde für $n < 1$ $R'' > 1$ werden, was nicht möglich ist. Das heißt also: Bei den dem Zerkleinerungsgesetz folgenden Kornverteilungen hängt die Lage des Oberflächenmaximums

$$R'' = e^{-\frac{n-1}{n}}$$

vom Verteilungsexponenten n ab; bei $n < 1$ hat die Oberflächenverteilung überhaupt kein Maximum. Wenn kein Oberflächenmaximum vorhanden ist, werden die Oberflächenanteile in gleichen Intervallen $d \ln a$ immer größer, je kleiner die Korngröße wird, und die Gesamtoberfläche wird unendlich; das ist dasselbe Ergebnis, welches durch Berechnung der Oberfläche aus dem Zerkleinerungsgesetz erhalten wird (9).*

*) Das ist ein Zeichen dafür, daß das Zerkleinerungsgesetz im Bereich kleinster Korngrößen nicht mehr stimmt; denn eine reale Oberfläche kann nicht unendlich werden und muß auch ein Verteilungsmaximum haben. Rechnerisch hilft man sich damit, daß man die Integration, von der maximalen Korngröße ausgehend, bei einer willkürlich festgesetzten unteren Grenze abbricht, wodurch natürlich das Resultat auch mit einem willkürlichen Fehler behaftet bleibt, je nach der Annahme, die man über die untere Korngröße trifft.

Deutet man dagegen mit Rammler und Feifel die lineare Verteilungskurve als Gewichtsverteilung, dann wird es völlig unverständlich, warum in einer durch eine einfache Formel beschriebenen statistischen Gewichtsverteilung das wesentlichste Merkmal einer statistischen Verteilung, nämlich die Gruppierung von nach beiden Seiten abweichenden, selteneren Werten um einen häufigsten Mittelwert, auf einmal nicht mehr Gültigkeit haben sollte.

Diese analytischen Folgerungen aus dem Zerkleinerungsgesetz sind der beste Beweis dafür, daß nur die logarithmische Darstellung eine sinnvolle Interpretation der Kornverteilung gestattet. Die lineare Darstellung gerät mit der Interpretation des Maximums bei a'' als Gewichtmaximum in unhaltbare Konsequenzen, während sie auf der anderen Seite mit der wichtigsten Korngröße a' nichts anzufangen weiß; Ausdrücke wie „Feinheitsmodul“ (4) oder „Relaxationswert“ (1, 2) sind nur Bezeichnungen, aber keine Erklärung.

(Abb. 3) nur durch die veränderte Ordinatenteilung (nach dem Gauß'schen Fehlerintegral), ist ihm aber in der sonstigen Handhabung sehr ähnlich.

Die mathematische Behandlung solcher Fälle, die durch die Gauß'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden, hat von der Gauß'schen Verteilungsfunktion (11)

$$f(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \quad [22]$$

oder

$$f(hx) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(hx)^2}$$

auszugehen. Hierin bedeutet x die Abweichung vom Mittelwert, den „Fehler“, und $f(x) dx$ die Höhe der Wahrscheinlichkeit, eine Abweichung vom Betrage x zu finden. Daß x als Quadrat vorliegt, besagt, daß

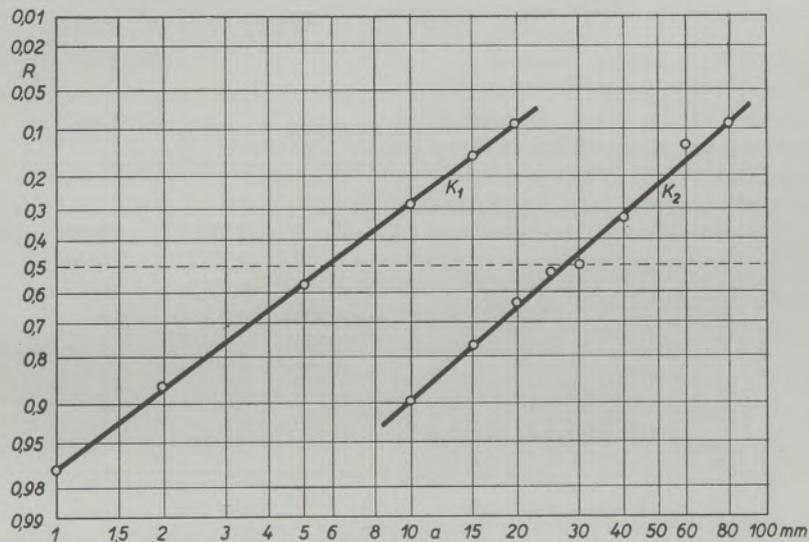


Abb. 4

Kennlinien im Wahrscheinlichkeitsnetz (Konopicky)

K_1 = gesinterte Magnesia (Konopicky) l. c. Abb. 3 M₁)

$a' = 5,7$ mm, $n = 0,76$

K_2 = Granalien aus Quarzmehl und Wasser

(Konopicky l. c. Abb. 2, Nr. 7)

$a' = 27,6$ mm, $n = 0,89$

IV.

Außer dem Zerkleinerungsgesetz ist noch eine weitere statistisch-gesetzmäßige Verteilung beobachtet worden. Wie Konopicky (10) gezeigt hat, befolgen Granalienbildungen der verschiedensten Art näherungsweise das Gauß'sche Wahrscheinlichkeitsgesetz. Diese Gesetzmäßigkeit erfordert, daß im „Wahrscheinlichkeitsnetz“ die Kennlinie zu einer Geraden wird, wovon Abb. 4 einige Beispiele zeigt. Das Wahrscheinlichkeitsnetz unterscheidet sich vom Bennett-Diagramm

positive und negative Abweichungen vom gleichen Betrag auch gleich wahrscheinlich sind; die Verteilungskurve hat einen Höchstwert bei $x = 0$ und erstreckt sich völlig symmetrisch auf beiden Seiten bis $x = \pm \infty$, wo $f(x) = 0$ wird. Die Konstante h , das „Präzisionsmaß“ der Fehlertheorie, bestimmt die Höhe des Maximums und die Steilheit des Abfalls nach beiden Seiten.

Versuchen wir jetzt, diese Formulierung auf die Kornverteilung nach dem Gauß'schen Gesetz anzuwenden. Eine beliebige Korngröße sei wie früher

mit a , die mittlere Korngröße mit a' bezeichnet. Die Abweichung vom Mittelwert wäre $a-a'$, aber man sieht sofort, daß es sinnlos ist, diesen Wert für x in die Formel [22] einzuführen; denn für $a = 0$, die untere Grenze, der die Kornverteilung zustrebt, würde nach [22] noch eine endliche Wahrscheinlichkeit $f(x)$ vorhanden sein.

Man wird auch durch diese Betrachtungsweise zwangsläufig dazu geführt, daß nicht die lineare, sondern — wie auch der experimentelle Befund (Abb. 4) zeigt — die logarithmische Funktion des Durchmessers für die Kornverteilung maßgeblich und als Abweichung vom Mittelwert die logarithmische Differenz der Korngrößen

$$x = \ln a - \ln a' \quad [23]$$

zu definieren ist; nur diese Größe hat die von der Formel [22] verlangte Eigenschaft, den Grenzwerten $-\infty$ und $+\infty$ zuzustreben. Schreiben wir noch statt h den uns vom Zerkleinerungsgesetz her geläufigen Verteilungsexponenten n , dann wird

$$nx = n(\ln a - \ln a') = \ln \left(\frac{a}{a'} \right)^n = \ln q, \quad [24]$$

womit wir dieselbe charakteristische Verknüpfung der kennzeichnenden Größen a' und n bei der Gauß'schen Verteilung wie nach [6] bei dem Zerkleinerungsgesetz haben.

Weiterhin hat dann $f(x)$ die Bedeutung der logarithmischen Gewichtsverteilungsfunktion, so daß wir schließlich mit [22] und [24] als Verteilungsfunktion (Abb. 5) erhalten

$$f(x) = \frac{-dR}{d \ln a} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 \left(\ln \frac{a}{a'} \right)^2} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-(\ln q)^2} \quad [25]$$

Aus diesem Ausdruck ist einerseits durch Integration die Rückstandskennlinie, andererseits durch Differentiation die Lage der Verteilungsmaximums zu erhalten.

Die Integration führt zu der Gleichung der logarithmischen Kennlinie (Abb. 5)

$$R = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\ln q}^{\infty} e^{-(\ln q)^2} d \ln q = \frac{1}{2} \left(1 \pm \Phi(nx) \right) \quad [26]$$

wobei $\Phi(nx)$ das Gauß'sche Fehlerintegral darstellt, dessen Werte für beliebige Argumente $nx = \ln q$ unmittelbar aus Tabellen (12) zu entnehmen sind, (Tabelle 1).

Tabelle 1

Einige Werte für Fehlerintegral Φ und Rückstandsfunktion R .

| $nx = \ln q$ | R | Φ | R | $nx = \ln q$ |
|--------------|---------|---------|---------|--------------|
| $-\infty$ | 1 | 1 | 0 | $+\infty$ |
| -3 | 0,99999 | 0,99998 | 0,00001 | +3 |
| -2 | 0,9977 | 0,9953 | 0,0023 | +2 |
| -1 | 0,9213 | 0,8427 | 0,0787 | +1 |
| -0,9062 | 0,9 | 0,8 | 0,1 | +0,9062 |
| -0,5951 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | +0,5951 |
| -0,3708 | 0,7 | 0,4 | 0,3 | +0,3708 |
| -0,1791 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | +0,1791 |
| 0 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0 |

Durch Differentiation gewinnen wir dieselben Daten für das Maximum der Gewichtsverteilung, die

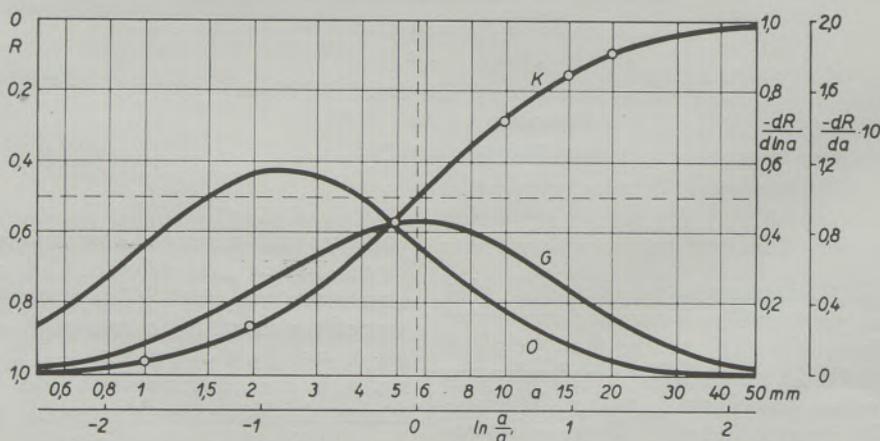


Abb. 5

Logarithmische Darstellung einer Gauß'schen Verteilung
Die gleiche Verteilungsfunktion wie K_1 in Abb. 4

sich durch direkte Diskussion der Formel [22] bzw. [25] erhalten lassen:

$$\ln q_{\max} = 0 \quad [27]$$

$$\underline{a_{\max} = a'} \quad [28]$$

$$\underline{\left(\frac{-dR}{d \ln a}\right)_{\max} = \frac{n}{\sqrt{\pi}}} \quad [29]$$

$$\underline{R' = \frac{1}{2} \left(1 \pm \Phi_{(0)}\right) = 0,5} \quad [30]$$

Der Vergleich mit den Formeln [14], [15] und [16] zeigt die vollkommene Analogie der kennzeichnenden Parameter des Gauß'schen Verteilungsgesetzes mit denen des Zerkleinerungsgesetzes.

Für den linearen Differentialquotienten und das lineare Maximum — welche, wie früher gezeigt, die Oberflächenverteilung kennzeichnen — erhält man in gleicher Weise

$$\frac{-dR}{da} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{a} \cdot e^{-(\ln q)^2} \quad [31]$$

$$\frac{d^2R}{(da)^2} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot e^{-(\ln q)^2} \cdot (1 + 2n \ln q) = 0 \quad [32]$$

$$\ln q_{\max} = -\frac{1}{2n} \quad [33]$$

$$\underline{a'' = a' \cdot e^{-\frac{1}{2n^2}}} \quad [34]$$

$$\underline{R'' = \frac{1}{2} \left[1 + \Phi\left(\frac{1}{2n}\right)\right]} \quad [35]$$

Weise bestimmt werden wie bei dem Bennett-Diagramm, wobei nur die Korngröße a' als Schnittpunkt mit der Rückstandslinie $R' = 0,5$ gefunden wird. Die Übereinstimmung zwischen beiden Diagrammen liegt darin, daß in beiden Fällen nach [6] oder [24] nur die Abhängigkeit von $\ln q$ (Ordinate) gegen $\ln a$ (Abszisse) graphisch dargestellt wird, woraus dann die Konstanten der Geraden zu ermitteln sind;* an Stelle von $\ln q$ sind die entsprechenden R -Werte auf der Ordinate angeschrieben, im Bennett-Diagramm nach Gleichung [9], im Wahrscheinlichkeitsnetz nach Gleichung [26].

V.

Das Bennett-Diagramm ist die zweckmäßigste Darstellung für dem Zerkleinerungsgesetz folgende Kornverteilungen und ebenso das Wahrscheinlichkeitsnetz für die der Gauß'schen Verteilung folgenden. Dagegen eignen sich diese Diagramme nicht für Kornverteilungen, welche nicht in das betreffende Gesetz passen. In diesen Fällen wählt man besser die an keine spezielle Gesetzmäßigkeit gebundene logarithmische Kennlinie und Gewichtsverteilungskurve.

Es besteht aber weiterhin das Bedürfnis, unregelmäßige Kornverteilungen durch Mittelwerte und Maßzahlen kurz zu kennzeichnen, ohne die vollständige Kurvendarstellung zeichnen zu müssen. Rammler (4) und Feifel (2) haben dieses Problem in der linearen Darstellung behandelt. Naturgemäß ergeben sich etwas andere Verhältnisse, wenn wir die Frage auf die logarithmische Darstellung übertragen.

Wir haben bei der Untersuchung der verschiedenen Verteilungsgesetzmäßigkeiten gesehen, daß die wichtigsten Kenngrößen der Verteilung durch die Daten des logarithmischen Gewichtsmaximums gegeben sind, die im folgenden nochmals zusammengestellt werden:

Tabelle 2

Kenngrößen des logarithmischen Gewichtsmaximums

| | Zerkleinerungsgesetz | Gauß'sche Verteilung |
|---------------------|---|--|
| Rückstandswert | $R' = e^{-1} = 0,368$ | $R' = R_z = 0,5$ |
| Korngröße | a' | a' |
| Höhe der Verteilung | $-\left(\frac{dR}{d \ln a}\right)_{\max} = \frac{n}{e}$ | $-\left(\frac{dR}{d \ln a}\right)_{\max} = \frac{n}{\sqrt{\pi}}$ |

In der Oberflächenverteilung (Abb. 5) zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied zum Zerkleinerungsgesetz insofern, als für alle Werte des Verteilungsexponenten ein reelles Maximum der Oberflächenverteilung existiert (z. B. in Abb. 5 für $n = 0,76$).

Über das Wahrscheinlichkeitsnetz ist noch zu sagen, daß die Kennwerte a' und n in genau der gleichen

*) Dabei ist, worauf auch Feifel aufmerksam macht, darauf zu achten, daß man den richtigen Wert für n aus dem Diagramm nur entnehmen kann, wenn beide Koordinaten den gleichen Maßstab haben. Bei dem „Körnnetz“ Nr. 421^{1/2} von Schleicher & Schüll für das Bennett-Diagramm ist das auch der Fall, dagegen muß bei dem Wahrscheinlichkeitsnetz Nr. 297^{1/2} die Abszisse um den Faktor 1,32 gedehnt, bzw. der dem Diagramm entnommene n -Wert durch 1,32 dividiert werden.

Mit diesen Werten sind die typische Lage des Maximums (gegeben durch das Verteilungsgesetz), die durchschnittliche Feinheit und der Verteilungsbereich gekennzeichnet. R' und a' sind die Koordinaten des Wendepunktes der logarithmischen Kennlinie (Abb. 2 und 5) und

$$\left(\frac{-dR}{d \ln a} \right)_{\max}$$

ist der Differentialquotient der Kennlinie im Wendepunkt.

Man kann demnach auch eine beliebige nicht gesetzmäßige Kornverteilung in erster Linie durch die Koordinaten und den Richtungsquotienten des Wendepunktes der logarithmischen Kennlinie beschreiben. Zusätzlich kommt die Korngröße a_z des Zentralwertes $R_z = 0,5$ in Betracht, die ebenfalls unmittelbar aus der Kennlinie abzulesen ist.

Als „Asymmetrie“ oder „Schiefe“ der Verteilung, welche in der linearen Darstellung besondere Schwierigkeiten macht, definieren wir in der logarithmischen Darstellung den Wert $R' - R_z$, d. h. den Abstand der Rückstandskordinate vom Zentralwert. Dieser Wert ist ebenso wie R' typisch für jede Gesetzmäßigkeit. Für die Gauß-Verteilung ist $R' - R_z = 0$, d. h. die Gauß-Verteilung ist symmetrisch. Für das Zerkleinerungsgesetz gilt $R' - R_z = -0,132$, d. h. eine rechtsseitig-asymmetrische Verteilung, gleichfalls typisch für alle diesem Gesetz folgenden Kornverteilungen.

Dieses Schiefenmaß ist zweckmäßiger, als der Abszissenabstand der zugehörigen Korngrößen $\ln a_z - \ln a'$. Hierfür ergibt sich im Falle der Gauß'schen Verteilung wieder $\ln a_z - \ln a' = 0$, aber bei dem Zerkleinerungsgesetz wird $\ln a_z - \ln a' = \frac{1}{n} \ln \ln 2 = -\frac{1}{n} \cdot 0,367$; dieser Ausdruck hatte also keinen konstanten Wert, sondern wäre noch vom Verteilungsexponenten n abhängig und daher nicht so „typisch“ wie $R' - R_z$.

Zusammenfassung

Es wird untersucht, welche der mathematischen Darstellungen der Kornverteilung einen physikalischen Sinn haben. Dabei wird im Sinne von Bierbrauer und Hömig festgestellt, daß nicht die lineare, sondern die logarithmische Darstellung der Korngröße die richtige ist. Die logarithmische Darstellung erklärt das Maximum der logarithmischen Kornverteilungskurve als Gewichtmaximum und das der linearen Verteilungskurve als Oberflächenmaximum.

In der logarithmischen Darstellung bedeuten die Konstanten des Rosin-Rammeler'schen Zerkleinerungsgesetzes Korngröße und Höhe des Gewichtmaximums. Das Gewichtmaximum liegt stets bei dem gleichen Rückstandswert $R' = e^{-1}$, während das Oberflächenmaximum eine vom Verteilungsexponenten abhängige Lage hat und bei $n < 1$ verschwindet.

Die Kornverteilung nach dem Gauß'schen Fehlergesetz wird mathematisch formuliert; auch diese Gesetzmäßigkeit läßt sich widerspruchlos nur mit der logarithmischen Funktion des Durchmessers darstellen. Die Konstanten dieses Gesetzes haben eine analoge Bedeutung wie im Zerkleinerungsgesetz.

Nicht gesetzmäßige Kornverteilungen werden durch die logarithmische Kennlinie dargestellt. Die wichtigsten Größen zur Kurzbeschreibung einer Kornverteilung sind die Koordinaten und der Richtungsquotient des Wendepunktes der logarithmischen Kennlinie; diese bestimmen den Typus der Verteilung, die häufigste Korngröße und die Verteilungshöhe des Gewichtmaximums.

Summary

The question is gone into as to which of the mathematical presentations of grain distribution does make sense from the physical point of view. In agreement with Bierbrauer and Hömig it is established that the logarithmic presentation of the grain size rather than the linear presentation is the correct one.

The logarithmic presentation explains the maximum of the logarithmic grain distribution curve as weight maximum and the linear distribution curve as surface maximum.

In the logarithmic presentation the constants of the Rosin — Rammeler law of crushing represent the grain sizes and the height of the weight maximum. The weight maximum is always reached when the residual value is $R' = e^{-1}$, whereas the position of

the surface maximum is depending upon the distribution exponent and disappears at $n < 1$.

The grain distribution based on Gauß's law of errors is formulated mathematically. This can — without fear of contradiction — be represented only by the logarithmic function of the diameter. The significance of the constants of this law is the same as in the law of crushing.

Grain distributions not in accordance with this law are represented by the logarithmic indicial line. The most important values of the brief description of a given grain distribution are the coordinates and the direction quotient of the turning point of the logarithmic indicial line. These determines the type of distribution, the most frequent grain size and the distribution height of the weight maximum.

Résumé

L'auteur définit la meilleure des présentations mathématiques de la répartition de grain quant à leur importance physique. On constate d'accord avec MM Bierbrauer et Hönig que la présentation logarithmique de la grosseur du grain est exacte et non celle de la présentation linéaire. La présentation logarithmique définit le maximum de la courbe logarithmique de la répartition des grains comme maximum en poids et la courbe de répartition linéaire comme maximum de surface. Les constantes de la loi de broyage suivant Rosin-Rammler représentent dans la présentation logarithmique des grosseurs de grain tandis que la hauteur représente le poids maximum. — Le maximum du poids sera toujours atteint lorsque le valeur résiduaire est $R' = e^{-1}$ tandis que le maximum de surface dépend de l'exposant de répartition et disparaît à $n < 1$.

La répartition de grain basant sur la lois d'erreur suivant Gauss est représentée par des formules mathématiques. Elle sera sans discussion exprimée seulement par le fonction logarithmique du diamètre. Les constantes de cette loi ont la même importance que dans la loi de broyage.

Les répartitions de grain qui ne s'accordent pas avec cette loi sont représentées par la courbe logarithmique.

Les valeurs les plus importantes caractérisant une répartition donnée de grain sont les coordonnées et le quotient de direction du point d'inflexion de la courbe logarithmique. Ils déterminent le type de répartition, la grosseur la plus fréquente du grain et la hauteur de répartition du poids maximum.

Literaturverzeichnis

1. Feifel, E., Kennlinie, Kenngleichung, Kennbruch, Radex-Rundschau 1952, Heft 6, S. 235.
2. Feifel, E., Mittleres Korn, Radex-Rundschau 1953, Heft 6, S. 8.
3. Rammler, E., Gesetzmäßigkeiten in der Kornverteilung zerkleinerter Stoffe. Zeitschr. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1937, Nr. 5, S. 161.
4. Rammler, E., Die Verteilungskennwerte des Mahlgutes, Zeitschr. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1944, Nr. 4, S. 94.
5. Bierbrauer, E., und F. Hönig, Über die Erfassung des Zerteilungszustandes fester Stoffe. Zement 24 (1935), 285, 301.
6. Theimer, O., und F. Moser, Über die Auswertung von Zermahlungsexperimenten mit Hilfe von Zermahlungsfunktionen. Kolloid-Zeitschr. 128 (1952), 68.
7. zur Strassen, H., und W. Strätling, Oberflächenbestimmung pulverförmiger Stoffe aus Kornanalysen. Tonind-Zeitg. 64 (1940), 181, 199, 207.
8. Bennett, J. G., Broken coal. J. Inst. Fuel 15 (1936), Dezember, Zitiert bei E. Rammler (3).
9. Rammler, E., Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche des Mahlgutes, Zeitschr. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1940, Nr. 5, S. 150.
Kiesskalt, S., u. G. Matz, Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von Kornverteilungen. Zeitschr. VDI 93 (1951), 58.
Weidenhammer, F., Berechnung der Oberfläche eines körnigen Gutes nach Rosin-Rammler, Tonind.-Zeitg. 75 (1951), 133.
10. Konopicky, K., Beitrag zur Frage der Ansatzbildung in Drehrohröfen, Zement-Kalk-Gips 4 (1951), 240.
11. Czuber, E., Wahrscheinlichkeitsrechnung, Band 1, 6. Auflage Leipzig und Berlin 1941.
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, 5. Aufl. Dresden und Leipzig 1947, S. 241 ff.
12. Czuber, E., l. c. S. 455 ff.
Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen, 4. Auflage, Leipzig 1948, S. 24.

Das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren

Von A. Pecorari, Mailand

Procedimento elettrico Lubatti di riduzione dei minerali

Di A. Pecorari, Milano

(Der Lubatti-Ofen wird zur Verhüttung staubförmiger Magererze und -kohlen verwendet. Direkte Stahlerzeugung vom Erz ohne Umweg über das Roheisen ist möglich. Hervorragende Kennzahlen des Lubatti-Ofens sichern seine Wirtschaftlichkeit. Der Ofen ist in Wartung und Bedienung billig und einfach und überdies zur Erschmelzung verschiedener Nichteisenmetalle wie Cu, Pb, Sb, Sn, Ag, Au und zur Gewinnung chemischer Produkte wie Schmelzzement, Email, Glas u. s. w. hervorragend geeignet.)

(The Lubatti furnace is used for the smelting of powdery low-grade ores with low-grade coal dust. It enables the smelting of steel directly from the ore without the intermediate pig iron stage. Factors ensuring economy. Maintenance and operation are simple, and the costs involved low. Furthermore, a number of non-ferrous metals, such as Cu, Pb, Sb, Sn, Ag, Au can be smelted in this furnace. It is also suitable for the production of aluminous cement, enamel, glass and other chemical products.)

(Le four Lubatti est utilisé a traiter les minerais pulvérulents at pauvres avec du charbon pulvérisé et pauvre. Il est possible d'élaborer de l'acier a partir du minerai sans passer par l'état intermédiaire de la fonte. Les valeurs caractéristiques excellentes du four Lubatti garantissent son rendement. Le service et l'entretien sont peu coûteux et simples; en outre il est fortement convenable à la fusion des métaux non ferreux comme p. e. Cu, Bb, Sb, Sn, Ag, Au et à la fabrication des produits chimiques comme le ciment fusé, email, verres etc.)

(Il forno Lubatti è utilizzato nel trattamento di minerali fini e pulverulenti anche poveri con carboni fini. In questo forno è possibile di produrre acciai per via diretta partendo dal minerale. Sporgenti valori garantiscono il suo rendimento. La sorveglianza della marcia del forno è facile e non faticosa. Il forno Lubatti è anche impiegato con vantaggio per la produzione di metalli non ferrosi Pb, Cu, Sb, Sn, Ag, Au e propotti chimici cemento fuso, vetro, smalti, scorie titanifere etc.)

Der derzeitige Stand des Hüttenwesens — mit Ausnahme der Schrottverwertung — ist heute noch auf die Reduktion der Eisenerze zu Roheisen angewiesen; ein Teil dieses Roheisens wird dann nachträglich in diesbezüglichen Raffinationsöfen (Siemens-Martin-Öfen, Bessemer-Konverter usw.) entkohlt, um in Stahl verwandelt zu werden.

Die Reduktion der Eisenerze wird fast ausschließlich in Kokshochöfen und — nur in bescheidenem Maße — in Elektrohochöfen oder Elektroniederschachtöfen vorgenommen. Das mittels Koks- oder Elektrohochofen erzeugte Roheisen hat aber einen hohen C- und mehr oder weniger einen hohen Si-Gehalt. Das notwendige radikale Vermindern des C- und Si-Gehaltes, um daraus im Oxydationsverfahren (Raffination) Stahl zu erhalten, ist aber kostspielig und zeitraubend.

Die bisherigen Versuche, direkt vom Eisenerz zu einem Stahl mit niederem C- und Si-Gehalt zu gelangen und damit den ganzen Hüttenprozeß zu vereinfachen, sind zahllos, aber praktisch entweder undurchführbar oder unwirtschaftlich gewesen. Die heutige Roheisengewinnung — sei es mit Hilfe von Koks-, Elektro-Hoch- oder Niederschachtöfen — ist an zwei grundsätzliche Bedingungen geknüpft:

1. Das Vorhandensein von stückigen Erzen,
2. Das Vorhandensein von hochwertiger, stückiger Koks-kohle mit bestimmten Eigenschaften.

Es ist allgemein bekannt, daß die Nachfrage nach reichen, stückigen Eisenerzen immer größer wird, wodurch sich die in immer größeren Mengen anfallenden eisenarmen, staubförmigen und Feinerze in

La siderurgia moderna, ad eccezione della rifusione dei rottami, è strettamente collegata alla riduzione dei minerali ferrosi in ghisa (ghisa di prima fusione); una parte di questa ghisa viene poi decarburata in opportuni forni di riduzione (Martin, Bessemer, ecc.) per essere trasformata in acciaio.

La riduzione dei minerale ferrosi si compie quasi totalmente a mezzo degli altiforni e, solo in misura ridotta, a mezzo di forni di riduzione elettrici ad arco o a semiarco.

La ghisa ottenuta dagli altiforni o dai forni elettrici, possiede però alti contenuti di carbonio e, più o meno, notevoli percentuali di silicio. La necessità di una rilevante, se non addirittura quasi totale eliminazione delle percentuali di carbonio e di silicio, per ottenere un acciaio a mezzo di procedimenti di ossidazione e affinazione, è però sempre costosa e lunga. I tentativi fatti finora per produrre direttamente dai minerali ferrosi un acciaio avente tenori bassi di carbonio e silicio, così da semplificare tutto il processo siderurgico stesso, sono stati numerosi, ma praticamente non eseguibili o non economicamente realizzabili.

La produzione odierna di ghisa, sia dall'alto forno che dal forno ad arco, è legata a due condizioni fondamentali:

- 1^o) disponibilità di minerale in pezzatura
- 2^o) disponibilità di carbone coke di alta qualità con caratteristiche ben definite.

E' noto a tutti che i minerali ad alto tenore di ferro ed in pezzatura, sono sempre più richiesti, mentre, d'altro canto, l'utilizzazione di minerali fini

den Erzgruben anhäufen, ohne daß man für diese eine wirtschaftliche Verwendung finden konnte. Bei diesen Erzen hilft man sich dadurch, daß man sie — bei eventueller Anreicherung — agglomeriert. Diesem Agglomerierungsprozeß der staubförmigen und Feinerze geht meistens noch ein Brech-, Sieb- und Mahlprozeß voraus, dem ein Bindungs- und Backprozeß folgt. Die an sich schon hohen Kosten erhöhen sich natürlich noch zusätzlich mit geringer werdendem Eisengehalt der Erze.

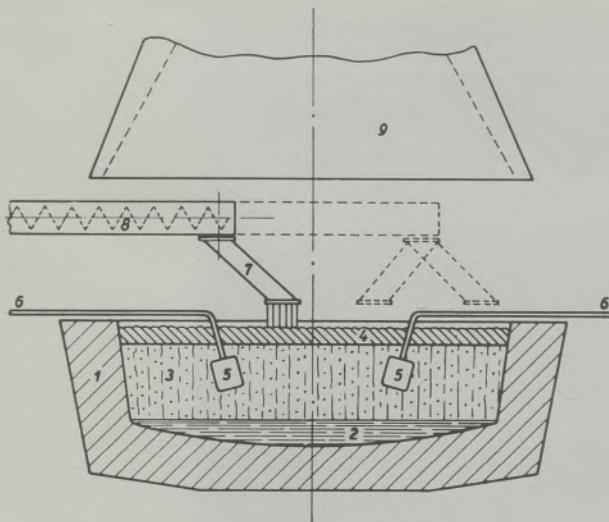


Abb. 1

Lubatti-Elektro-Ofen im Schnitt

- Erklärungen: 1 = Zustellung
 2 = Metallsumpf
 3 = flüssiges Schlackenbad
 4 = schwimmende Möllerschicht
 5 = versenkte kopfförmige Elektroden
 6 = wassergekühlte Elektrodenarme
 7 = drehbarer Verteiler
 8 = schwenkbare Förderschnecke
 9 = Gasabzugshaube

Weiterhin setzt die Verwendung von Koks für metallurgische Zwecke die Wahl einer Kohle bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften voraus, wodurch auch dieser immer schwieriger aufzubringende Rohstoff sehr teuer wird, um so mehr, als auch die dabei entstehende Staub- und Feinkohle in der Hüttenindustrie praktisch unverwendbar ist und nur beschränkt abgesetzt werden kann.

Aus den angeführten Gründen befaßt sich das moderne Hüttenwesen mit der Gewinnung von:

- Roheisen und Stahl durch die wirtschaftlichste Verhüttung reicher oder magerer Eisenerze unter Verwendung beliebiger Kohlsorten;
- Stahl; in der Verwirklichung einer direkt von den Erzen ausgehenden Erzeugung des Stahles mit womöglich gänzlicher Ausschaltung jedes dazwischenliegenden Roheisenvorreduktions- und Raffinationsverfahrens.

o pulverulenti poveri che si producono in notevole quantità, stentano a trovare acquirenti e si accumulano sempre più alle bocche delle miniere senza alcuna possibilità o quasi di un impiego economico.

Il rimedio in questo campo consiste nell'agglomerazione dei minerali fini e pulverulenti, dopo averli eventualmente arricchiti. Il procedimento di agglomerazione dei minerali in parola è generalmente preceduto da vagliatura, macinazione e setacciatura, le quali, sono susseguite da un'operazione di miscela con leganti appropriati per ottenere con uno stampo una specie di mattonella. Le mattonelle stesse vengono poi sottoposte ad una cottura in forni, generalmente a galleria, per accrescere la loro resistenza meccanica, ma con ciò il costo già alto, aumenta ancora in proporzione inversa al contenuto in ferro dei minerali che si adoperano a tale scopo.

L'utilizzazione di coke metallurgico pone infine la condizione della scelta di un carbone in pezzatura avente determinate qualità fisico-chimiche, per cui anche l'approvvigionamento di detta materia prima risulta sempre più difficile e più costoso. I residui fini o pulverulenti inevitabili che derivano da tutte queste cernite e manipolazioni, risultano poi praticamente di nessun valore ai fini siderurgici, trovando essi soltanto uno smercio limitato in altri settori.

Per tutte le suddette ragioni la siderurgia moderna tende oggi nella produzione:

- di ghisa e acciaio: allo sfruttamento più economico di minerali ricchi o poveri con contemporanea utilizzazione di qualsivoglia qualità di carbone;
- di acciaio: alla realizzazione di una produzione diretta dell'acciaio, partendo da minerali di ferro con esclusione, possibilmente totale, di qualsiasi procedimento intermedio di produzione di ghisa con susseguente affinazione della medesima.

Nel tentativo di superare tali difficoltà, la Società Forni Lubatti di Torino è riuscita, dopo lunghi studi e lavori preparatori, a risolvere tutti i vari e molteplici problemi che si frapponivano alla produzione diretta dell'acciaio. Questo geniale procedimento parte da minerali fini, ricchi o poveri, e a mezzo di carboni commerciali (anche scadenti) in polvere, ottiene direttamente e senza procedimenti intermedi, con un'unica operazione in un forno elettrico (chiamato dal nome dell'inventore, forno Lubatti) l'acciaio o l'acciaio greggio ($C \cong 1.5 \%$). Il forno Lubatti deve la sua rapida introduzione e sviluppo non solo al fatto che le materie prime impiegate si possono utilizzare allo stato polveroso o fine, ma anche alla tendenza attuale dell'industria mineraria di fornire sempre più minerali pulverulenti e fini, magari arricchiti, ma non sempre agglomerabili. D'altra parte è poi anche da rilevare che la materia prima carboniosa utilizzabile nel forno Lubatti per la riduzione dei minerali, e costituita da carboni pulverulenti, è generalmente di scarso valore.

In più il consumo di energia nel forno Lubatti, nonchè quello dei materiali riducenti e degli elet-

Bei dem Versuch, diese Schwierigkeiten zu überwinden, ist es der Società Forni Lubatti in Turin nach langen Vorarbeiten gelungen, die verschiedensten und mannigfaltigsten Probleme, die dabei auftauchen, zu lösen und in einem eigens dafür konstruierten Elektroofen, den nach dem Namen des Erfinders benannten Lubatti-Ofen in einem einzigen Produktionsgang aus reichen oder mageren Feinerzen unter Verwendung von zweitklassiger handelsüblicher Fein- und Staubkohle direkt und ohne Zwischenstadium wirtschaftlich Rohstahl (Stahleisen) zu erzeugen. Der Lubatti-Ofen verdankt seine schnelle

trodi, è ridotto al minimo. In considerazione delle sue particolari caratteristiche, il forno Lubatti non è ristretto all'industria siderurgica vera e propria. Esso può essere anche impiegato per la produzione di acciai legati, di metalli non ferrosi (piombo, stagno, antimonio, rame, metalli preziosi, ecc.) come pure per la produzione del cemento fuso, del vetro, dello smalto e di altri prodotti chimici, sia come prodotti principali, che eventualmente come sottoprodotti, come p. es. ghisa e cemento fuso dai fanghi rossi, scoria titanifera ad alto tenore, e ghisa dall'ilmenite, ecc. —

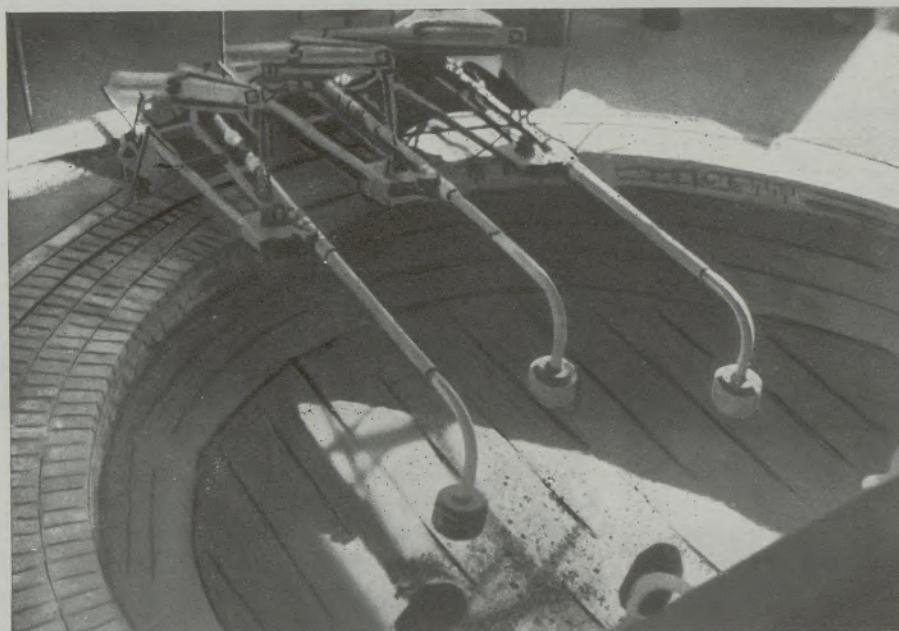


Abb. 2

3500 kVA Lubatti-Ofen

Forno Lubatti a 3500 kVA

Ansicht des leeren Ofens

Vista del forno vuoto

Einführung und Verbreitung nicht nur der Tatsache, daß er die Rohstoffe in pulverförmigem Zustand oder als Feinstoffe zu verarbeiten gestattet, sondern daß er auch den gegenwärtigen Bestrebungen der Erzlieferanten gerecht wird, immer mehr pulverförmige, eventuell angereicherte, aber nicht immer agglomerierbare Erze zu liefern. Der dazu verwendete Kohlenstoffträger für die Reduktion der Erze besteht außerdem aus einem verhältnismäßig minderwertigen Kohlenstaub. Trotzdem ist der Energieverbrauch, der Verbrauch an Reduktionsmitteln und an Elektroden gering.

In Anbetracht seiner besonderen Eigenschaften ist der Lubatti-Ofen nicht nur auf die eigentliche Hüttenindustrie beschränkt, man kann mit ihm auch vorteilhaft legierte Stähle, Nichteisenmetalle (z. B. Blei, Zinn, Antimon, Kupfer, Edelmetalle usw.), sowie Schmelzzement, Glas Email und sonstige chemische Produkte herstellen. Er ist weiterhin geeignet zur Herstellung von Roheisen und Schmelzzement aus

In tutti i casi il forno Lubatti si presta in maniera eccellente per tutte le particolari condizioni di marcia richieste, e lavora con una efficienza termo-elettrica straordinaria.

Descrizione del forno:

Per piccole e medie potenze il forno consiste, in linea generale, di un bacino circolare e, solo per potenze maggiori, di un bacino di forma allungata (forno a canale). Solo in casi speciali il forno viene costruito a doppio bacino.

Il bacino è rivestito con refrattario adatto e quasi sempre corrisponde a quei materiali che vengono usati per il rivestimento di forni elettrici per ferroleghe. La sezione del forno indica chiaramente l'esistenza di tre strati sovrapposti corrispondenti ai pesi specifici dei materiali che formano gli strati medesimi.

In fondo, sulla suola, si trova il metallo liquido, il quale, nel caso di ghisa a circa 1400°, possiede un

Rohschlamm reichhaltiger Titanoxydschlacke und Roheisen aus Ilmeniterzen usw. Der Lubatti-Ofen paßt sich den besonderen Betriebsbedingungen hervorragend an und arbeitet mit außerordentlich günstigem Wirkungsgrad.

Beschreibung des Ofens

Für kleine und mittlere Leistungen wird der Ofen meist mit einer runden Wanne ausgestattet, während

peso specifico di circa $6,8 \text{ g/cm}^3$; al centro vi è lo strato di scoria liquida il cui spessore varia generalmente tra $0,6\text{--}1,2 \text{ m}$. e, sovrastante, vi è uno strato composto dalla carica pulverulenta avente un'altezza di circa $0,2\text{--}0,5 \text{ m}$.

Quest'ultimo strato soprastante, grazie al proprio peso specifico apparente ($1,6$ in confronto con $2,6$ a $2,8 \text{ g/cm}^3$ della scoria liquida a circa 1500°), come pure in virtù della tensione superficiale grandissima delle particelle pulverulente, relativamente



Abb. 3

3500 kVA Lubatti-Ofen Forno Lubatti a 3500 kVA
Die Beschickung des Ofens mit dem staubförmigen Möller
Carica del forno con materiale pulverulente

die Wanne für größere Leistungen eine längliche Form erhält (Kanalofen). Die Wanne ist mit einem geeigneten Material ausgekleidet; das Zustellungsmaterial ist fast immer von der Qualität, die auch zur Herstellung der Auskleidungen von Elektroöfen für die Erschmelzung legierter Stähle verwendet wird. In ganz besonderen Fällen besteht der Ofen auch aus einer Doppelwanne.

Der Querschnitt des Ofens zeigt deutlich drei übereinanderliegende Schichten gemäß den spezifischen Gewichten der diese Schichten bildenden Stoffe. Unten befindet sich das flüssige Metall, das im Falle von Roheisen bei etwa 1400°C eine Dichte von ungefähr $6,8 \text{ Gramm/cm}^3$ aufweist, in der Mitte die flüssige Schlackenschicht, deren Stärke normalerweise zwischen $0,6\text{--}1,2 \text{ m}$ schwankt, und darüber eine Schicht, die aus dem pulverförmigen Möller besteht und eine Höhe von $0,2\text{--}0,5 \text{ m}$ hat. Die letztere Schicht schwimmt auf der Oberfläche der Schlacke des Ofens infolge ihrer kleineren scheinbaren Dichte ($1,6$ im Vergleich zu $2,6\text{--}2,8 \text{ g/cm}^3$ der flüssigen

alla loro grande superficie in confronto alla loro piccola massa di trascurabile entità, galleggia sulla superficie della scoria fusa.

Una delle caratteristiche principali largamente brevettate e del tutto nuova del forno Lubatti consiste negli elettrodi che sono formati da blocchi o da teste di grafite artificiale, o da un altro tipo di pigiata carboniosa, e che, avendo un peso da $20\text{--}40 \text{ kg}$. caduno, sono sospesi a dei bracci metallici cavi e relativamente sottili, muniti di un raffreddamento ad acqua. Questi elettrodi sono sommersi completamente nello strato di scoria liquida così da trasferire, in questo modo, la generazione del calore nell'interno del bagno della scoria fusa ed evitare contemporaneamente agli elettrodi ogni contatto con l'ossigeno dell'aria.

Per la ragione più sopra indicata, il consumo dei medesimi è quindi straordinariamente basso; esso è all'incirca di $2\text{--}3,2 \text{ kg}$ di grafite/tonn. di ghisa prodotta.

Schlacke bei 1500° C) und infolge der sehr hohen Oberflächenspannung der Staubteilchen, die im Verhältnis zu ihrer geringen Masse eine große Oberfläche aufweisen, so daß eine Benetzung der Teilchen durch flüssige Schlacke nicht stattfindet.

Ein besonderes und durchaus neuartiges Merkmal des Ofens, das auch weitgehend patentiert ist, stellen die Elektrodenblöcke oder -köpfe dar, die aus künstlichem Graphit oder einer anderen Elektrodenstampfmasse bestehen (Gewicht etwa 20—40 kg) und von verhältnismäßig schwachen, wassergekühlten metallischen Hohlarmlen getragen werden. Die Elektroden tauchen völlig in der flüssigen Schlacke unter, um

Per ragioni teoriche non ci dovrebbe essere, veramente, alcun consumo degli elettrodi, ma questo consumo minimo, comunque modesto, verrà certamente, con l'aiuto delle prove ed esperienze che si fanno attualmente, ancora ulteriormente ridotto sia con una trasposizione o una protezione degli elettrodi al di fuori dello spazio vero e proprio dove avvengono le reazioni, oppure a mezzo di una costruzione degli elettrodi medesimi con un materiale più resistente.

Gli elettrodi sono inoltre disposti in maniera da non venire in contatto con la superficie del bagno, né con le pareti, né con la suola del forno stesso.

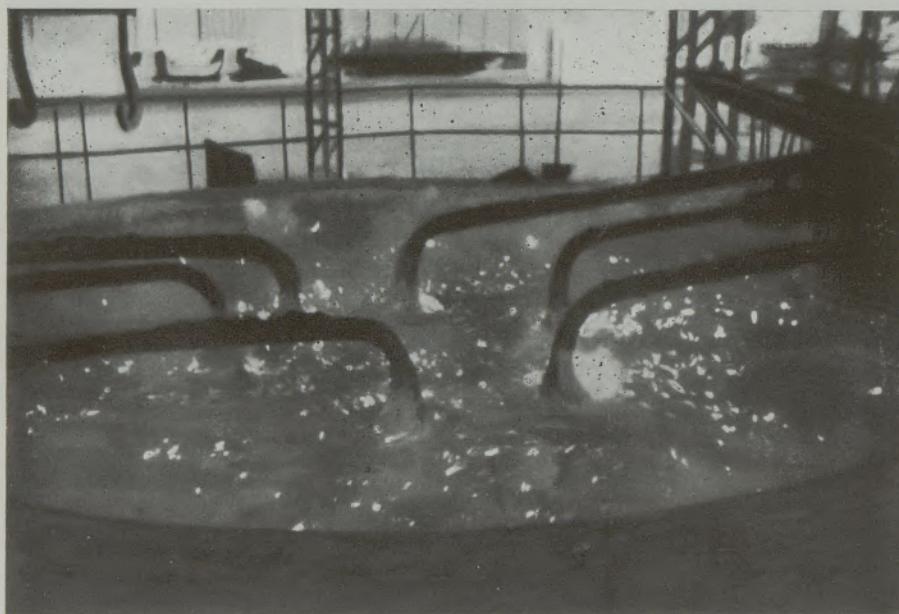


Abb. 4

3500 kVA Lubatti-Ofen

Forno Lubatti a 3500 kVA

Aussehen der Möller-Oberfläche des Ofens im Vollbetrieb

Aspetto della superficie della carica durante l'operazione

auf diese Weise die eigentliche Wärmezeugung in das Innere der flüssigen Schlacke zu verlegen und die Elektroden vollständig vor der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zu bewahren. Aus diesen Gründen ist auch der Elektrodenverbrauch außerordentlich niedrig. Er beträgt etwa 2,3 — 3,2 kg Graphit/t Roheisen. Theoretisch dürfte eigentlich kein Elektrodenverbrauch stattfinden; aber dieser an sich schon sehr bemerkenswerte Mindestverbrauch wird sicher noch durch die zur Zeit stattfindenden Versuche, die Elektrodenköpfe zu verlegen, sie gegenüber dem eigentlichen Reduktionsraum zu schützen oder sie aus einem widerstandsfähigeren Material herzustellen, weiter herabgesetzt werden. Die Elektroden werden außerdem so angeordnet, daß sie mit der Oberfläche des Bades, der Ofenwand oder dem Ofenboden nicht in Berührung kommen. Die Arme, die die Elektroden halten, können sowohl waagrecht als auch senkrecht geschwenkt werden, und zwar jeder Arm unabhängig

I bracci portaelettrodi possono essere azionati sia in senso orizzontale che verticale e precisamente ogni braccio in modo indipendente dall'altro, così che si è nella possibilità di distribuire l'effetto termico quanto più uniformemente possibile nel bagno di scoria oppure, qualora fosse necessario, dislocarlo in un punto particolare del medesimo, là dove eventualmente fosse al momento necessaria una forte concentrazione termica.

Per la completa sommersione degli elettrodi nel bagno di scoria liquida, si elimina completamente non solo la formazione dell'arco, ma anche l'instabilità della marcia del forno.

Per questa ragione cade pure la necessità di prevedere una reattanza perchè, con una disposizione appropriata dei cavi secondari, si ottiene un fattore di potenza molto alto ($\cos \varphi = 0,94—0,96$).

I bracci portaelettrodi attraversano tutto lo strato della carica galleggiante e parzialmente anche quello

von dem anderen, so daß man in der Lage ist, die Wärmewirkung so gleichmäßig wie nur möglich in der Schlacke zu verteilen oder sie, falls notwendig, einer Stelle zu konzentrieren, wenn unter Umständen eine starke Wärmekonzentration erforderlich erscheint.

Infolge des völligen Untertauchens im flüssigen Schlackenbad wird die Lichtbogenbildung und die immer damit zusammenhängende Unstetigkeit des Ofenganges gänzlich vermieden. Es entfällt dadurch die Notwendigkeit, eine Reaktanz vorzusehen, so daß die Sekundärleitungen so ausgelegt werden können, daß man einen möglichst hohen Leistungsfaktor erhält ($\cos \varphi = 0,94-0,96$).

Die Elektrodenarme, die natürlich durch die Möllerschicht und teilweise auch durch die flüssige Schlacke hindurchgehen müssen, sind thermisch und elektrisch dadurch isoliert, daß sie von einer rundherum erstarrten und isolierenden Schlacke umgeben sind. Infolge der heutigen Formgebung der Lubatti-Öfen mit ihrer offenen, freistehenden und staubförmigen Mölleroberfläche sind die Wärmeverluste sehr gering. Auch die durch die Wasserkühlung der Elektroden bedingten Verluste sind gering und übersteigen keineswegs 2,5—3 % bei Öfen mit einer Leistung von mehr als 2000 kVA. Der spezifische Stromverbrauch ist demzufolge außerordentlich niedrig. Bei einem Eisenerz mit 52—55 % Fe ist z. B. der Stromverbrauch bei der Herstellung von Roheisen mit 2,8—3,5 % C nicht größer als 2500 kWh/t und bei der Erzeugung eines Rohstahles mit 1,2—1,4 % C nur etwa 2100 kWh/t. Diese Werte stechen vorteilhaft von dem Üblichen und sonst praktisch Erzielbaren der gewöhnlichen Elektrolichtbogenöfen ab. In der flüssigen Schlacke wird die Wärme durch den Joule-Effekt des Stromes erzeugt und die Temperatur ist infolge der entstehenden Konvektionsbewegung sehr gleichmäßig. An der Oberfläche der flüssigen Schlacke, besonders in der Mitte des Bades, ist die Temperatur höher, um dann gegen den Boden hin niedriger zu werden. Dieser Umstand ist sehr wichtig, denn gerade an der Kontaktfläche — oder besser ausgedrückt — an der durch das Verwachsen der Schlackenoberfläche mit der unteren Fläche der Möllerschicht sich bildenden Schlacken-Möller-Zone, entstehen jene Reaktionsvorgänge, die — infolge der Wärmeübertragung durch Konvektion und Strahlung und die sich in der Möllerschicht entwickelnden und überall ausbreitenden Abgase — das ganze Lubatti-Staub-Möller-Reduktionsverfahren chemisch und physikalisch charakterisieren. Die Kontaktfläche — gebildet aus der flüssigen Schlacke und dem darauf schwimmenden Möller bildet demnach den Sitz und die Ausgangsfläche der stärksten Reaktionsvorgänge im Lubatti-Ofen mit Gegensatz zum elektrischen Lichtbogenofen, in welchem dieser Prozeß im wesentlichen räumlich vor sich geht. Durch diese kontinuierliche, zur Erzreduktion notwendige thermische Energieabgabe des Schlackenbades an die darüberliegende Möllerschicht

della scoria; essi sono termicamente ed elettricamente isolati, anche perchè i bracci si incrostanto all'intorno di uno strato di scoria.

Le perdite termiche del forno Lubatti, come è confermato nel suo sviluppo attuale, sono piccole perchè, pur possedendo una superficie di carica libera ed aperta, la costituzione della carica pulverulenta soffice risulta di grande coibenza termica. Anche le perdite termiche per il raffreddamento ad acqua degli elettrodi sono piccole e non superano il 2—3 % per forni aventi una potenza superiore ai 2000 kVA.

Il consumo specifico di energia conseguente è straordinariamente basso. Con un minerale avente 52—55 % in ferro esso è, per la produzione di una ghisa avente un contenuto in carbonio del 2,8—3,5 %, non superiore ai 2500 kWh/tonn. ed è di circa 2100 kWh/tonn. se la produzione è di acciaione con un contenuto di carbonio dell'1,2—1,4 %.

Questi valori unitari di consumi di energia elettrica si stagliano vantaggiosamente dai valori odierni che si possono praticamente ottenere con i forni comuni elettrici ad arco a basso tino per la riduzione dei minerali.

Nelle scorie fuse il calore viene generato dalla corrente per effetto Joule e la temperatura del bagno di scoria è, per i movimenti di convezione che ne derivano, molto uniforme. Alla superficie del bagno di scoria liquida e particolarmente nel mezzo del bagno, la temperatura è più alta e diminuisce lentamente man mano che si scende verso il fondo.

Questa circostanza è molto importante perchè proprio alla superficie di contatto, o meglio e più esattamente espresso, nella zona che si forma per la compenetrazione della superficie superiore della scoria con la superficie inferiore della carica, avvengono quei processi di reazione che sotto l'aspetto fisico e chimico caratterizzano tutto il procedimento Lubatti per la riduzione di cariche pulverulente. Il calore dalla superficie della scoria fusa si trasmette infatti allo strato soprastante di carica per contatto, per convezione, per irradiazione, unitamente all'azione dei gas che emanano e si propagano attraverso tutto lo spessore della carica e che nel contempo la mantengono soffice.

La superficie di contatto della scoria liquida e la superficie della carica che vi galleggia sopra formano quindi la sede e l'area di partenza della massima reazione nel forno Lubatti, al contrario di quanto avviene nel forno elettrico ad arco, nel quale queste reazioni avvengono essenzialmente volumetricamente.

A mezzo di questa trasmissione di energia termica da parte del bagno di scoria allo strato soprastante della carica, si formano in questa le premesse necessarie per la riduzione del minerale in metallo e scoria, e ciò a seconda della ganga del minerale stesso, del carbone di riduzione e della calce.

La scoria, inizialmente pastosa, ma poi allo stato liquido, si scioglie nel bagno vero e proprio di scoria sottostante; il ferro invece, in una suddivisione di goccioline piccolissime (da principio certamente in forma solida — spugna di ferro), si apre per il suo peso una via verso il basso, e raggruman-

bilden sich in dieser, je nach der Gangart des Erzes, der Reduktionskohle und dem Kalk, die Schlacke und das Eisen.

Die Schlacke, anfangs teigig, dann aber in flüssigen Zustand übergehend, löst sich im eigentlichen tiefergelegenen Schlackenbad auf, während das Eisen in feinsten Verteilung — zunächst sicherlich in fester Form (Eisenschwamm) — sich infolge seiner Schwere einen Weg nach unten sucht. Die kleinsten Teile ballen sich zu größeren Tropfen zusammen, die durch das ganze Schlackenbad bis zu ihrer Auflösung im untenstehenden Roheisensumpf hindurchsickern. Die

dosi in gocciole sempre più grosse, attraversa tutto lo strato di scoria, finendo poi per confondersi nella lente di metallo fuso al fondo del forno.

La formazione dei gas avviene sotto condizioni tali che, unitamente alla grande finezza dei componenti della carica del forno stesso, sono la premessa essenziale per il grado di efficienza massima che si ottiene con il procedimento Lubatti. Infatti, non viene soltanto sfruttato il calore sensibile di questi gas per il preriscaldamento degli strati superiori della carica, ma anche quello latente nei medesimi è valorizzato e sfruttato al massimo per un degradamento quanto mai spinto dell'ossido di carbonio (riduzione

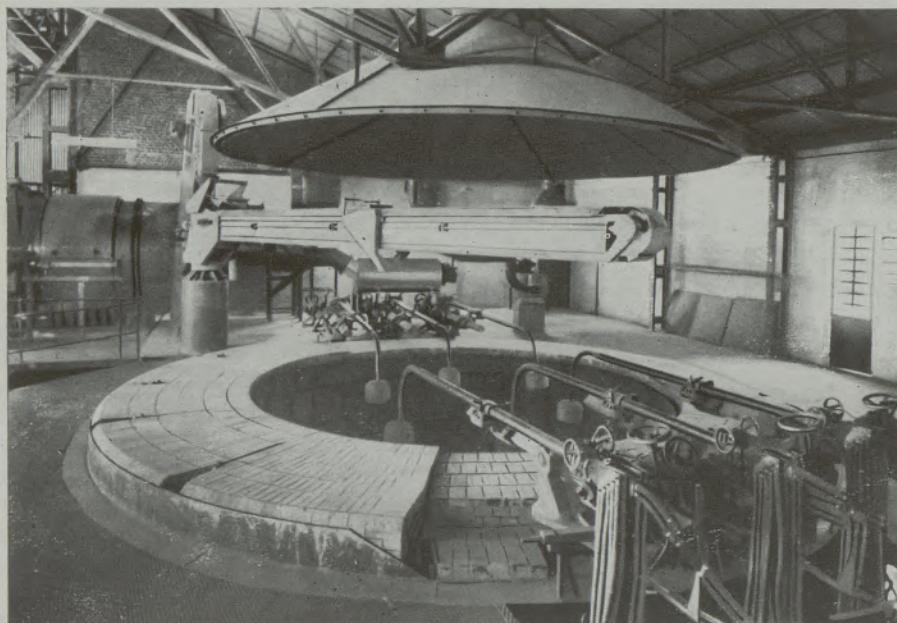


Abb. 5

3000 kVA Lubatti-Ofen

Forno Lubatti a 3000 kVA

Anblick des leeren Ofens

Vista del forno vuoto

Bildung der Abgase erfolgt unter Bedingungen, die neben dem großen Feinheitsgrad der Bestandteile des Möllers die wesentliche Voraussetzung für den erzielten maximalen Wirkungsgrad des Lubatti-Verfahrens bzw. des Lubatti-Ofens darstellen, denn es wird nicht nur die fühlbare Wärme der Abgase für die Vorwärmung der oberen Möllerschichten, sondern auch ihre latente Wärme selbst weitestgehend zu einer weitreichenden Vorreduktion des Kohlenoxydes ausgenutzt.

Die Beschickung des Ofens mit pulverförmigem Gemisch von Erz, Kohle und Flußmitteln, also dem Möller, der auf der flüssigen Schlacke schwimmt, erfolgt dabei mechanisch. Dabei versucht man, den Möller gleichmäßig zu verteilen und die Stärke der Schicht auf Grund der Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges und anderer Betriebsbedingungen zu regeln. Nach Maßgabe des Reduktionsvorganges

indiretta). Il caricamento del forno con la carica pulverulenta di minerale, carbone, scorificante e fluidificante intimamente mescolati tra di loro avviene meccanicamente.

Durante questa operazione si tende a distribuire la carica in maniera uniforme e lo spessore della medesima viene regolato in base alla velocità di riduzione della carica stessa, od in base ad altre condizioni che la marcia del forno richiede.

Man mano che il procedimento si effettua, aumentano in proporzione lo spessore dello strato di scoria e quello del metallo sul fondo del forno.

E' interessante a questo proposito esprimere in cifre il vantaggio che una carica pulverulenta offre, come nel caso attuale del forno Lubatti, in confronto con quella dei forni elettrici convenzionali, in pezzatura.

Uno strato di 300 mm di altezza avente una superficie di base di 1 m² composto da particelle

wachsen dann die Stärke der Schlackenschicht und die Höhe des Metalles am Ofenboden an.

Es ist interessant, den Vorteil, den ein pulverförmig vorliegender Möller bietet, einmal in Zahlen auszudrücken. Eine Schicht von 300 mm Dicke und einer Oberfläche von 1 m^2 , die aus regelmäßig verteilten Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,2 mm besteht, enthält etwa 48 Milliarden Teilchen mit einer Gesamtoberfläche von

aventi un diametro medio di 0,2 mm nel quale le particelle fossero distribuite uniformemente a strati, verrebbe a contenere circa 48 milioni di particelle con una superficie totale di circa 6000 m^2 .

Nei forni ad arco dove si impiegano delle pezzature di circa 40 mm di media, per avere una superficie di reazione equivalente, si dovrebbe poter disporre di un prisma dalla base di 1 m^2 ed un'altezza di circa 60 m; questa altezza corrisponde a circa

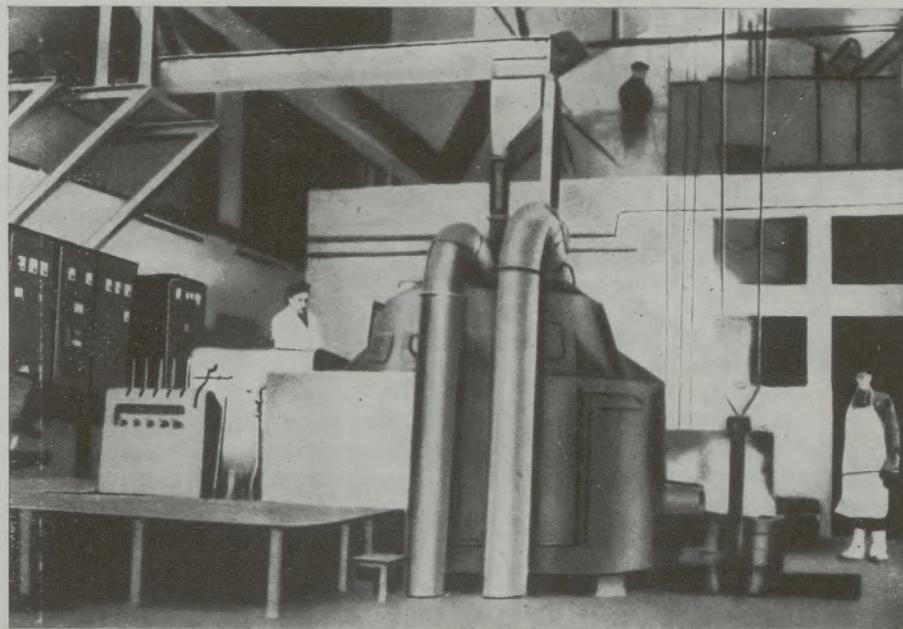


Abb. 6

420 kVA-Lubatti-Ofen zur Rückgewinnung von Edelmetallen aus den Rückständen von Goldschmiedearbeiten
Forno Lubatti da 420 kVA per il ricupero dei metalli preziosi dagli sfridi delle lavorazioni orafe.

etwa 6000 m^2 . Bei Verwendung von Stücken von 40 mm, wie sie gewöhnlich in die Lichtbogenöfen gelangen, müßte man, um eine gleichwertige Reaktionsoberfläche zu erhalten, ein Prisma von 1 m^2 Grundfläche mit einer Höhe von ungefähr 16 m errichten; diese Höhe entspräche etwa dem hundertfünzigfachen der allgemein im Lubatti-Ofen angewendeten Möllerschichtdicke. Dazu kommt noch, daß die Reduktionsvorgänge bei einem Erzpartikel, das der Wirkung des Kohlenoxyds ausgesetzt wird, mit abnehmender Geschwindigkeit gegen das Partikelinnere fortschreiten, woraus hervorgeht, daß der Vorgang desto schneller verläuft, je kleiner die Partikelgröße ist, ein Umstand, der für das Lubatti-Verfahren spricht.

Alle Prozesse, die in der Windformebene und im Gestell des Hochofens, also in einer 20—30 m hohen Säule vor sich gehen, spielen sich demnach im Lubatti-Ofen in der 200—600 mm starken Möllerschicht, die auf der flüssigen Schlacke schwimmt, ab,

150 volte l'altezza della carica media come si usa attualmente nel forno Lubatti!

A tutto questo si deve aggiungere che il procedimento della riduzione di una particella di minerale soggetta all'azione dell'ossido di carbonio, procede con velocità sempre più ridotta, dalla superficie esterna verso l'interno, per cui si desume conseguentemente che il procedimento è tanto più rapido quanto più piccola è la grandezza delle particelle del minerale. Il procedimento Lubatti con carica pulverulenta realizza quindi la massima velocità di riduzione consentita.

Tutti i processi dell'altoforno che avvengono dal piano degli ugelli alla bocca del tino, cioè in un'altezza che va dai 20 ai 30 m, si realizzano nel forno Lubatti in un'altezza di 200—600 mm di carica galleggiante sulla scoria liquida.

La colata nel forno Lubatti viene eseguita a seconda della necessità di marcia, oppure della capacità di immagazzinamento del crogiolo del forno stesso. Dopo ogni colata di metallo si esegue generalmente anche una colata di scoria, è cioè se ne

und zwar mit hoher Reduktionsgeschwindigkeit und großer Intensität. Der Abstich erfolgt beim Lubatti-Ofen je nach Betriebserfordernissen oder wird durch das Fassungsvermögen der Ofenwanne bestimmt. Nach Abstich des Metalles läßt man auch eine bestimmte Schlackenmenge abfließen, und zwar so viel, daß im Ofen noch genügend Schlacke verbleibt, um einen regelmäßigen Weiterbetrieb zu gewährleisten.

Der auf dem Schlackenbad schwimmende pulverförmige Möller besitzt ein großes Wärmeisoliationsvermögen, da er aus einer großen Anzahl kleiner Körnchen besteht, deren Porosität durch den Gasdurchgang aufrechterhalten bleibt. Hier wird die aus der flüssigen Schlacke absorbiert und die Wärmestrahlung verhindert. Demzufolge sind auch die Wärmeverluste äußerst gering.

Die Nebenanlagen, die für einen Elektroofen erforderlich sind, sind sehr einfach und bestehen aus einem Trockenofen für die eventuell nassen Staub- oder Feinkohlen und pulverförmigen Erze, einem Mischer mit automatischer Waage, Transportbändern usw., einer Gasabzugshaube über dem Ofen, die eventuell mit einer Staubrückgewinnungsanlage verbunden ist.

Der Ofengang ist absolut ruhig und — ein weiterer Vorteil — sehr übersichtlich, da kein die Sicht auf den Möller versperrender Ofendeckel existiert. Die abströmenden Gase sind nicht sehr heiß, ein weiterer Umstand, der die Überwachung des Reduktionsprozesses sowie das Chargieren des Möllers den Arbeitern sehr erleichtert.

Abschließend kann man deshalb sagen, daß der Lubatti-Ofen die direkte und vorteilhafte Verhütung von den unten angegebenen Rohmaterialien erlaubt:

- a) Angereicherte staubförmige und Feinerze.
Staubförmige und Feinerze mit niedrigem Eisengehalt.
Pyritabbrände.
Rotschlamm.
Hochofengichtstaub.
Walzsinter.
- b) Beliebige Kohlenarten in Staubform, wie z. B. Steinkohle, Koks, Bergwerkswaschabfälle, rohdestillierte Braunkohle, Holzkohle, Torf.

Zusammenfassend hat das Lubatti-Verfahren bzw. der Lubatti-Ofen folgende vorteilhafte Eigenschaften:

1. Technische Eigenschaften:

Offener Niederschachtofen allereinfachsten Baues, mit oder ohne Kippvorrichtung.
Beliebige Größe und Kapazität (Rund- und Kanalofen).
Eintauchende Graphitelektroden mit geringster Abnutzung, leichter Handhabung sowie rascher Auswechselbarkeit.
Leistungsfaktor ($\cos \varphi = 0,94$).

cola quel tanto che è sufficiente per mantenere nel forno stesso uno strato di scoria che permetta la continuazione regolare del procedimento.

Lo strato di carica pulverulenta che galleggia sulla superficie del bagno di scoria ha un potere termico isolante molto alto, perchè la carica consiste di una massa di particelle molto piccole, la cui porosità e sofficià naturale viene, per di più, accresciuta dal continuo passaggio attraverso di essa dei gas che si formano soprattutto alla base dello strato galleggiante.

In questo strato pulverulento il calore che emana dalla scoria liquida sottostante viene assorbito, e quindi anche l'irradiazione termica è praticamente eliminata; le perdite termiche totali sono per conseguenza estremamente piccole.

Le apparecchiature di servizio di un forno Lubatti sono semplicissime e consistono generalmente di un essicatore per i carboni e minerali pulverulenti umidi, di un mescolatore con una bilancia automatica, di nastri trasportatori ecc., come pure di una cappa per l'aspirazione dei gas, munita di un impianto di ricupero eventuale delle polveri finissime trasportate dai gas stessi.

La marcia del forno Lubatti è assolutamente tranquilla e, vantaggio ulteriore del tutto visibile, è che non esiste alcun coperchio che ostruisca la vista sulla superficie della carica che deve essere ridotta. I gas che emanano dal forno non sono eccessivamente caldi, per cui l'osservazione ed il controllo del processo di riduzione e dell'alimentazione della carica da parte dell'operatore, sono estremamente facilitati.

Concludendo, si può quindi affermare che il forno Lubatti permette economicamente la riduzione delle seguenti materie prime:

- a) minerali di ferro e pulverulenti arricchiti; minerali di ferro fini e pulverulenti poveri; ceneri di pirite; fanghi rossi; polverino di ricupero degli alti forni; scaglie di laminazione ecc.
- b) qualsiasi qualità di carboni fini o pulverulenti come p. es. antraciti, cokes, residui dei lavaggi di miniera, lignite distillata greggia, carbone di legna, torba.

Ricapitolando, il procedimento realizzato dal forno Lubatti ha le seguenti prerogative e caratteristiche che lo distinguono vantaggiosamente dagli altri procedimenti e tipi finora in uso.

1. Caratteristiche tecniche:

basso forno aperto di estrema semplicità nella costruzione con o senza dispositivi di basculaggio;
qualsivoglia grandezza e capacità (forno circolare o a canale);
elettrodi sommersi di grafite di minimo consumo;
semplice manovrabilità e intercambiabilità;
forno a resistenza di scoria con rendimenti elettrici assai alti ($\cos \varphi \geq 94\%$);
costi di impianto e di manutenzione bassissimi perchè il forno è di semplicissima costruzione;

Einfachste und deshalb billigste Anlage und Betriebskosten.

Der Ofen kann mit Ein-, Drei- sowie Mehrphasenstrom betrieben werden.

2. Betriebseigenschaften:

Praktische Verwendung aller staubförmigen und Feinerze und Reduktionsrohmaterialien.

Keine kostspielige Agglomerierung erforderlich. Vorteilhaft wirtschaftliche Resultate auch mit mageren Eisenerzen und minderwertigen Kohlensorten.

Metallfreie Schlacke.

Hoher, bis zum heutigen Tag von keiner anderen Elektroofentype erreichter Wirkungsgrad der Reduktionsmittel, da man eine sehr hochgetriebene indirekte Erzreduktion ($\text{CO} = 30-40\%$; $\text{CO}_2 = 70-60\%$ in GT ausgedrückt) mit einem kleinen Kohlenverbrauch erzielt und — dies ist ein scheinbarer Widerspruch — es wird dabei von außen nur eine kleine Wärmemenge zugegeben, also geringer Stromverbrauch.

Die Wärmestrahlung ist auf ein Minimum reduziert, was zusammen mit der vorerwähnten Eigenschaft einen bis auf den heutigen Tag noch nicht erreichten geringen Stromverbrauch ermöglicht.

Die Stromaufnahme ist absolut gleichförmig (Schlackenbad) und mit hohem elektrischem Wirkungsgrad verbunden ($\cos \varphi = 0,94$).

Die Möglichkeit von Metallansammlung ohne abzustechen (bis zu 60 Stunden) je nach Größe des Ofens; auch der Ofengang braucht dabei nicht gestört zu werden.

Schadlose Unterbrechung des Ofenganges ist möglich auch während mehrerer Stunden wegen eventueller Reparaturarbeiten oder Stromausfall.

3. Produktionsmöglichkeiten:

Der Lubatti-Elektroofen ermöglicht die verschiedensten Roheisensorten zu erzeugen, ohne daß an der Konstruktion des Ofens Änderungen vorgenommen werden müssen: Gießerei-roheisen, Roheisen für Stahlgießereien, Phosphorroheisen, Raffinierroheisen, Spezialgußeisen, Ferrolegierungen.

Ein ganz besonderer Vorteil ist aber die direkte Stahleisen- oder Rohstahlerzeugung, d. i. eine dem Handelsstahl naheliegende Stahlsorte.

Die vom Eisenerz ausgehende direkte Rohstahlerzeugung ist ein unleugbarer Vorteil des Lubatti-Verfahrens und es muß anerkannt werden, daß dies einen bedeutenden Fortschritt in der Entwicklung des modernen Hüttenwesens darstellt.

la marcia del forno può essere effettuata con corrente monofase, trifase, polifase.

2. Caratteristiche di esercizio:

sfruttamento pratico di tutti i minerali e materiali di riduzione fini e pulverulenti;

esclusione di qualsiasi agglomerazione costosa; risultati economicamente vantaggiosi anche con minerali poveri di ferro e qualità di carboni scadenti;

scoria esente da ferro;

rendimento altissimo di riduzione mai finora raggiunto da qualsiasi altro tipo di forno elettrico ($\text{CO} = 30-40\%$, $\text{CO}_2 = 60-70\%$ espresso in parti di peso) con un consumo minimo di carbone e — contraddizione apparente! — con un apporto esterno minimo di calore, cioè con un consumo limitato di energia; irradiazione minima, la quale cosa, unita alla caratteristica precedente, permette di ottenere un consumo minimo di energia elettrica mai finora raggiunto;

assorbimento assolutamente uniforme della corrente (resistenza a bagno di scoria fusa) unito ad un rendimento elettrico alto ($\cos \phi \geq 0,94$);

possibilità di accumulazione del metallo (da 40 a 60 ore senza colare a seconda della grandezza del forno) senza disturbare la marcia del forno stesso;

possibilità di interrompere la marcia del forno senza alcun danno, e ciò anche durante più ore per eventuali riparazioni o per mancanza di energia.

3. Possibilità di produzione:

Il forno Lubatti permette la produzione delle più diverse qualità di ghise (astrazione fatta dalle possibilità nel campo dei metalli non ferrosi e dei prodotti chimici), senza procedere a variazioni o modificazioni nella costruzione del forno o nella marcia del medesimo.

Il forno permette, fra l'altro, di ottenere le seguenti qualità di metallo:

| | |
|-----------------------|------------------------|
| ghise per fonderia; | ghise per affinazione; |
| ghise per acciaierie; | ghise speciali; |
| ghise fosforose; | ferroleghe. |

Una produzione del tutto speciale e della massima importanza è poi quella dell'acciaione o acciaio greggio, cioè di un acciaio molto vicino alla qualità di acciaio commerciale, per cui il vecchio sogno dei siderurgici ha potuto per la prima volta esser raggiunto economicamente e praticamente: partire dal minerale, per di più in polvere, e arrivare direttamente, senza procedimenti intermedi, all'acciaio!

Quest'ultimo fatto permette, già di per sé, di riconoscere i vantaggi enormi del procedimento e forno Lubatti, il quale rappresenta un indiscutibile rivolgimento e progresso nella produzione integrale e diretta dell'acciaio partendo dal minerale.

Zusammenfassung

Zur Verhüttung von Staub-, Fein- und Magererzen unter Verwendung minderwertiger Feinkohlensorten ist das Lubatti-Verfahren hervorragend geeignet. Der Lubatti-Ofen ist ein Elektroschlackenwiderstandsofen, dessen Graphitelektroden in das Schlackenbad gesenkt werden.

Der feinkörnige Möller schwimmt auf der flüssigen Schlacke; die Erwärmung des Möllers wird vom darunterliegenden Schlackenbad bewirkt, welches gleichzeitig als elektrischer Widerstand zwischen den Elektroden wirkt.

Der Möller wird mit sehr hohem, bis heute noch von keinen anderen Ofentypen oder -systemen erreichten thermisch-chemischen Wirkungsgrad reduziert. Im schwimmenden Möller bilden sich kleine Metalltröpfchen, die durch das Schlackenbad auf den Boden des Ofens absinken und eine flüssige, linsenartige Metallscheibe bilden, die von Zeit zu Zeit abgestochen wird; in der gleichen Weise bildet sich die Schlacke, die zum Teil ebenfalls in gewissen Zeitabständen abgezogen wird.

Außer der Möglichkeit unter gänzlicher Ausschaltung der Agglomerierung den Prozeß mit minderen Erzen und minderer Kohle durchzuführen, sind noch folgende Vorteile anzuführen:

- a) niedrigster Stromverbrauch infolge der vorzüglichen Wärmeisolierung der staubförmigen Mölleroberfläche.

- b) niedrigster Reduktionskohlenverbrauch, da weitgehende indirekte Reduktion durch Abgase.
- c) nur ein Viertel des bei anderen Öfen üblichen Elektrodenverbrauches, da Elektroden ständig unter Luftabschluß arbeiten.
- d) hoher elektrischer Leistungsfaktor, ($\cos \varphi \geq 0,94$).
- e) hoher Gleichförmigkeitsgrad der Stromaufnahme (flüssiger Schlackenwiderstand).

Der Aufbau des Ofens mit den dazugehörigen Aggregaten zur Mischung des Feinerzes und der Feinkohle sowie die Beschickung ist sehr einfach und billig. Es sind keine großen Ofenhallen erforderlich. Bedienung und Wartung des Ofens ist leicht und kann mit ungelerten Arbeitern erfolgen. Das Entschwefelungsvermögen des Lubatti-Ofens ist außergewöhnlich gut ($= 95\%$) und abgesehen von der Roheisengewinnung ermöglicht er es zum erstenmal in der Hüttenkunde direkt vom Erz Stahl für Affinationszwecke ($C = 1,5\%$, $Si = 0,10\%$, $S + P = 0,10\%$) zu gewinnen. Weiterhin kann der Lubatti-Ofen zur wirtschaftlichen Erschmelzung von Pb, Cu, Sb, Sn, Ag, Au usw. sowie für die Gewinnung chemischer Produkte verwendet werden, z. B. Schmelzement, Glas, Email, titanhaltige Schlacken usw.

Sommario

Il nuovo procedimento Lubatti consiste nel trattamento o riduzione esclusivamente di minerali fini e pulverulenti, anche poveri, con carboni fini, anche di qualità scadente, in un forno elettrico di originale e moderna concezione ad autoresistenza elettrica di scoria liquida con elettrodi erogatori di corrente sommersi in essa.

La carica, allo stato fine, galleggia sulla scoria fusa ed il riscaldamento della carica, viene trasmesso dalla scoria sottostante.

La riduzione si effettua con rendimento termico e chimico elevatissimo finora mai ottenuto con altri tipi e sistemi di forni. Nello strato di carica galleggiante, le goccioline di metallo che si vanno formando, cadono, per gravità, sul fondo del bacino formando uno strato lenticolare di metallo liquido che, ad intervalli, viene spillato. Analogamente si forma e si estrae la scoria. Lo spillamento della scoria è però parziale soltanto, perchè la sua presenza è essenziale per la continuità della marcia del forno.

Oltre alla possibilità dell'utilizzazione di minerali e carboni esclusivamente fini e pulverulenti (materie prime di basso costo), eliminando completamente l'agglomerazione (operazione costosa), il procedimento e forno elettrico brevettato Lubatti, permettono l'ottenimento di consumi unitari minimi mai finora raggiunti da altri forni:

- a) — di energia elettrica (soprattutto per l'isolamento termico della superficie libera senza irradiazione della carica pulverulenta del forno);
- b) — di carbone riducente (riduzione indiretta molto spinta dei gas);
- c) — di elettrodi ($\frac{1}{4}$ ca. dei consumi finora conosciuti, perchè fuori dal contatto dell'aria);

unitamente a valori elevatissimi:

- d) — del fattore di potenza ($\cos \varphi \geq 0,94$);
- e) — di costanza nell'assorbimento di corrente (resistenza liquida di scoria).

La costruzione del forno stesso con relativi bracci porta-elettrodi, degli apparecchi ausiliari per mescolare il minerale con il carbone e per spargere la miscela, sono molto semplici e poco costosi.

L'impianto richiede solo un capannone basso di tipo comune.

La sorveglianza della marcia del forno è facile e non faticosa (mano d'opera non specializzata e ridotta di numero).

Il nuovo forno elettrico Lubatti possiede un potere desolforante altissimo (oltre il 95%) e, oltre alla produzione di ghisa, permette anche — per la prima volta nella storia della metallurgia — la produzione diretta partendo dal minerale, di acciaio

grezzo da affinaggio ($C \leq 1,5\%$, $Si \leq 0,10\%$ e $S + P \leq 0,10\%$).

Il forno Lubatti è anche impiegato con vantaggio per la produzione di metalli non ferrosi (Pb, Cu, Sb, Sn, Ag, Au, etc.) e prodotti chimici (cemento fuso, vetro, smalti, scorie titanifere, etc.).

La semplicità di costruzione, i suoi altissimi rendi-

menti termo-chimico-elettrici, la possibilità dello sfruttamento diretto di minerali e carboni pulverulenti (senza agglomerazione), la elasticità dell'impianto, permettono fin d'ora — anche in base ai successi delle sue applicazioni industriali — la previsione di un rapido sviluppo e affermazione mondiale del nuovo procedimento e forno Lubatti.

Summary

The Lubatti furnace is highly suitable for the smelting of powdery, fine and low grade ores with the use of fine coals. The Lubatti furnace is an electric resistance furnace, in which the slag bath acts as resistance, the graphite electrodes being immersed in the liquid slag. The fine-grained burden floats upon the liquid slag which heats it, performing, at the same time, the function of electric resistance between the electrodes. The burden is reduced by a thermo-chemical process, the efficiency of which has not been attained with any other furnace type or system. In the floating burden minute metal droplets are forming, which pass downward through the slag bath to the furnace bottom, forming a lense-shaped disc, part of which is tapped in certain intervals. The slag which forms, at the same time in a similar way, is tapped in certain intervals. Aside from the possibility of using this method, which completely eliminates agglomeration, for smelting low-grade ores with low-grade coal, it offers the following advantages:

- a) Low power consumption due to the excellent thermal insulating properties of the powdery burden,
- b) Minimum consumption of reducing coal owing to the fact that reduction is to a large extent accomplished by the waste gases,

- c) Electrode wear is reduced to one quarter as compared with other furnace systems, owing to the complete avoidance of contact of the electrodes with the air,
- d) High electric power factor ($\cos \varphi \geq 0,94$),
- e) Great uniformity of power consumption owing to the resistance of the liquid slag.

The erection of this furnace and the installation of the auxiliary equipment for mixing the ore with the coal as well as charging operations are very simple and the costs involved very low. No large buildings are required for the accommodation of this furnace, nor skilled labor for its maintenance and operation.

Desulfurization in the Lubatti furnace is exceptionally good ($= 95\%$), and aside from the production of pig iron it makes it, for the first time in the history of metallurgy, possible to smelt directly from the ore a grade of steel containing approximately $1,5\%$ C, $0,10\%$ Si, $0,10\%$ S + P which can be further processed in other furnaces to obtain different kinds of high-quality steel. Furthermore, it is suitable for the economical smelting of Cu, Pb, Sb, Sn, Ag, Au, and for the production of aluminous cement, glass, enamel and slags containing titanium as well as other chemical products.

Résumé

Le four Lubatti est très convenable au traitement des minerais pauvres et pulvérulents en utilisant du charbon pauvre et pulvérulent. Le four Lubatti est un four à résistance électrique où le laitier agit comme moyen de résistance, les électrodes en graphite étant immergées dans le bain de laitier. La charge à granulation fine nage sur le laitier liquide qui la chauffe; en même temps le bain de laitier agit comme résistance électrique entre les électrodes. La charge est réduite d'une efficacité thermo-chimique jamais atteinte jusqu'à présent par les autres types où système de four. Dans la charge qui nage se forment de petites gouttes de métal qui passent par le bain de laitier à la sole du four y formant une couche que l'on coule en intervalles déterminés. En même temps le laitier formé d'une façon analogue est enlevé. Outre l'utilisation de cette méthode éliminant complètement toute agglomération, pour la fusion des minerais pauvres avec du charbon pauvre, ce procédé offre les avantages suivants:

- a) la consommation plus basse de courant due à l'isolement thermique excellent de la charge en granulation fine;
- b) consommation basse de charbon pour réduction étant donné que la réduction est effectuée dans une grande mesure par les fumées;
- c) comparé à l'usure des électrodes d'autres systèmes de four l'usure en est baissée à un quart étant donné que les électrodes ne sont pas en contact avec l'air;
- d) la grande puissance ($\cos \varphi \geq 0,94$);
- e) la consommation constante de courant due à la résistance uniforme du laitier liquide.

La construction de ce four et l'installation des appareils nécessaires pour mélanger les minerais avec le charbon et pour les opérations sont très simples et les dépenses y relatives très basses. Ces fours ne nécessitent pas de grandes halles de four. L'entretien et la conduite sont faciles et peuvent

être effectués même par des ouvriers non expérimentés.

Le pouvoir désulfurant du four Lubatti est très élevé (plus de 95 %) et à part de la fabrication de la fonte, ce four permet, pour la première fois dans la sidérurgie, d'élaborer du minerai enfourné direc-

tement des aciers à une teneur de 1.5 % C, 0.10 % Si, 0.10 % S + P; Ces aciers peuvent être traités ultérieurement pour en obtenir des aciers de qualités désirées. — En outre, ce four peut être utilisé pour la fusion économique de Cu, Bb, Sb, Sn, Ag, Au, ainsi que pour la fabrication des produits chimiques (verres, émail, ciment fusé etc.).

AUS DER LITERATUR

Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen

Von H. v. Philipsborn, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1953, 244 Seiten, 26 $\frac{1}{2}$ × 19 cm, in Leinen gebunden, DM 17.—

Im Herbst 1953 erschien das obige Werk, welches sowohl die Berg- als auch Hüttenbergleute unseres Leserkreises sehr interessieren kann. Es stellt eine Fortsetzung der mit 1866 erschienenen Bestimmungstabellen von A. Weisbach und später F. Kolbeck mit deren letzter Auflage 1923 dar. H. v. Ph. hat es sich zur Aufgabe gemacht, diese Tabellen mit den Bestimmungsmerkmalen zu erweitern, die mit den modernen Hilfsmitteln, vor allem dem Mikroskop und den modernen mikro-chemischen Reagenzien, feststellbar sind. Das Buch gliedert sich in 3 Haupttafeln und 3 Hilfstafeln. Die Haupttafeln unterteilen sich in die Kapitel Glanz, Farbe, Strich und Härte der Minerale. Sie beinhalten noch Angaben über Kristallsysteme, chemische Zusammensetzung und Tenazität, Spaltbarkeit, Teilbarkeit, Bruch, spezifisches Gewicht, Wärmeleitfähigkeit und andere physikalisch-chemischen Daten.

Eine ausführlich gehaltene Anleitung führt den Ungeübten in die Arbeitsmethoden des Bestimmens der Merkmale ein.

Die Hilfstabellen enthalten morphologische Kennzeichen unterteilt nach Habitusarten und Aggregatformen mit 289 Kristallbildern, ferner Angaben über Löslichkeit, Verhalten während des Erhitzens, Flammenfärbung, Perlenfärbung und mikro-chemische Nachweise, schließlich mikroskopisch-optische Kennzeichen unterteilt in einfach- und doppelbrechende Minerale, gereiht nach deren Brechungsindizes. Die letzten Angaben beziehen sich ausschließlich auf die Untersuchung von Pulverpräparaten. Durch eine Numerierung der Minerale und wiederholte Anführung in den betreffenden Tafeln sind alle Beobach-

tungen verwertbar, und, falls die eine oder andere Bestimmungsmöglichkeit nicht vorliegt, ermöglichen sie trotzdem in vielen Fällen eine weitgehende Sicherheit in der Diagnose. 568 Minerale werden behandelt, daher von der großen Zahl der Mineralarten die häufigeren.

Der Bergmann findet darin wesentliche Hinweise über die Bildung, das Vorkommen, die Begleitminerale und ähnliche Minerale, so daß damit Fehlbestimmungen eingeschränkt werden. Der Hüttenmann erhält mit diesem Buch die Möglichkeit, seine Rohstoffe kennenzulernen und damit richtig zu beurteilen. Der Keramiker findet darin sehr viele Mineralbestandteile seiner Erzeugnisse usw. Sie alle haben auch schon erkannt, daß man mit Erfahrung allein nicht immer das Auslangen findet, sondern auch zu wissenschaftlichen Hilfsmitteln greifen muß.

Die Minerale sind in erster Linie mit den internationalen Namen angeführt, so daß damit ein weiteres Studium der ausländischen Literatur erleichtert wird. Eine vier Seiten umfassende Terminologie in fünf Sprachen (deutsch, englisch, französisch, italienisch und spanisch) trägt zum richtigen Verständnis der fremdsprachlichen Fachausdrücke bei.

Durch Druckkostenzuschüsse deutscher Industrieunternehmen konnte das Buch zu einem verhältnismäßig niedrigen Preis herausgebracht werden. Es ist vielleicht nicht uninteressant anzuführen, welche Industrien sich daran beteiligten: Es sind dies vor allem Bergbauunternehmen, Hüttenindustrien, Werke der Keramik, Glas-, Zement- und optischen Industrie. Damit ist auch schon verraten, wer sich dieses Werkes bedienen soll.

Trojer.

FÜR DEN PRAKTIKER

Bemerkungen zur Verwendung von Karburit im SM-Ofen Alcuni cenni sull'impiego della Carburite al Forno Martin

Um die Bedingungen, unter welchen Karburit in der Stahlerzeugung verwendet werden kann, zu erläutern, erscheint es zweckmäßig, die bei einigen Schmelzen in einem ölbeheizten 30-t-Ofen erzielten Ergebnisse darzustellen. Die Voraussetzungen für die Verwendung von Karburit an Stelle von Stahl-Roh-eisen für die später geschilderten Versuche sowie die dazugehörigen Bemerkungen sind vollständig im Bericht enthalten.

Im ersten Fall handelt es sich um eine Charge, die nach dem Aufschmelzen übermäßig weich und relativ kalt wird. Unter diesen Umständen würde es keinesfalls gelingen, das Bad ohne eine weitere Wiederaufkohlung auf Abstichtemperatur zu bringen und die Folgen eines solchen Zustandes sind jedem Metallurgen bekannt.

Durch Zusatz von kaltem Roheisen wird die Badtemperatur wesentlich herabgesetzt, infolgedessen verläuft die Aufkohlung sehr langsam und führt zu häufigem Unterbrechen des Kochens, wodurch die metallurgischen Vorgänge und somit die Schmelzdauer erheblich verlängert wird.

Die Bedeutung aller dieser Schwierigkeiten hat den Anstoß dazu gegeben, die Verwendung von Karburit zu erproben und es hat sich dies als sehr vorteilhaft erwiesen. Die Absorption des Kohlenstoffes im Bad erfolgt viel leichter, daraus ergibt sich eine raschere Aufkohlung, eine Begünstigung der metallurgischen Vorgänge und somit eine Verkürzung der Schmelzzeit.

Im vorliegenden Fall wurde Einsatzmaterial mit der aus Tabelle 1 ersichtlichen mittleren Zusammensetzung verwendet:

Tabelle 1
Zusammensetzung des Einsatzes

| Einsatzmaterial | kg | Zusammensetzung des Einsatzes in kg | | | | |
|-----------------|--------|-------------------------------------|-----|-----|----|---------|
| | | C | Mn | Si | P | S* |
| Eisenschrott | 23.000 | 45 | 115 | 35 | 12 | 14 |
| Stahl-Roheisen | 10.000 | 350 | 200 | 100 | 2 | 2 |
| Insgesamt | 33.000 | 395 | 315 | 135 | 14 | 16 + 15 |

* Bezüglich Schwefel wurde ermittelt, daß durchschnittlich ca. 15 kg im Laufe des Einschmelzens vom Einsatz aus dem Heizöl absorbiert werden. Dadurch ergibt sich der Gesamt-Schwefel mit: $16 \text{ kg} + 15 \text{ kg} = 31 \text{ kg}$

Per poter dimostrare le condizioni, sotto le quali può essere adoperata la carburite nella produzione dell'acciaio, riteniamo opportuno presentare i risultati da noi ottenuti in alcune fusioni fatte con un forno da 30 t riscaldato a nafta.

Gli esperimenti da noi eseguiti riassumono tutti i dati e relative osservazioni riguardanti l'uso della carburite in confronto alla ghisa di affinazione.

Come studio abbiamo scelto due casi ben distinti e precisamente nel primo, la carica a bagno fuso risulta eccessivamente dolce e fredda.

In nessun modo si riuscirebbe in tali condizioni a portare il bagno alla temperatura di colata, senza una ulteriore ricarburazione del metallo. Tutti i metallurgisti conoscono le conseguenze che ne derivano in casi simili.

L'aggiunta di ghisa fredda diminuisce notevolmente la temperatura del bagno, di conseguenza il processo di carburazione si diffonde molto lentamente, tanto da far cessare l'ebollizione, prolungando considerevolmente il processo metallurgico e la durata della colata.

L'importanza di tutti questi inconvenienti ci ha indotti a sperimentare l'uso della carburite che in tali casi è risultato molto più vantaggioso. L'assorbimento del carbonio dal bagno è molto più facile perchè la carburazione avviene molto più rapidamente, favorendo così il processo metallurgico ed il periodo di fusione.

In ambedue i casi il materiale usato per la carica e la composizione media sono risultati come segue:

Tabella 1
Composizione della carica

| Materiale di carica | kg | Composizione della carica in kg | | | | |
|---------------------|--------|---------------------------------|-----|-----|----|---------|
| | | C | Mn | Si | Ph | S* |
| Rottame ferro | 23.000 | 45 | 115 | 35 | 12 | 14 |
| ghisa affinazione | 10.000 | 350 | 200 | 100 | 2 | 2 |
| Totale | 33.000 | 395 | 315 | 135 | 14 | 16 + 15 |

* Circa lo zolfo, abbiamo sperimentato che circa 15 kg vengono in media assorbiti dalla carica durante la fusione proveniente dalla combustione della nafta; perciò il totale dello zolfo risulta di $16 + 15 = 31 \text{ kg}$.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des Einsatzes ist demnach:

| | |
|----|-----------|
| C | = 1.20 ‰ |
| Mn | = 0.92 ‰ |
| Si | = 0.41 ‰ |
| P | = 0.042 ‰ |
| S | = 0.092 ‰ |

Um den Chargenverlauf in den verschiedenen Phasen erschöpfend darzulegen, wurde eine Zusammenstellung in Tabelle 2 vorgenommen.

La composizione media della carica risulta quindi:

| | |
|----|---------|
| C | 1.20 ‰ |
| Mn | 0.92 ‰ |
| Si | 0.41 ‰ |
| P | 0.042 ‰ |
| S | 0.092 ‰ |

Per dimostrare più esaurientemente l'andamento della fusione ed il processo di affinazione nelle loro varie fasi, queste vengono riassunte nelle tabelle che seguono:

Tabelle 2
Aufkohlung mit Roheisen

| Phasen der Schmelze | Chemische Zusammensetzung | | | | | Anmerkung |
|---|---------------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1. Probe: nach vollständigem Einschmelzen | 0.09 | 0.18 | 0.05 | 0.056 | 0.105 | Zeit vom Beginn des Chargierens bis zum vollständigen Einschmelzen 4h 30' |
| 2. Probe nach Zusatz und Aufschmelzung des Roheisens | 0.36 | 0.20 | 0.05 | 0.045 | 0.082 | Zeit von der 1. bis zur 2. Probe 1h 30' |
| 3. Probe: nach der 1. Schlackenbildung | 0.19 | 0.30 | 0.03 | 0.028 | 0.060 | Zeit von der 2. bis zur 3. Probe 30 min |
| 4. Probe: nach der 2. Schlackenbildung und Desoxydation | 0.12 | 0.50 | 0.05 | 0.015 | 0.045 | Zeit von der 3. bis zur 4. Probe und Abstich 30 min |

Tabella 2
Colata dolce a bagno fuso — ricarburata con ghisa di affinazione

| Fasi della fusione | Composizione chimica | | | | | Note |
|--|----------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1 ^o provino a completa fusione | 0.09 | 0.18 | 0.05 | 0.056 | 0.105 | Tempo dallo inizio della carica a completa fusione: 4h 30' |
| 2 ^o provino dopo la aggiunta e fusione della ghisa | 0.36 | 0.20 | 0.05 | 0.045 | 0.082 | Tempo dal 1 ^o provino al 2 ^o provino: 1h 30' |
| 3 ^o provino dopo la 1 ^o scorificazione | 0.19 | 0.30 | 0.03 | 0.028 | 0.060 | Tempo dal 2 ^o al 3 ^o provino: 30 min |
| 4 ^o provino dopo la 2 ^o scorific. e diossidazione finale | 0.12 | 0.50 | 0.05 | 0.015 | 0.045 | Tempo dal 3 ^o al 4 ^o provino e colata: 30 min |

Bei dieser Charge mußte man feststellen, daß der Kohlenstoffgehalt des Einsatzes infolge stark oxydierten Schrottes zu niedrig berechnet worden war.

Nel presente caso si è dovuto constatare che il contenuto di carbonio nella carica è stato calcolato troppo basso avendo caricato parte di rottame molto ossidato.

Die Wiederaufkohlung wurde durch den Zusatz von 3000 kg Roheisen, entsprechend etwa 10 % des Schmelzgewichtes durchgeführt.

Der Zusatz von 75 %-igem Ferromangan erfolgte in zwei Etappen, und zwar unmittelbar nach der ersten und eine halbe Stunde nach der zweiten Schlackenbildung.

Die benötigte Gesamtzeit vom Beginn des Einsetzens bis zum Abstich betrug sieben Stunden, während normalerweise etwa $5\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich sind. Die Verzögerung ist einerseits auf die schwere Schmelzbarkeit des zu weichen Bades und

La ricarburazione è stata effettuata mediante l'aggiunta di Kg 3000 + di ghisa, corrispondente al 10 % circa del bagno fuso in forno.

L'aggiunta del Fe Mn è stata effettuata in due tempi, subito dopo la 1^o scorificazione e mezz'ora dopo la seconda.

Il tempo totale impiegato dell'inizio della carica alla colata del metallo, risulta di ore 7, mentre a fusione normale ci si impiega circa ore 5.30.—

Il ritardo è dovuto in parte alla difficile fusione del bagno eccessivamente dolce ed in parte all'aggiunta della ghisa fredda.

Nel presente caso prima della ricarburazione è stato aggiunto del Fe Mn nel bagno.

Tabelle 3
Aufkohlung durch Zusatz von Karburit

| Phasen der Schmelze | Chemische Zusammensetzung | | | | | Anmerkung |
|---|---------------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1. Probe: nach vollständigem Einschmelzen | 0.10 | 0.15 | 0.03 | 0.065 | 0.120 | Zeit vom Beginn des Chargierens bis zum vollständigen Einschmelzen 4 ^h 30' |
| 2. Probe nach Zusatz von Karburit | 0.38 | 0.30 | 0.04 | 0.052 | 0.100 | Zeit von der 1. bis zur 2. Probe 40 min |
| 3. Probe: nach der 1. Schlackenbildung | 0.22 | 0.20 | 0.04 | 0.036 | 0.075 | Zeit von der 2. bis zur 3. Probe 30 min |
| 4. Probe: nach der 2. Schlackenbildung und Desoxydation | 0.15 | 0.58 | 0.03 | 0.018 | 0.053 | Zeit von der 3. bis zur 4. Probe 30 min |

Tabella 3
Colata dolce a bagno fuso = ricarburata con carburite

| Fasi della fusione | Composizione chimica | | | | | Note |
|--|----------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1 ^o provino a completa fusione | 0.10 | 0.15 | 0.03 | 0.065 | 0.120 | Tempo dall'inizio carica a completa fusione: 4 ^h 30' |
| 2 ^o provino dopo la aggiunta e carburite | 0.38 | 0.30 | 0.04 | 0.052 | 0.100 | Tempo dal primo al 2 ^o provino: 40 min |
| 3 ^o provino dopo la 1 ^o scorificazione | 0.22 | 0.20 | 0.04 | 0.036 | 0.075 | Tempo dal 2 ^o al 3 ^o provino: 30 min |
| 4 ^o provino dopo la 2 ^o scorific. e deossidazione finale | 0.15 | 0.58 | 0.03 | 0.018 | 0.053 | Tempo dal 3 ^o al 4 ^o provino e colata: 30 min |

andererseits auf den Zusatz von kaltem Roheisen zurückzuführen.

In Tabelle 3 wurde eine Schmelze dargestellt, bei welcher ein Zusatz von Fe-Mn vor der Wiederaufkohlung erfolgte. Für die Aufkohlung wurden neun Blöcke Karburit mit einem Gewicht von 405 kg, entsprechend etwa 180 kg Kohlenstoff verwendet.

Der Aufkohlungsvorgang setzte sofort ein. Karburit, welches im Bade in Berührung mit dem Metall schwimmt, entwickelt CO, leitet somit die typische Kochbewegung ein und beschleunigt dadurch die Frischperiode. Wenn man die Gesamtzeiten dieser beiden weichen Schmelzen (das erstmalig mit Wiederaufkohlung durch Roheisenzusatz, das zweitemal durch Karburit) vergleicht, kann festgestellt werden, daß im zweiten Falle eine Stunde weniger für die Durchführung der Schmelze nötig war.

Beim dritten Versuch wurde das Roheisen vollständig durch Karburit ersetzt. Das Einsatzmaterial und seine durchschnittliche Zusammensetzung wurden entsprechend Tabelle 4 gewählt.

Daraus ergibt sich die durchschnittliche Zusammensetzung des Einsatzes auf:

| | | |
|----|---|---------|
| C | = | 1.50 % |
| Mn | = | 0.90 % |
| Si | = | 0.25 % |
| P | = | 0.050 % |
| S | = | 0.120 % |

Der Verlauf der Schmelze in den verschiedenen Phasen wurde in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Der Zusatz von Karburit zum Einsatz wurde in zwei Zeitpunkten durchgeführt, und zwar: während des ersten Teiles der Chargierperiode, auf die mit einer leichten Schrottschicht bedeckten Sohle. Dazu verwendete man rund 50 % der benötigten Menge Karburit in Form von Blöcken.

Der Rest wurde während des zweiten Teiles der Chargierperiode zusammen mit dem Schrott eingesetzt. In diesem Fall bestand der Zusatz von Karburit aus faustgroßen Stücken.

Diese Methode wurde eingeführt, weil sie sich für die Aufkohlung und demzufolge den Schmelzverlauf günstig auswirkt; es tritt auch bei heißer Ofenführung keinerlei Schäumen der Schlacke ein.

Was den Aufkohlungsvorgang betrifft, sei bemerkt, daß er anfangs ein wenig langsam und dann stufenweise mit der Erhöhung der Temperatur des Schmelzbades immer schneller vor sich geht, bis eine starke Reaktion erreicht wird. Von diesem Augenblick an verläuft die Aufkohlung sehr schnell und beschleunigt den Frischvorgang.

Der Zusatz an Ferromangan wird in zwei Zeitpunkten, sofort nach der ersten Schlackenbildung und eine halbe Stunde vor dem Abstich, durchgeführt.

Per la ricarburazione sono stati impiegati n° 9 blocchi di carburite, corrispondenti a Kg 405 pari a circa 180 Kg di carbonio.

Il processo di carburazione comincia quasi istantaneamente. La carburite, che galleggia nel bagno, a contatto del metallo, sviluppa CO dando così inizio al caratteristico movimento di ebollizione, accelerando in tal modo il periodo di affinazione. Infatti, confrontando il tempo complessivo delle due colate dolci a bagno fuso, la prima per ricarburazione con la ghisa e la seconda con la carburite, possiamo constatare che nel secondo caso sono occorse ore 1 in meno per effettuare la colata.

Nell'ultimo esperimento si è integralmente sostituito la ghisa con la carburite. Il materiale usato per la carica e la composizione media risultano come segue:

Tabelle 4

Zusammensetzung des Einsatzes

| Einsatzmaterial | kg | Zusammensetzung des Einsatzes in kg | | | | |
|-----------------|--------|-------------------------------------|-----|----|-----|---------|
| | | C | Mn | Si | P | S |
| Eisenschrott | 33.000 | 66 | 160 | 65 | 15 | 20 |
| Ferro-Mangan | 200 | 15 | 150 | — | 0.5 | — |
| Karburit | 900 | 405 | — | 15 | 0.5 | 4 |
| Insgesamt | 34.100 | 486 | 310 | 80 | 16 | 24 + 15 |

Tabella 4

Composizione della carica

| Materiale di carica | kg | Composizione della carica in kg | | | | |
|---------------------|--------|---------------------------------|-----|----|-----|---------|
| | | C | Mn | Si | P | S |
| Rottame di ferro | 33.000 | 66 | 160 | 65 | 15 | 20 |
| Ferro Manganese | 200 | 15 | 150 | — | 0.5 | — |
| Carburite | 900 | 405 | — | 15 | 0.5 | 4 |
| T o t a l e | 34.100 | 496 | 310 | 80 | 16 | 24 + 15 |

La composizione media della carica risulta quindi:

| | | | |
|----|--------|---|---------|
| C | 1.50 % | P | 0.050 % |
| Mn | 0.90 % | S | 0.120 % |
| Si | 0.25 % | | |

L'andamento della fusione ed il processo di affinazione nelle sue varie fasi sono riepilogati come segue:

L'aggiunta di Fe Mn è stata fatta in due volte, subito dopo la prima scorificazione e mezz'ora prima di colare.

Il tempo impiegato dall'inizio carica alla colata del metallo risulta di 6½ ore, cioè ritardato di 1 ora rispetto ad una colata normale con carica di ghisa al posto della carburite.

In questo ultimo caso l'andamento della fusione e carburazione prosegue all'inizio più lentamente del normale. Ciò è dovuto alla mancanza di ghisa in carica, che essendo più fusibile del ferro apporta calore aiutando quindi la fusione.

Tabelle 5
Aufkohlung allein mit Karburit

| Phasen der Schmelze | Chemische Zusammensetzung | | | | | Anmerkung |
|---|---------------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1. Probe: nach vollständigem Einschmelzen | 0.38 | 0.32 | 0.10 | 0.051 | 0.115 | Zeit vom Beginn des Chargierens bis zum vollständigen Einschmelzen 4h 30' |
| 2. Probe: | 0.58 | 0.28 | 0.10 | 0.050 | 0.105 | Zeit von der 1. bis zur 2. Probe 30 min |
| 3. Probe: nach dem Erzzusatz | 0.27 | 0.20 | 0.06 | 0.038 | 0.085 | Zeit von der 2. bis zur 3. Probe 30 min |
| 4. Probe: nach der 1. Schlackenbildung | 0.21 | 0.30 | 0.04 | 0.026 | 0.053 | Zeit von der 3. bis zur 4. Probe 30 min |
| 5. Probe: nach der 2. Schlackenbildung und Desoxydation | 0.13 | 0.55 | 0.05 | 0.018 | 0.039 | Zeit von der 4. bis zur 5. Probe und Abstich 30 min |

Tabella 5
Ricarburazione con carburite

| Fasi della fusione | Composizione chimica | | | | | Note |
|---|----------------------|------|------|-------|-------|--|
| | C | Mn | Si | P | S | |
| 1 ^o provino a completa fusione | 0.38 | 0.32 | 0.10 | 0.051 | 0.115 | Tempo dall' inizio carica a completa fusione: 4h 30' |
| 2 ^o provino a completa fusione | 0.58 | 0.28 | 0.10 | 0.050 | 0.105 | Tempo dal 1 ^o al 2 ^o provino: 30 min |
| 3 ^o provino dopo aggiunta di minerale | 0.27 | 0.20 | 0.06 | 0.038 | 0.085 | Tempo dal 2 ^o al 3 ^o provino: 30 min |
| 4 ^o provino dopo la 1 ^o scorificaz. | 0.21 | 0.30 | 0.04 | 0.026 | 0.053 | Tempo dal 3 ^o al 4 ^o provino: 30 min |
| 5 ^o provino dopo la 2 ^o scorif. e diossidaz. finale | 0.13 | 0.55 | 0.05 | 0.018 | 0.039 | Tempo dal 4 ^o al 5 ^o provino e colata: 30 min |

Die vom Beginn des Einsetzens bis zum Abstich benötigte Zeit stellt sich auf 6½ Stunden, entsprechend einer Verlängerung von einer Stunde im Vergleich zu einer üblichen Schmelze mit Roheiseneinsatz statt Karburit.

In quanto al processo di carburazione, esso aumenta gradatamente con l' aumentare della temperatura del bagno fuso fino ad avere una forte intensità di reazione. Da questo momento il processo è molto veloce ed accelera il periodo di affinazione.

Zusammenfassend kann behauptet werden, daß in vielen Fällen die Verwendung von Karburit vorteilhafter ist als diejenige von Roheisen. Tatsächlich kann man mit Karburit in schneller und sicherer Weise ohne Temperaturabnahme eine Schmelze, welche mit zu niedrigem Kohlenstoffgehalt einläuft, aufkohlen. Außerdem ist die Verwendung von Karburit zu empfehlen, wenn Mangel an Roheisen besteht, da dieses teilweise oder vollständig durch Karburit ersetzt werden kann.

In conclusione possiamo affermare che l'impiego della carburite in molti casi è più vantaggioso della ghisa; infatti con essa si può carburare in maniera rapida e sicura un bagno di acciaio di cui risulti troppo basso il tenore in carbonio senza diminuire ulteriormente la temperatura.

Di più, l'uso della carburite è consigliabile nei casi di emergenza dovuti a mancanza di ghisa che può essere parzialmente ed anche totalmente sostituita dalla stessa.

E. Zan, Udine.

424, 43

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM AUGUST 1954

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Betriebserfahrungen mit dem Grafitstab-Schmelzofen <i>Von H. Reinfeld, Duisburg</i> | 175 |
| Röntgenspektralanalyse der Elemente Ti (22) bis Zn (30) mit einfachsten Mitteln <i>Von H. Herglotz, Wien</i> | 194 |
| Die Hängedecke System Maerz <i>Von F. Bartu, Zürich</i> | 203 |
| ✓ Zusammenhang zwischen technischen Eigenschaften und Gefüge eines Marmors <i>Von P. Paulitsch, Graz</i> | 206 |
| Über die Degeneration feuerfester basischer Steine während ihrer Verwendung Étude sur la dégradation des briques réfractaires basiques au cours de leur utilisation <i>Von F. Trojer, Radenthein</i> | 214 |
| Aus der Literatur: Hugo Freund, Handbuch der Mikroskopie in der Technik | 225 |
| Für den Praktiker: Über die Verwendung von Magnesit-Steinen in der Leichtmetall-Industrie | 227 |



22. OKT. 1954

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.

Betriebserfahrungen mit dem Grafitstab-Schmelzofen

Von H. Reinfeld, Duisburg

(Allgemeine Betrachtungen über die verschiedenen Arten der elektrischen Schmelzöfen; Betriebsweise des Graphitstabofens; Erfahrungen beim Schmelzen verschiedener Einsatzmaterialien; Möglichkeit des Einsatzes von Graphitstaböfen; Wirtschaftlichkeit des Graphitstabofens; der Netzfrequenzofen als Schmelzaggregat; Zusammenfassende Betrachtungen.)

(General considerations regarding various types of electric furnaces. Operation of the graphite-bar furnace. Experience gained in smelting different kinds of charges. Possibilities of the application of the graphite-bar furnace. Economy of this furnace. The 50-cycle furnace as a smelting unit.)

(Considérations générales sur les différents fours électriques; mode de travail d'un four trommel électrique à électrodes; expériences acquises dans la fusion des charges différentes; la possibilité à utiliser des fours trommel électrique à électrodes rendement de ce four; le four à 50 cycles comme appareil de fusion.)

Für kleinere Hüttenbetriebe und Gießereibetriebe ergibt sich häufig die Notwendigkeit, neben den üblichen Schmelzöfen noch ein Schmelzaggregat zu besitzen, um Arbeiten durchzuführen, die sich wegen der anfallenden oder sonst zur Verfügung stehenden kleineren Einsatzmengen in großen Schmelzöfen nur unwirtschaftlich ein- oder umschmelzen lassen. In anderen Fällen werden zusätzlich weiche oder legierte Stahlsorten, säurefeste oder glühfeste Legierungen oder auch hochschmelzende Nichteisen-Schwermetalllegierungen gebraucht, die gerne im eigenen Betrieb hergestellt werden sollen. Hier hat der elektrisch betriebene Schmelzofen kleinerer Abmessungen ein weites Anwendungsgebiet gefunden und dem Betriebsmann ein verhältnismäßig einfach zu bedienendes Instrument an die Hand gegeben.

In Gießereibetrieben, die eine Weiterverarbeitung an ihren Schmelzbetrieb angeschlossen haben, fallen oft nicht unerhebliche Mengen an Gußspänen und Gußschrott an, die, soweit sie stückig vorliegen, in Hochofenanlagen und in Kupolöfen ohne weiteres eingesetzt werden können. Die feinen Gußspäne dagegen sind für den direkten Einsatz in Schachtöfen in vielen Fällen ungeeignet. Da auch vielfach der Wunsch besteht, die Gußspäne, deren analytische Zusammensetzung aus dem eigenen Schmelzbetrieb bekannt ist, wiederzuverwenden, ist die Frage des geeigneten und wirtschaftlich arbeitenden Klein-Schmelzofens von besonderer Bedeutung. Bestehen weiterhin noch Möglichkeiten, legierte Materialien durch eine Umschmelzarbeit im eigenen Betrieb wieder einzusetzen, dann gewinnt diese Frage noch ein besonderes Gewicht.

Das elektrische Schmelzverfahren ist heute weitgehend bekannt. In Anwendung sind im wesentlichen drei Verfahren, die sich durch die verschiedene Art der Energieerzeugung in bezug auf die Wärmeübertragung unterscheiden und auf

- der Induktionsheizung,
- der Lichtbogenheizung und
- der Widerstandsheizung

beruhen. Der allgemein bekannte Induktionsofen arbeitet günstig, wenn das zum Einsatz kommende Gut rostfrei und der Einsatzschrott sortiert ist. Für

größere Einheiten hat sich der Netzfrequenz-Induktionsofen bewährt, weil der Materialabbrand trotz Fehlens einer Schutzgasatmosphäre verhältnismäßig gering ist.

Eine Abart stellt der Mittelfrequenzofen dar, der sich bei Einsätzen bis zu 2000 kg gut eingeführt hat. Allerdings stellen sich die Anschaffungskosten wegen des notwendigen Umformeraggregates höher als beim Netzfrequenzofen, der unmittelbar an das Stromnetz angeschlossen werden kann und bis zu Fassungsvermögen von 10 t gebaut wird. Wegen der geringeren Badbewegung des Mittelfrequenzofens ist es nur zu überlegen, welcher Ofenart der Vorzug jeweils zu geben ist.

Ein näheres Eingehen auf die Schmelzöfen nach dem Verfahren der Lichtbogenheizung erübrigt sich an dieser Stelle, da diese Ofenart sich in der Praxis weitgehend eingeführt hat und seine Wirkungsweise als bekannt vorausgesetzt werden kann. Der Lichtbogenofen zeichnet sich durch die Möglichkeit der Durchführung von Schlackenarbeiten aus, wie sie beim Frisch- und Feinungsvorgang von Stahlschmelzen notwendig werden. Letztere sind im Hochfrequenzofen wegen der ungenügenden Schlackentemperaturen, die wegen der starken Abstrahlung an die umgebende Luftschicht niedriger als die Badtemperaturen sind und wegen der verhältnismäßig geringen Oberfläche des Ofens nicht immer einwandfrei durchzuführen. Der Lichtbogenofen hat sich daher im besonderen für die notwendigen Schlackenarbeiten in der Praxis gut eingeführt.

Eine besondere Stellung im Rahmen der Öfen mit Widerstandsheizung nimmt in neuerer Zeit der Grafitstab-Schmelzofen ein. Die Widerstandsöfen benutzen als Energieträger für die Aufheizung des Bades entweder metallische Legierungen bis zu Temperaturen von 1200° C, oder bei höheren Temperaturen Kohlenstoff (Grafit) als Heizelement (Abb. 6). Letzteres hat den Vorteil, daß hierbei kein Schutzgas und kein Vakuum notwendig ist, wie es bei den Metallen Wolfram und Molybdän erforderlich ist, die ebenfalls höhere Temperaturen im Gegensatz zu Heizelementen aus Eisen- und Nickellegierungen ermöglichen. Ein weiterer Vorteil liegt in den niedrigeren Kosten für Grafit, der die Einführung dieser Ofenart begünstigt. Der Grafitstab-Schmelzofen ist

zwar aus dem bekannten Tammann-Ofen entwickelt worden, doch ist er ein Trommel- oder Herdofen im Gegensatz zum Tammann'schen Tiegelofen, bei welchem das Schmelzgut um das Heizelement, den Grafitstab, liegt. Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch einen Grafitstab-Trommelofen, der die Anordnung des Grafitstabes zwischen zwei wassergekühlten Durchführungskontakten zeigt.

zen Leitungswegen auf der Niederspannungsseite ist auch der Platzbedarf des Schmelzaggregates verhältnismäßig gering und übersichtlich. Die Stromversorgung kann entweder auf einen einphasigen Anschluß oder gleichmäßig auf drei Phasen verteilt werden. Abb. 2 zeigt die Anordnung für einen 1-t-Grafitstabofen, die selbstverständlich den gegebenen örtlichen Verhältnissen angepaßt werden muß.

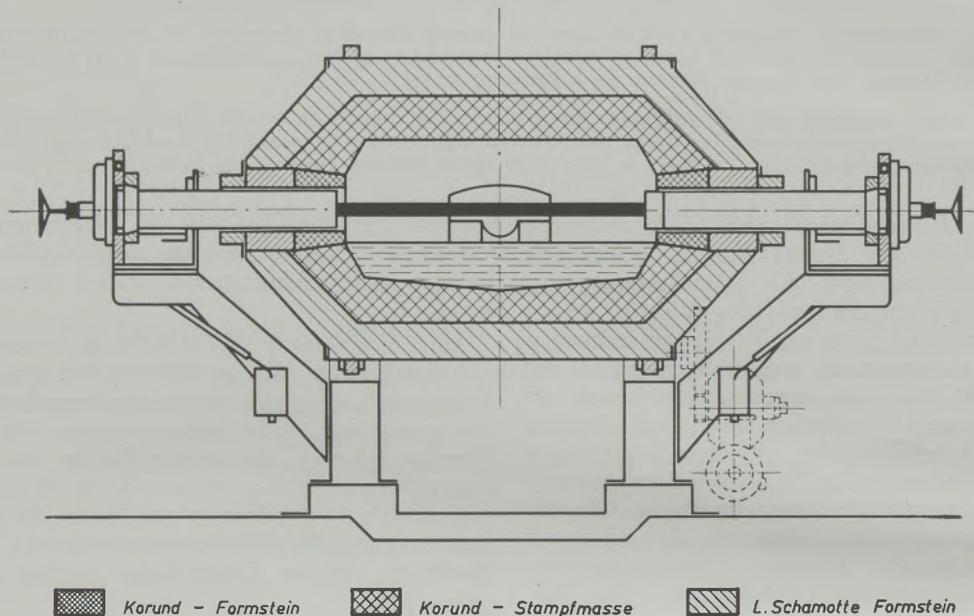


Abb. 1

Schnitt durch einen Grafitstabtrommelofen

Die Erfordernisse des Betriebes verlangten nach einem robusten und zuverlässig arbeitenden Schmelzaggregat, das möglichst ohne rotierende Teile arbeitet und dabei einfach zu bedienen ist. Für stoßweisen Betrieb eignet sich neben dem Grafitstabofen besonders der Induktionsofen.

Auch der kleine Lichtbogentrommelofen ist für viele der genannten Fälle nicht geeignet, weil der Verschleiß des Ofenfutters wegen seiner punktförmigen Wärmeabstrahlung in der Ofenmitte gegenüber dem Grafitstabofen im Nachteil ist. Die Belastung des Stromnetzes ist aus der Natur des Ofensystems heraus eine stoßweise, während der Grafitstabofen eine stoßfreie Netzbelastung gewährleistet.

Der Grafitstab-Schmelzofen ist ein sehr robuster und dabei auch einfach zu bedienender Schmelzofen, der wegen seines Korundfutters auch einen intermittierenden Betrieb verträgt und dadurch besonders für kleinere Betriebsanlagen vorteilhaft und wirtschaftlich arbeitet. Ein Regeltransformator mit 10 Stufen führt die Umspannung des Netzstromes je nach Ofengröße auf die Betriebsspannung am Grafitstab zwischen 15 und 75 Volt durch, so daß ein völlig ungefährliches Arbeiten am Ofen gewährleistet ist. Durch eine übersichtliche Anordnung von Ofen, Transformator, Schalt- und Regelapparaten und kur-

Die Widerstandserhitzung des Grafitstabofens erfolgt je nach Ofengröße durch einen Grafitstab von 30 bis 60 mm Durchmesser. Es können am Stab Temperaturen bis zu 2500° C erreicht werden, wobei die Strombelastung etwa 3 A/mm² bei einer Oberflächenbelastung von etwa 180 W/cm² beträgt. Der Grafitstab wird durch 2 wassergekühlte Metallkontakte, die bis in den Ofenraum hineinreichen, gehalten (Abb. 1a). Für eine rasche Auswechselbarkeit des Stabes sorgt eine feste Konushalterung an der metallenen Stromzuführungselektrode und die Zwischenschaltung eines Grafitstopfens am lösbaren Stromzuführungsteil. Das Auswechseln kann bei eingearbeiteter Mannschaft in kürzester Zeit erfolgen. Zur Vermeidung des Luftzutrittes an den Kontakteinführungsstellen sind diese gegen den Schmelzraum abgedichtet. Hierdurch wird der Abbrand an Stäben und Schmelze verringert.

Es sind zwei Bauformen des Grafitstabofens entwickelt worden, die für die kleineren Einheiten die Trommelform, für die größeren Einheiten die Wannenform vorsieht. Die zur Zeit gängigen Typen sind für Einsätze von 30 bis 2000 kg gedacht, so daß praktisch für jeden Verwendungszweck ein Baumuster vorliegt. Die Anschlußwerte liegen zwischen 60 bis 500 kVA. Die Trommelformen eignen sich am besten zur Durchführung von Umschmelzarbeiten, weil die

Möglichkeit, die Trommel nach dem Einschmelzen um ihre Achse drehen zu können, eine besonders gute Durchmischung der Schmelze gewährleistet. Die an das Trommelgewölbe abgestrahlte Wärme kommt dadurch mit der Schmelze selbst in Berührung und erhöht die Wärmeabgabe. Die Wannformen gestatten die Durchführung von Schlackenarbeiten, weil hier die Herdwände und Seitenwände je nach den betrieblichen Erfordernissen mit Stampfmassen zugestellt werden können, die den Arbeitsvorgängen angepaßt sind. Durch die Abnehmbarkeit des Deckels wird die Zustellung und die eventuell notwendige Reparatur des Ofens sehr erleichtert. Für die Ausmauerung des Deckels können feuerfeste Material-

und bei Schlackenarbeit diese den Verbrauchszahlen des Lichtbogenofens etwa entsprechen.

Das Chargieren erfolgt durch die Ofentür, welche wassergekühlt ist und einen möglichst dichten Sitz haben soll, um bei Umschmelzarbeiten eine Frischwirkung auf das Bad und erhöhten Abbrand am Grafitstab zu vermeiden. Die Regulierung des Stufentransformators geschieht sinngemäß nach Vorschrift, wie sie durch das Fortschreiten des Schmelzprozesses gegeben ist. Sie ist denkbar einfach und wegen der niedrigen Spannung von max. 75 Volt an den spannungsführenden Teilen für die am Ofen Beschäftigten völlig gefahrlos. Zur möglichst guten Ausnutzung des Badraumes wird bei Umschmelzarbeit

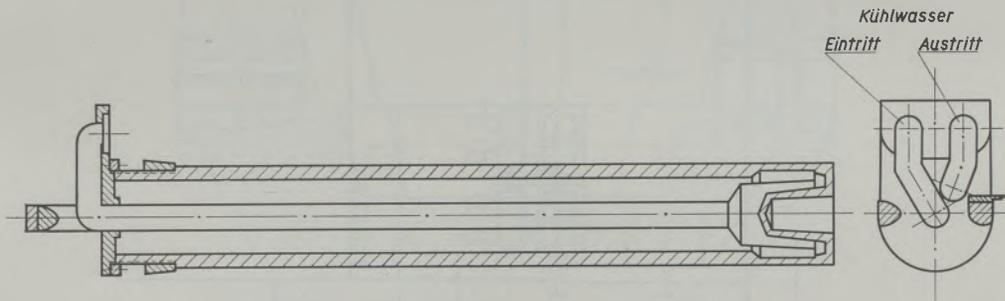


Abb. 1a

Schnitt durch den Kontakt für einen Grafitstab-Schmelzofen

ien hoher Temperaturbeständigkeit verwendet werden. So ist in einem bestimmten Fall die Zustellung des Deckels mit gesintertem Magnesit, wie er mit Erfolg bereits bei Elektroöfen in Österreich zur Anwendung kommt, vorgesehen gewesen. Hierdurch kann die Haltbarkeit des Deckels noch wesentlich gesteigert werden, so daß mehrere Ofenreisen mit einer Deckelzustellung gefahren werden können.

Die Betriebsweise des Grafitstabofens ist denkbar einfach. Nachdem der Ofen nach erfolgter Zustellung mit einer Stampfmasse auf z. B. Korundbasis, die auf einer Ausmauerung aus Leichtsteinen ruht, nach ausreichender Trocknung und Sinterung des Futters aufgeheizt worden ist, kann sofort chargiert werden. Im Gegensatz zum Mittelfrequenzofen und Niederfrequenzofen, welche nur eine geringe Abhängigkeit der Speicherwärme vom Schmelzablauf besitzen, hat der Grafitstabofen eine hohe Speicherwärme und damit eine ausgesprochene Abhängigkeit. Dadurch benötigt der Ofen für die ersten 2 bis 4 Chargen höhere Strommengen je Tonne Einsatzgut. Etwa von der 4. Charge ab tritt ein Temperaturgleichgewicht ein, wobei sich dann ein nahezu gleichmäßiger Stromverbrauch einstellt. Die kWh-Verbrauche sind naturgemäß abhängig von den Einsatzmaterialien. Für Stahl schwanken diese Werte im allgemeinen zwischen 700—1200 kWh/t. Bei durchzuführender Schlackenarbeit erhöht sich diese Zahl und auch der Verbrauch an Grafitstäben steigt hierbei an. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Stromverbrauchszahlen bei reiner Umschmelzarbeit denen des Mittelfrequenzofens größerer Leistung gleichkommen

das Material je nach dem Fortgang des Schmelzprozesses nachchargiert, bis die Grafittelektrode in das Schmelzgut eintaucht.

Nach Beendigung der Schmelzarbeit wird der Ofen durch Drehen der Trommel oder der Wanne in seiner Auslaufrinne so weit gesenkt, daß die Schmelze in darunter stehende Pfannen oder Kokillen abgestochen werden kann. In den meisten Fällen wird es ratsam sein, einen Sumpf im Herd zu belassen, weil das Einschmelzen der neuen Charge damit wesentlich beschleunigt wird. Während des Schmelzverlaufes können dann erforderliche Zusätze, wie Legierungsbestandteile, Aufkohlungsmaterialien und Schlackenbildner hinzugegeben werden. Verbrauchte Grafitstäbe können ebenfalls zur Aufkohlung eines Bades verwendet werden.

Der Verbrauch an Grafitstäben hängt von den jeweiligen Betriebserfordernissen ab. Im allgemeinen wird er aber unter demjenigen des Lichtbogenofens liegen. Aus der Praxis heraus ist bekannt, daß der Elektrodenverbrauch beim Lichtbogenofen etwa 6 bis 10 kg/t Stahl beträgt, während er sich für den Grafitstabofen unter gleichen Schmelzbedingungen zwischen 3,5 bis 6 kg/t Stahl oder Roheisen bewegt.

Zur Frage der Aufkohlung des Bades ist auf Grund von vielen Betriebsuntersuchungen zu sagen, daß eine solche ohne Schlackenarbeit nicht eintritt. Lediglich bei Anwendung einer Schlackenarbeit ist eine Aufkohlung möglich, wobei darauf zu achten ist, daß vor der Zugabe des Aufkohlungsmittels das Bad schlackenfrei gemacht wird, damit sich nicht Schlacke

um Grafitstücke oder anderes stückiges Aufkohlungsmaterial legt.

Das Ofenfutter bestand manchmal aus einer Stampfmasse auf Korundbasis; verwendet werden aber auch andere Stampfmassen auf Olivin-Magnesit-Basis, Dolomit- und Magnesitfutter, die auch preislich günstiger liegen als Korundfutter. Die gute Eignung von gesinterter Magnesit als Stampffutter und als

Wird der Ofen daraufhin sorgsam überwacht, dann können bald auch 400 bis 500 Chargen auf einem Futter zur Betriebsnorm zählen. Auch zwischenzeitliche Stillstände des Ofens, die sich bei Auftragsmangel unter Umständen auf mehrere Wochen erstrecken, sind einem vorschriftsmäßig eingestampften Ofenfutter zuzumuten. Selbst nach längeren Stillstandszeiten des Ofens kann das Futter, sofern der

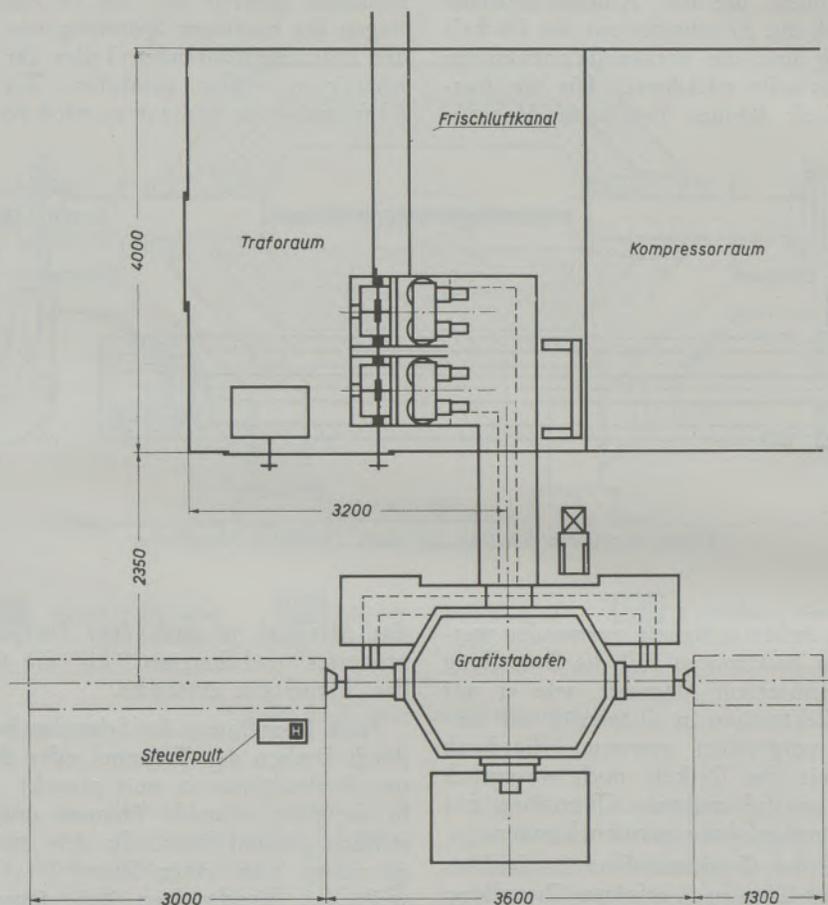


Abb. 2

Übersichtsplan für einen 1000 kg-Grafitstabofen mit Trafo

Formstein, letzterer in gesinterter Form für die Ausmauerung des Deckels bei Öfen mit Wannenform*, ist bereits erwähnt worden.

Zur Haltbarkeit des Ofenfutters ist zu sagen, daß Chargenzahlen von etwa 300 als gute Norm bezeichnet werden können. Der in den weiteren Abschnitten näher untersuchte Grafitstab-Schmelzofen von 1000 kg Fassungsvermögen konnte sogar in seiner ersten Ofenreise weit über 400 Chargen auf einem Ofenfutter durchsetzen. Leichte Anfressungen des Futters in Badhöhe und am Auslauf können während des Betriebes, am günstigsten bei heißem Ofen, durch angelernte Arbeitskräfte mittels plastisch angerührter feuerfester Mischung behoben werden.

Ofen bei Außerbetriebnahme langsam abkühlte und gut abgedichtet wurde, wieder ohne Schwierigkeiten seinen Dienst tun und zu ähnlichen Chargenzahlen gelangen wie das ununterbrochen gefahrene Futter. Die leichte Zugänglichkeit zu allen schadhafte Stellen des Ofens läßt die Wartung des Futters zu keinem Problem werden.

In einem kleineren westdeutschen Hüttenbetrieb hatte es sich als notwendig erwiesen, von befreundeten Gießereibetrieben angebotene Gußspäne und auch Stoffe aus eigenem Entfall wieder in normale Masselform umzuschmelzen. Zur Verfügung stand ein 1000 kg-Grafitstabofen in Wannenform, dessen Aufbau aus den Abb. 3, 4 und 5 in verschiedenen Schnitten zu entnehmen ist. Obwohl die elektrische Ausrüstung dieses Ofens aus Kriegsfolgeerscheinun-

*) Mitt. der Österr.-Amerik. Magnesit-A.G., Radenthein

gen nicht der vorgesehenen Norm entsprach, wurden die verschiedensten Einsatzstoffe mit unterschiedlichen analytischen und physikalischen Beschaffenheiten durchgesetzt. Als besondere Erschwernis wurde es im Betrieb betrachtet, daß hier noch keinerlei Er-

fahrungen mit einem solchen Schmelzaggreat vorgelegen hatten und die praktischen Vorteile erst nach und nach selbst erarbeitet werden mußten. Trotzdem gelang es schon nach kurzer Zeit, den Ofen mit angelegten Hilfskräften — es standen zwei Mann

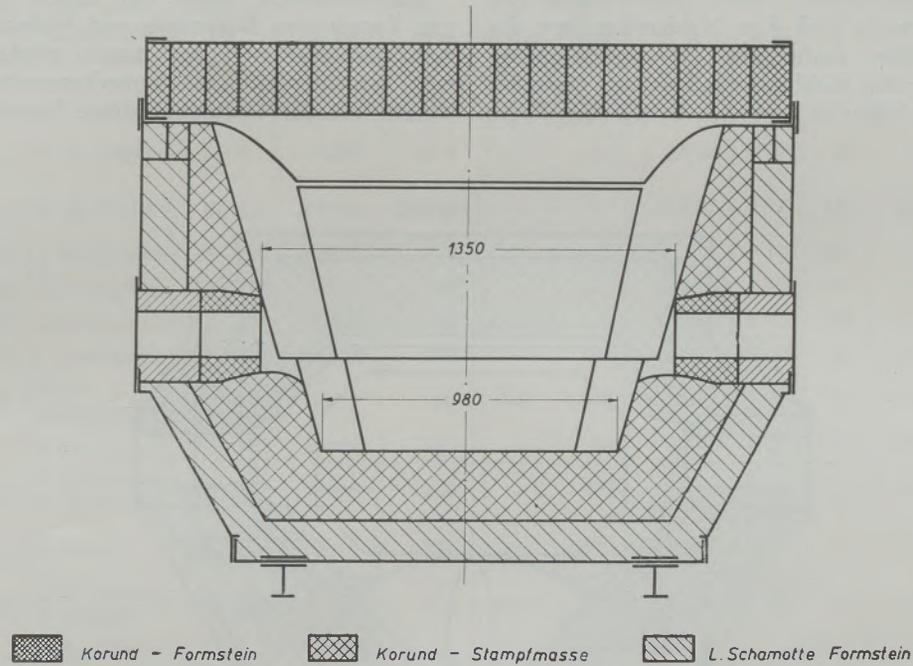


Abb. 3
1000 kg-Grafitstab-Schmelzofen

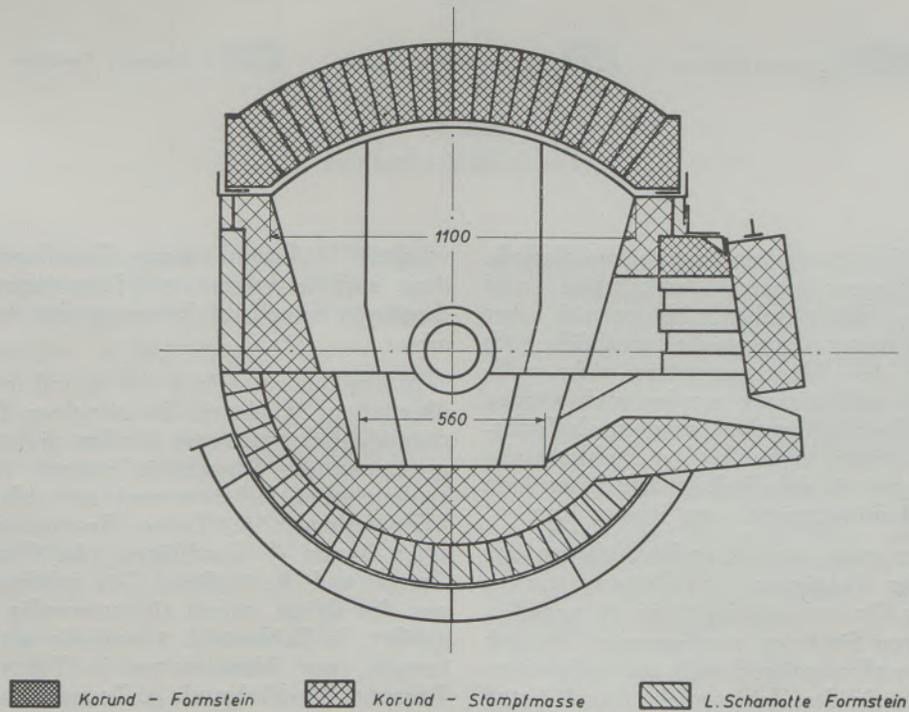


Abb. 4
1000 kg-Grafitstab-Schmelzofen

zur Verfügung, denen tagsüber ein Betriebsschlosser in den mechanischen Dingen von Fall zu Fall zur Seite stand — so zu führen, daß der Schmelzbetrieb reibungs- und störungslos ablief und Betriebswerte erzielt werden konnten, die denjenigen anderer Betriebe nicht nachstanden.

Der Ofen wurde in der bereits beschriebenen Art chargiert und jeweils nach dem Niederschmelzen des ersten Einsatzgutes nachgesetzt. Da betriebsseitig verlangt wurde, den Kohlenstoffgehalt des Einsatzes in der fertigen Schmelze tunlichst in gleicher Höhe

kohlungsmitteln (Koksgrus) angegeben. Weiterhin zeigen die Zahlentafeln 1 und 2 die Gesamterzeugung an Roheisen und die notwendigen Schmelzzeiten sowie den Gesamt-kWh-Verbrauch, die zwischenzeitlichen Stillstände und den Grafitstabverbrauch je Einsatzgruppe an.

Schlackenarbeit wurde nur einmal bei Gruppe 3 mit Zusatz von Kalkstaub und Flußspat vorgenommen, aber nach wenigen Chargen wieder aufgegeben, weil sich hierbei keine bemerkenswerten Verbesserungen bei der Umschmelzarbeit herausstellten. Zur

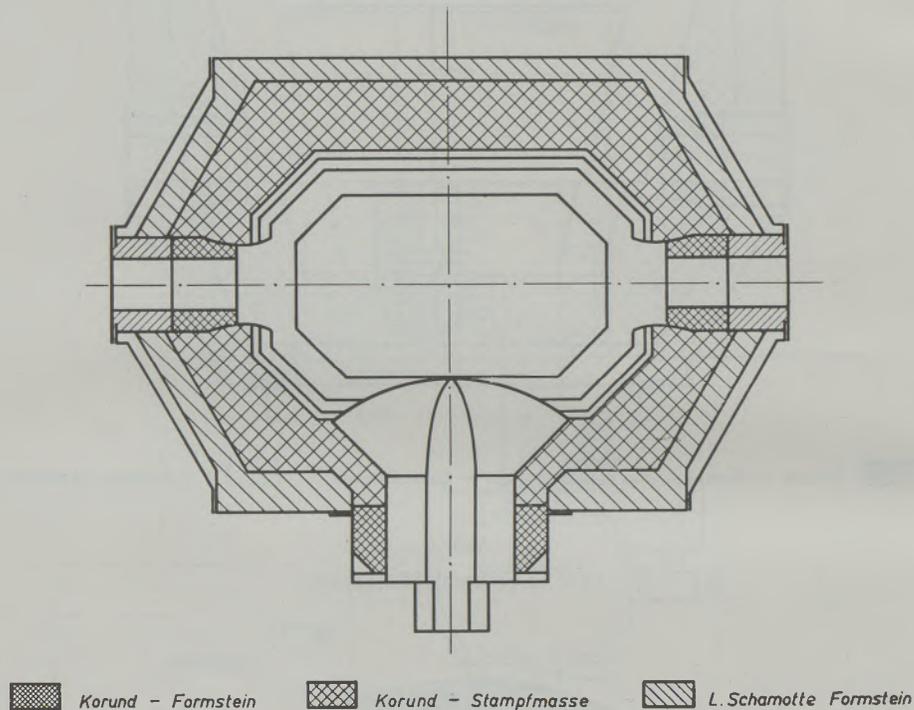


Abb. 5

1000 kg-Grafitstab-Schmelzofen

oder sogar darüber zu halten, wurden wechselnde Mengen an Koksgrus, später Pechkoksgrus, und Grafitstababfällen hinzugegeben. Als es sich aber zeigte, daß in mehreren Chargen die Stababfälle auch bei Beendigung des Schmelzvorganges nicht vollständig vom Bad aufgenommen worden sind, wurden letztere nicht mehr hinzugegeben, sondern als Grafitbruch an Interessenten verkauft. Der Pechkoks dagegen reagierte gut mit dem Bad, so daß dieser dann laufend als Aufkohlungsmittel zum Einsatz kam.

Während einer etwa einjährigen Beobachtung und Aufzeichnung der wichtigsten Betriebswerte wurden in dem 1000 kg-Grafitstab-Schmelzofen 26 verschiedene Gruppen von Einsätzen vorgenommen, die sich teils aus Betriebserfordernissen, teils aus technischem Interesse ergaben. In den Zahlentafeln 1 und 2 sind zunächst diese Einsätze chronologisch aufgeführt und die zugehörigen Betriebsdaten über die Einsatzmengen an Gußspänen, Granalien, Resteisen und Auf-

erhöhten Aufnahme dieser Zuschlagmittel wurden diese auch in brikettierter Form hinzugegeben und damit ein schnelleres Umsetzen mit dem Bad beobachtet.

In den Zahlentafeln 3 und 4 sind in einer Gegenüberstellung wiederum die einzelnen Einsatzgruppen chronologisch, zusammen mit dem prozentualen Koksgruszusatz, der Schmelzzeit bezogen auf die Tonne erschmolzenes Roheisen und auf jede Charge, der kWh-Verbrauch je Tonne Gesamteinsatz (metallischer Einsatz + Zuschläge), die Chargenzahlen je Gruppe und die in dieser Zeit erfolgten Aufheizungen des Ofens, sofern sie notwendig wurden, aufgeführt. In Zahlentafel 5 sind die spezifischen Verbräuche, wie Schmelzzeiten je Tonne metallischen Einsatz, kWh-Verbrauch je Tonne Roheisen und das Eisenausbringen für die verschiedenen Einsatzmaterialien, diesmal nach gleichartigen Abschnitten, wiedergegeben. Ferner sind in dieser Zahlentafel zum

Zahrentafel 1
Schmelzarbeit im 1000 kg-Grafitstabofen
I. Ofenreise

| Lfd. Nr. | Zeit | Art des Einsatzes | Charge Nr. | Einsatz | | | | Erzeugung Roheisen kg | Ges. Schmelzzeit Min. | Stillstände Min. | Ges. kWh-Verbrauch | Grafitstab-Verbrauch | |
|----------|--------------------------|-------------------------|--------------------|----------|-------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------------|------------------|--------------------|----------------------|---------|
| | | | | Späne kg | Koksgrus kg | Granalien kg | Resteisen kg | | | | | St. | kg/t RE |
| 1 | 1951/2 28—31.12 | A-Gußspäne | 1—6 | 4.100 | 40 8 | — | — | 3.550 | 1.755 | 50 | 5.940 | 4 | 4,75 |
| 2 | 1952 2. 1. — 10. 1. | A-Gußspäne | 7—41 | 28.250 | 200/141 | — | — | 27.800 | 9.575 | 175 | 31.660 | 21 | |
| 3 | 11. 1. — 2. 2. | A-Gußspäne | 42—174 | 117.800 | 1629 | — | — | 113.900 | 30 070 | 485 | 110.380 | 73 | 3,6 |
| 4 | 8. 3. — 11. 3. | B-Gußspäne | 175—200 | 20.000 | 430 | — | — | 19.000 | 4.620 | 70 | 18.250 | 12 | |
| 5 | 12. 3. — 18. 3. | C-Gußspäne | 201—249 | 39.800 | 765 | — | — | 39.600 | 9.235 | 105 | 35.510 | 17 | 3,35 |
| 6 | 22. 3. — 25. 3. | C-Gußspäne | 251—274 | 20.500 | 360 | — | — | 19.850 | 4.625 | 55 | 18.350 | 11 | |
| 7 | 26. 3. — 27. 3. | Gran. u. Resteisen | 275—285 | — | 60 | 200 | 7 650 | 7.500 | 2.785 | 25 | 10.810 | 5 | 4,65 |
| 8 | 28. 3. — 31. 3. | A-Gußspäne | 286—307 | 19.050 | 330 | — | 60 | 18.800 | 4.360 | 50 | 16 260 | 10 | 3,6 |
| 9 | 31. 3. — 3. 4. | B-Gußspäne u. Resteisen | 308—327 | 16.950 | 300 | — | 600 | 16.400 | 3.920 | 40 | 15.390 | 8 | |
| 10 | 3. 4. 18. 4. — 19. 4. | Resteisen | 328—333 355—360 | — | 120 | — | 8.800 | 7.350 | 2.670 | 40 | 11.250 | 5 | 3,9 |
| 11 | 15. 4. — 18. 4. | C-Gußspäne + Granal. | 334—354 | 16.150 | 315 | 600 | — | 16.000 | 4.090 | 60 | 17.720 | 8 | 2,9 |
| 12 | 19. 4. — 23. 4. | D-Gußspäne u. Granal. | 361—387 | 20.100 | 405 | 810 | — | 19.800 | 5.310 | 95 | 23.730 | 8 | |
| 13 | 23. 4. + 30. 4. | Resteisen | 388—393 436—439 | — | 100 | — | 5.550 | 4.950 | 2.060 | 30 | 8.700 | 2 | 3,9 |
| 14 | 24. 4. — 26. 4. | B-Gußspäne | 394—409 | 14.650 | 240 | — | — | 14.150 | 3.095 | 40 | 13.950 | 5 | 3,6 |
| 15 | 26. 4. — 30. 4. | C-Gußspäne | 410—435 | 20.800 | 390 | 390 | — | 19.700 | 5.050 | 70 | 22.160 | 8 | 2,9 |

Verständnis für die nachfolgenden Ausführungen noch die wichtigsten Analysenangaben für das Einsatzgut und das erzeugte Roheisen gegenübergestellt.

Insgesamt wurden in der ersten Ofenreise 439 Chargen, in der zweiten Ofenreise 336 Chargen eingehend verfolgt, wobei zu bemerken ist, daß der Ofen nach den 336 Chargen wegen vorübergehenden Auftragsmangels abgesetzt wurde. Im Anschluß hieran durchgeführte Kontrollen des Ofenfutters nach erfolgter Abkühlung, die in regelmäßigen Zeitabständen vorgenommen wurden, zeigten keinerlei Spannungsrisse oder Abblätterungen des Futters in Badhöhe, am Gewölbe oder in der Umgebung des Auslaufes, so daß der Ofen jederzeit hätte wieder in Betrieb genommen werden können.

Bei Inbetriebnahme des 1000 kg - Grafitstab-Schmelzofens im Dezember 1951 konnten die ersten sechs Chargen nur als Versuchschargen gewertet werden. Wie aus den Zahrentafeln 1 und 3 zu er-

sehen ist, stellte sich die Schmelzzeit auf 495 Minuten je Tonne erzeugten Roheisens oder auf 282 Minuten je Charge. Dementsprechend ergab sich ein kWh-Verbrauch je Tonne Gesamteinsatz von 1435. Der Grafitstabverbrauch belief sich hierbei auf vier Stück, das sind 7,9 kg/t Roheisen. Für die Gegenüberstellung der einzelnen Abschnitte ist es daher vertretbar, diese erste Gruppe aus der Bewertung herauszunehmen, weil sie den Anlauf des Ofens darstellt. In der Bewertung sind sonst im übrigen sämtliche Stillstandszeiten und damit verbundene Aufheiz-Stromverbräuche miteingerechnet, um ein klares Bild über die Gesamtverbräuche und damit auch Gesamtkosten zu gewinnen.

Wie aus den Zahrentafeln 1 und 2 zu entnehmen ist, sind zunächst in 273 Chargen nur reine Gußspäne verarbeitet worden, die in ihrer verschiedenen Provenienz mit A, B und C bezeichnet sind. An Pechkoksgrus sind durchschnittlich 1,2 bis 2,1 %,

Zahlentafel 2

Schmelzarbeit im 1000 kg-Grafitstabofen
II. Ofenreise

| Lfd. Nr. | Zeit | Art des Einsatzes | Charge Nr. | Einsatz | | | | Erzeugung Roheisen kg | Schmelzzeit Min. | Stillstände Min. | kWh-Verbrauch | Grafitstab-Verbrauch | |
|----------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------|-------------|--------------|--------------|-----------------------|------------------|----------------------------|---------------|----------------------|--------|
| | | | | Späne kg | Koksgrus kg | Granalien kg | Resteisen kg | | | | | St. | kg/tRE |
| | 1952 | | | | | | | | | | | 4 | Aufhz. |
| 16 | 20. 5. — 22. 5. | E-Gußspäne | 1—22 | 16.200 | 250 | — | — | 15.550 | 4.200 | 90 | 16.770 | 5 | 2,0 |
| 17 | 23. 5. 24. 5. — 27. 5. | F-Gußspäne + Granalien | 23—29 32—50 | 20.000 | 390 | 150 | — | 19.200 | 5.190 | 70 | 21.810 | 7 | 2,9 |
| 18 | 27. 5. — 31. 5. | E-Gußspäne | 51—81 | | | | | | | | | 24.700 | 155 |
| 19 | 24. 5. u. 31. 5. | Resteisen | 30/31/82 | — | — | — | 2.200 | 1.800 | 570 | 5 | 2.250 | 1 Rep. | 3,9 |
| 20 | 3. 6. — 4. 6. 14. 6. — 20. 6. | E-Gußspäne | 83—91 100—144 | 45.100 | 270 | — | — | 43.550 | 10.755 | 90 | 45.830 | 14 | 2,0 |
| 21 | 5. 6. — 6. 6. | Resteisen | 92—99 | — | — | — | 5.500 | 4.000 | 1.765 | 10 | 7.350 | 2 | 3,9 |
| 22 | 21. 6. — 22. 6. | Resteisen | 145—156 | — | — | — | 8.200 | 6.150 | 2.895 | 70 | 12.340 | 4 | |
| 23 | 30. 6. — 9. 7. | E-Gußspäne | 157—221 | 59.750 | 505 | — | — | 57.950 | 13.075 | 155 | 58.840 | 17 | 2,0 |
| 24 | 10. 7. u. 13. 8. | Resteisen | 222—226 334—336 | — | 15 | — | 7.250 | 5.950 | 2.115 | 15 | 9.450 | 3 | 3,9 |
| 25 | 28. 7. — 13. 8. | E-Gußspäne (Spritzeisen) | 227—333 | 96.050 | 540 | — | — | 93.350 | 21.780 | 265 | 97.890 | 23 | 2,0 |
| | 19. 3. | Granalien (Magnetscheider) | 250 | 200 | 200 | 200 | — | 230 | 335 | 5 | 1.590 | 1 | |
| | | | | | | | | | | 1,3% der Schmelzzeit | | | |

bezogen auf den metallischen Einsatz, gesetzt worden. Die Schmelzzeiten je Tonne erzeugten Roheisens sanken hierbei bis auf 230 Minuten ab, teils eine Folge der verbesserten Ofenführung, teils der günstigeren Schmelzleistung durch die bessere analytische Zusammensetzung des Einsatzgutes (Zahlentafel 5).

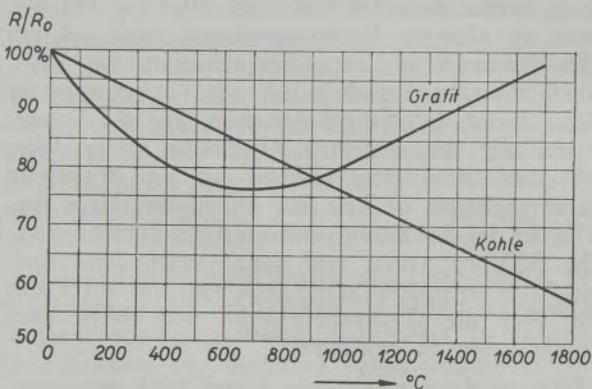


Abb. 6

Widerstand von Grafit und Kohle in Abhängigkeit von der Temperatur für Kaltwiderstand = 100% (nach Wotschke-Noges)

Im Anschluß an diese Einsatzmaterialien wurden in wechselnder Folge Gemische aus Gußspänen und Granalien, aus Spänen und Resteisen aus eigenem Entfall, dann wieder Gruppen mit Späneinsatz, nur Resteisen und nur Granalien gefahren, um alle dem Grafitstabofen gegebenen Möglichkeiten zu ermitteln. Es sei an dieser Stelle bereits betont, daß der Grafitstabofen alle Variationen des Einsatzes ohne Schwierigkeiten oder bemerkenswerte Störungen durchführte. Das gewonnene Roheisen aus der Umschmelzarbeit konnte bei jeder Charge physikalisch heiß und mit der erwarteten Analyse abgestochen werden. Zur Vermeidung von Eisenverlusten durch Pfannenbären, wie sie bei den kleinen Abstichen eher gegeben sind, wurde das Eisen in gußeiserne Masselkokillen, die an Ketten mittels Gießkatze an den Auslauf des Ofens herangeführt wurden, abgegossen, so daß praktisch keine Verluste auftraten und Eisenausbringen von 96 bis 98 % bei Späneinsatz erzielt werden konnten.

In Zahlentafel 5 sind die wesentlichen Unterschiede in der Schmelzleistung des Grafitstabofens bei wechselndem Einsatzgut dadurch kenntlich gemacht, daß die gleichen Einsatzgruppen zu besonderen Abschnitten zusammengefaßt worden sind. In

Zahlentafel 3

Schmelzarbeit im 1000 t-Grafitstabofen — I. Ofenreise

| Lfd. Nr. | Art des Einsatzes | Chargen-Nr. | Zeit in Tagen | Chargenzahl | Koksgrus in % vom Einsatz | Durchschn. Erzeugung kg RE/Charge | Durchschn. Schmelzzeit min./t RE | Durchschn. Schmelzzeit min./Charge | kWh-Verbrauch / t Gesamt-Einsatz | Aufheizen (Zahl) |
|----------|------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| 1 | A-Gußspäne | 1—6 | 3 | 6 | 1,17 | 590 | 495 | 282 | 1435 | 2× |
| 2 | A-Gußspäne | 7—41 | 8 | 35 | 1,20 | 800 | 345 | 274 | 1105 | 3× |
| 3 | A-Gußspäne | 42—174 | 22 | 133 | 1,37 | 855 | 264 | 226 | 930 | 1× |
| 4 | B-Gußspäne | 175—200 | 4 | 26 | 2,15 | 730 | 243 | 178 | 900 | 1× |
| 5 | C-Gußspäne | 201—249 | 7 | 49 | 1,93 | 810 | 234 | 189 | 875 | — |
| 6 | C-Gußspäne | 251—274 | 4 | 24 | 1,76 | 830 | 233 | 193 | 880 | 1× |
| 7 | Resteisen + Granalien | 275—285 | 2 | 11 | 0,77 | 680 | 372 | 253 | 1380 | — |
| 8 | A-Gußspäne + Resteisen | 286—307 | 3 ¹ / ₂ | 22 | 1,73 | 855 | 232 | 199 | 850 | — |
| 9 | B-Gußspäne + Resteisen | 308—327 | 3 | 20 | 1,71 | 825 | 240 | 196 | 875 | — |
| 10 | Resteisen | 328—333 } 355—360 } | 2 | 12 | 1,36 | 615 | 364 | 222 | 1280 | — |
| 11 | C-Gußspäne + Granalien | 334—354 | 3 ¹ / ₄ | 21 | 1,77 | 760 | 250 | 191 | 1060 | 1× |
| 12 | D-Gußspäne + Granalien | 361—387 | 4 | 27 | 1,94 | 735 | 268 | 197 | 1130 | — |
| 13 | Resteisen | 388—393 } 436—439 } | 3 | 10 | 1,80 | 495 | 417 | 206 | 1570 | — |
| 14 | B-Gußspäne | 394—409 | 2 ¹ / ₂ | 16 | 1,64 | 885 | 218 | 195 | 955 | — |
| 15 | C-Gußspäne + Granalien | 410—435 | 4 | 26 | 1,84 | 760 | 255 | 193 | 1050 | — |

Zahlentafel 4

Schmelzarbeit im 1000 kg-Grafitstabofen — II. Ofenreise

| Lfd. Nr. | Art des Einsatzes | Chargen-Nr. | Zeit in Tagen | Chargenzahl | Koksgrus in % vom Einsatz | Durchschn. Erzeugung kg RE/Charge | Durchschn. Schmelzzeit min./t RE | Durchschn. Schmelzzeit min./Charge | kWh-Verbrauch / t Gesamt-Einsatz | Aufheizen (Zahl) |
|----------|------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| 16 | E-Gußspäne | 1—22 | 3 | 22 | 1,55 | 710 | 270 | 191 | 1080 | 1× |
| 17 | F-Gußspäne + Granalien | 23—29 } 32—50 } | 4 | 26 | 1,93 | 740 | 270 | 199 | 1080 | — |
| 18 | E-Gußspäne | 51—81 | 5 | 31 | 0,63 | 785 | 252 | 198 | 1010 | — |
| 19 | Resteisen | 30/31/82 | 1 ¹ / ₂ | 3 | — | 600 | 317 | 190 | 1020 | — |
| 20 | E-Gußspäne | 83—91 } 100—144 } | 9 | 54 | 0,60 | 810 | 247 | 195 | 1015 | 1× |
| 21 | Resteisen | 92—99 | 1 | 8 | — | 500 | 440 | 220 | 1335 | — |
| 22 | Resteisen | 145—156 | 2 | 12 | — | 515 | 470 | 242 | 1505 | 1× |
| 23 | E-Gußspäne | 157—221 | 10 | 65 | 0,85 | 885 | 226 | 202 | 985 | — |
| 24 | Resteisen | 222—226 } 334—336 } | 1 ¹ / ₂ | 8 | 0,21 | 740 | 355 | 264 | 1300 | — |
| 25 | E-Gußspäne (Sorteisen) | 227—333 | 16 ¹ / ₂ | 106 | 0,56 | 885 | 233 | 203 | 1020 | — |
| 26 | Granalien*) | 250 | 1 ¹ / ₄ | 1 | 50,0 | — | 1460 | 335 | 7950 | — |

*) Die Charge Nr. 250, die in ihrer Zusammensetzung aus besonders eisenarmen Granalien bestand, fällt aus diesem Grunde aus der allgemeinen Zusammensetzung heraus und ist daher hier gesondert angeführt.

Zahlentafel 5

| Lfd. Nr. | Einsatz Art | Chargen-zahlen | Schmelz-zeit je t Einsatz | | kWh-Verbrauch | | Aus-bringen | | Analysen des Einsatzes | | | | | Analysen des Roheisens | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------------------|----------------|---------------------------|-----|---------------|------|-------------|------|------------------------|------|-------|------|-------|------------------------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | | | min/t | φ | kWh/t | RE φ | φ | % | C % | Si % | P % | Mn % | S % | C % | Si % | P % | Mn % | S % | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | A-Gußspäne | | 428 | | 1680 | 1265 | | 87,0 | 3,21 | 0,66 | 0,462 | 0,64 | 0,128 | 2,68 | 0,63 | 0,422 | 0,68 | 0,136 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | A-Gußspäne | 174 | 340 | 298 | 1140 | 1057 | 97,5 | 93,0 | 3,20 | 0,74 | 0,553 | 0,73 | 0,116 | 2,71 | | | | 0,136 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | A-Gußspäne | | 256 | | 975 | | | | | | | | | | | | | | | 97,0 | 3,10 | 0,86 | 0,478 | 0,60 | 0,114 | 2,96 | 1,44 | 0,425 | 0,74 | 0,110 | | | |
| 4 | B-Gußspäne | 42 | 231 | 221 | 960 | 972 | 95,7 | 95,0 | 3,04 | 2,10 | 0,556 | 0,60 | 0,100 | 3,16 | 1,45 | 0,621 | 0,51 | 0,127 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | B-Gußspäne | | | 211 | | 985 | | | | | | | | | | | | | | 96,5 | 3,29 | 1,55 | 0,607 | 0,54 | 0,123 | 3,07 | 1,54 | 0,520 | 0,54 | 0,107 | | | |
| 5 | C-Gußspäne | 73 | 232 | 228 | 900 | 913 | 98,0 | 99,0 | 2,38 | 1,89 | 0,425 | 0,50 | 0,180 | 2,87 | 1,33 | 0,402 | 0,46 | 0,137 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | C-Gußspäne | | | 225 | | 925 | | | | | | | | | | | | | | 97,0 | 3,29 | 1,55 | 0,607 | 0,54 | 0,123 | 2,79 | 1,26 | 0,427 | 0,50 | 0,129 | | | |
| 16 | E-Gußspäne | 278 | 260 | | 1080 | | 97,2 | 96,0 | 3,56 | 2,30 | 0,480 | 0,80 | 0,083 | 3,25 | | | | | 0,050 | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | E-Gußspäne | | | 248 | | 1025 | | | | | | | | | | | | | | | 98,0 | 3,50 | 2,35 | 0,480 | 0,86 | 0,062 | 3,24 | 2,14 | 0,506 | 0,80 | 0,057 | | |
| 20 | E-Gußspäne | | | 239 | | 1050 | | | | | | | | | | | | | | | 97,0 | 3,53 | 2,32 | 0,480 | 0,83 | 0,072 | 3,14 | 2,08 | 0,462 | 0,76 | 0,056 | | |
| 23 | E-Gußspäne | | | 219 | 239 | 1010 | | | | | | | | | | | | | | 1043 | 97,5 | 3,41 | 2,26 | 0,473 | 0,80 | 0,061 | 3,16 | 2,26 | 0,481 | 0,74 | 0,052 | | |
| 25 | E-Gußspäne (Spritzeisen) | | | 227 | | 1050 | | | | | | | | | | | | | | | 97,5 | 3,35 | 2,26 | 0,460 | 1,10 | 0,197 | 3,15 | 2,05 | 0,504 | 0,77 | 0,058 | | |
| 8 | A-Gußspäne + Resteisen | 42 | 228 | 226 | 865 | 900 | 96,0 | 98,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | B-Gußspäne + Resteisen | | 224 | | 935 | | | | | | | | | | | | | | | 93,5 | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | C-Gußspäne + Granalien | | 240 | | 1105 | | 95,0 | 95,5 | 3,15 | 1,68 | 0,450 | 0,50 | 0,154 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | C-Gußspäne + Granalien | | 237 | | 1120 | | | | | | | | | | | | | | | 94,0 | 2,65 | 1,65 | 0,414 | 0,38 | 0,143 | | | | | | | | |
| 12 | D-Gußspäne + Granalien | 100 | 253 | 247 | 1200 | 1141 | | | | | | | | | | | | | | 95,0 | 95,0 | 3,18 | 2,45 | 0,683 | 0,57 | 0,173 | 3,18 | 2,45 | 0,683 | 0,57 | 0,173 | | |
| 17 | F-Gußspäne + Granalien | | 257 | | 1140 | | 80,9 | 95,5 | 2,78 | 1,72 | 0,563 | 0,64 | 0,118 | 2,47 | 2,31 | 0,618 | 0,50 | 0,149 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | Resteisen | | 304 | | 1530 | | | | | | | | | | | | | | | 83,5 | | | | | | 2,91 | 0,025 | 0,020 | 0,23 | 0,057 | | | |
| 13 | Resteisen | | 370 | | 1760 | | | | | | | | | | | | | | | 89,0 | | | | | | 2,75 | 0,015 | 0,040 | 0,17 | 0,090 | | | |
| 19 | Resteisen | 53 | 260 | 317 | 1250 | 1663 | | | | | | | | | | | | | | 82,5 | | | | | | 3,24 | 0,014 | 0,116 | 0,35 | 0,082 | | | |
| 21 | Resteisen | | | | 322 | | | | | | | | | | | | | | | | 1850 | | 73,0 | 3,50 | 0,020 | 0,040 | 0,30 | 0,020 | 3,11 | 0,14 | 0,086 | 0,30 | 0,059 |
| 22 | Resteisen | | | | 353 | | | | | | | | | | | | | | | | 2000 | | 75,0 | | | 0,080 | 0,40 | 0,050 | 2,81 | 0,07 | 0,098 | 0,26 | 0,066 |
| 24 | Resteisen | | | | 292 | | | | | | | | | | | | | | | | 1590 | | 82,5 | | | | | | 2,93 | 0,09 | 0,100 | 0,23 | 0,088 |
| 7 | Granalien + Resteisen | 11 | 355 | | 1440 | | | | | | | | | | | | | | | 95,5 | | | | | | 3,87 | 0,51 | 0,176 | 0,52 | 0,038 | | | |

den Spalten 3, 4 und 5 sind jeweils die Schmelzzeiten je Tonne metallischem Einsatz, der Stromverbrauch in kWh je Tonne Roheisen und das Eisenausbringen aufgeführt. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bieten die Spalten 6 und 7 der gleichen Zahlentafel 5, in welchen die Analysen des Einsatzgutes und der erzeugten Roheisensorten wiedergegeben sind.

Aus diesen Betriebsdaten ist zu entnehmen, daß die A-Gußspäne die längsten Schmelzzeiten und den höchsten kWh-Verbrauch hatten. Es ist wohl darauf zurückzuführen, daß dieses Einsatzmaterial besonders hart war, wie die Analyse mit rund 3,2 % C und

0,7 bis 0,8 % Si anzeigt. Im Mittel benötigte dieses Material eine Schmelzzeit von etwa 300 Minuten je Tonne Einsatz und einen Stromverbrauch von 1057 kWh/t Roheisen, wenn man die erste Gruppe wegen des Ofenanlaufs einmal außer Betracht läßt.

Die im zweiten Abschnitt aufgeführten B-Gußspäne mit annähernd gleichem C-Gehalt, aber Si-Gehalten von 1,5 bis 2,1 %, erforderten nur eine Schmelzzeit von durchschnittlich 220 Minuten/t Einsatz bei einem Stromverbrauch von rund 970 kWh/t Roheisen. Die im dritten Abschnitt als C-Gußspäne bezeichneten Einsätze lagen mit durchschnittlich 228 Minuten Schmelzzeit je Tonne Einsatzgut und mit

913 kWh/t Roheisen in annähernd gleicher Höhe wie die B-Gußspäne. Analytisch unterschieden sich beide Spänesorten, obwohl sie von verschiedenen Lieferfirmen stammten, nicht wesentlich. Bemerkenswert ist der verhältnismäßig hohe Anteil an Eisenausbringen mit 98 % im Mittel, der von keiner anderen Einsatzart wieder erreicht worden ist.

Im vierten Abschnitt ist die Verarbeitung der E-Gußspäne untersucht worden, die wieder einen etwas höheren Stromverbrauch von rund 1043 kWh/t Roheisen und eine längere Schmelzzeit von durchschnitt-

Anders liegen die Verhältnisse bei Einsatz von Resteisen als alleinigem Eisenträger. Resteisen besteht zum größten Teil aus Roheisen mit Schlacken- und Sandanhang, zum Teil aus Spritzeisen vom Abgießen von Roheisenpfannen. Durch die analytisch andere Zusammensetzung mit nur 0,02 % Si und weniger als 0,4 % Mn scheint das Umschmelzen, neben einiger Schlackenarbeit, wiederum Schmelzzeiten von durchschnittlich 300 bis 350 Minuten je Tonne Einsatz zu beanspruchen, während gleichzeitig die Stromverbräuche auf 1250 bis 2000 kWh/t Roheisen kom-

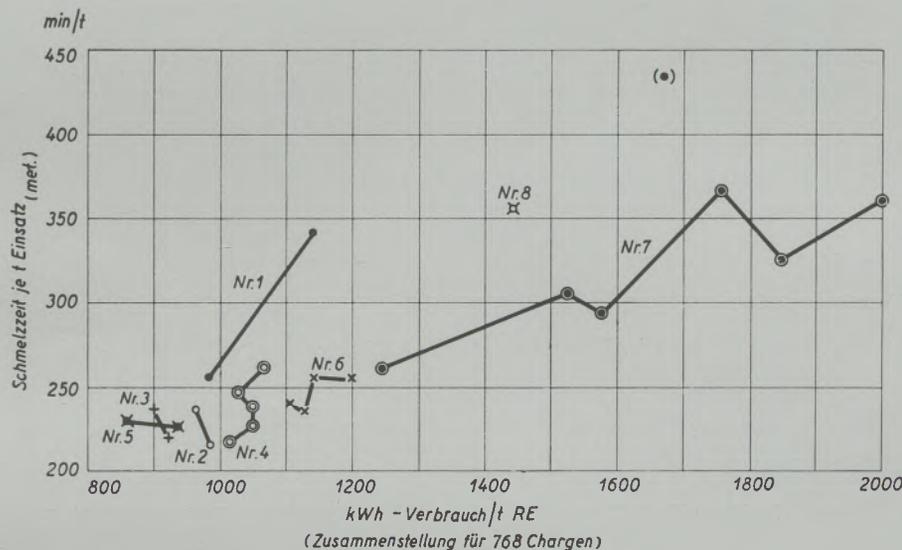


Abb. 7

Abhängigkeit von Schmelzzeiten und Stromverbräuchen vom Einsatzgut
(Nummern bezeichnen die einzelnen Abschnitte)

lich 239 Minuten/t metallischem Einsatz notwendig machen. Es ist anzunehmen, daß hierbei die im C-Gehalt und im Si-Gehalt höheren Analysenwerte des Einsatzgutes eine Rolle gespielt haben, weil die zeitlich auseinanderliegenden Gruppen (16, 18, 20, 23, 25) ziemlich gleichmäßig die höheren Werte in der Schmelzzeit und im Stromverbrauch wiedergeben. Das Eisenausbringen ist mit durchschnittlich 97,2 % als recht gut zu bezeichnen.

Erwartungsgemäß mußte der Einsatz von Gußspänen zusammen mit Granalien längere Schmelzzeiten und höhere Stromverbräuche ergeben. Die miteingesetzten Granalien hatten durchschnittlich nur einen Fe-Gehalt von 25 bis 28 %, der Rest bestand aus Schlackenbildnern, vornehmlich in Form von CaO und SiO₂. Wenn sich auch der Granalienanteil am Gesamteinsatz nur in der Größenordnung zwischen 1 bis 4 % bewegte, stieg der durchschnittliche Stromverbrauch auf 1140 kWh/t Roheisen an, während die Schmelzzeiten sich auf 247 Minuten/t met. Einsatz erhöhten. Das Eisenausbringen ist mit durchschnittlich 95 % trotz Hineinbringens von Schlackenbildnern recht gut.

men und damit etwa 50 bis 70 % über denjenigen von reinen Späneeinsätzen liegen. Als Ausgleich für die hierdurch bedingten höheren Umarbeitungskosten können die in diesem besonderen Fall erzielten besseren Analysen des Roheisens angesehen werden, die das Eisen zum besonders guten Zusatz Eisen gestempelt haben, welches auch höhere Verkaufserlöse erbringt.

Der Einsatz von Granalien zusammen mit Resteisen ist ebenfalls in einem Fall mit insgesamt elf Chargen exerziert worden, wobei sich noch höhere Schmelzzeiten von 335 Minuten/t Einsatz und Stromverbräuche von 1440 kWh/t Roheisen einstellten. Es gilt hierbei das für die vorhergehende Gruppe gesagte, nur daß sich das Eisenausbringen auf 95,5 % gegenüber 80,9 % der Resteisen-Gruppe erhöhte. Die Eisenanalysen zeigten ähnliche gute Werte wie beim Resteisen-Einsatz, so daß das Erzeugnis Verwendung als Zusatz Eisen für Gießereizwecke finden konnte und trotz des vorausgegangenen Umschmelzprozesses als Eisen 2. Schmelze noch gute Härteigenschaften aufwies.

Abb. 7 gibt in graphischer Darstellung die wesentlichen Unterschiede in den Schmelzzeiten und Strom-

verbrauchen für die einzelnen Abschnitte wieder. Die Konzentrierung der Gruppenwerte, die wiederum jede für sich eine erhebliche Zahl von Einzelchargen darstellen, wie die Zahlentafeln 3 und 4 ausweisen, zeigt deutlich die gleichmäßige Arbeitsweise des Grafitstabofens. Bei der Erfassung der Betriebswerte für die einzelnen Chargen konnte festgestellt werden, daß bei gleichbleibendem Einsatz nur äußerst geringfügige Abweichungen der Werte zu verzeichnen waren, so daß die Ofenführung danach im zeitlichen Ablauf festgelegt werden konnte und sich wesent-

lich vereinfachte. So konnte die Überwachung der Schmelzen während der Nachtstunden einem der angelernten Arbeiter allein überlassen werden, der sich nur nach den Betriebswerten der Tagesstunden zu richten brauchte, um gleichmäßige Analysenwerte und gleichmäßige Verbrauchszahlen zu erzielen.

In zwei weiteren Schaubildern, 7a und 7b, sind die gefahrenen Schmelzzeiten je Charge und die ermittelten Stromverbräuche in kWh je Tonne Roheisen in Abhängigkeit von den einzelnen Versuchsgruppen, und diese wiederum zusammengefaßt in Abschnitte

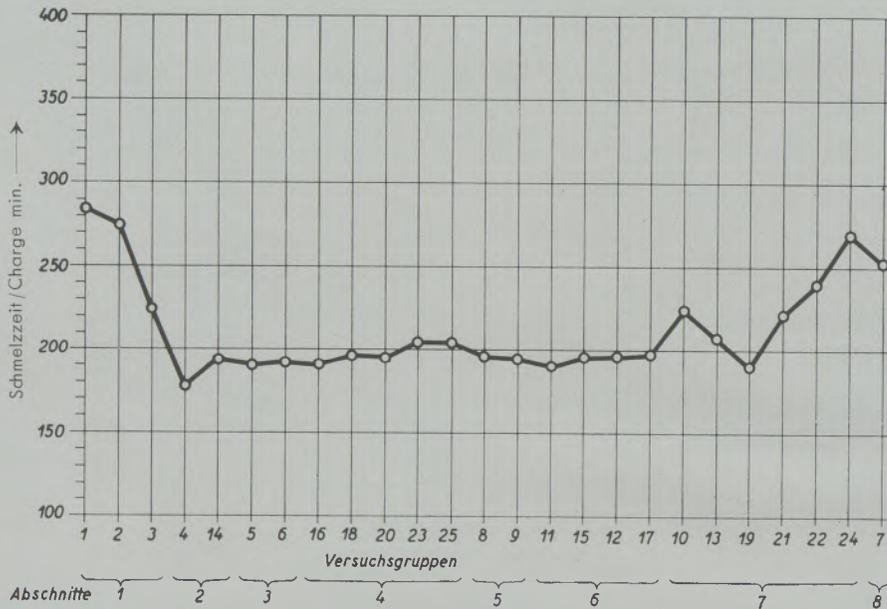


Abb. 7a

Schmelzzeit in Abhängigkeit von den einzelnen Gruppen (Zusammenstellung für 768 Chargen)

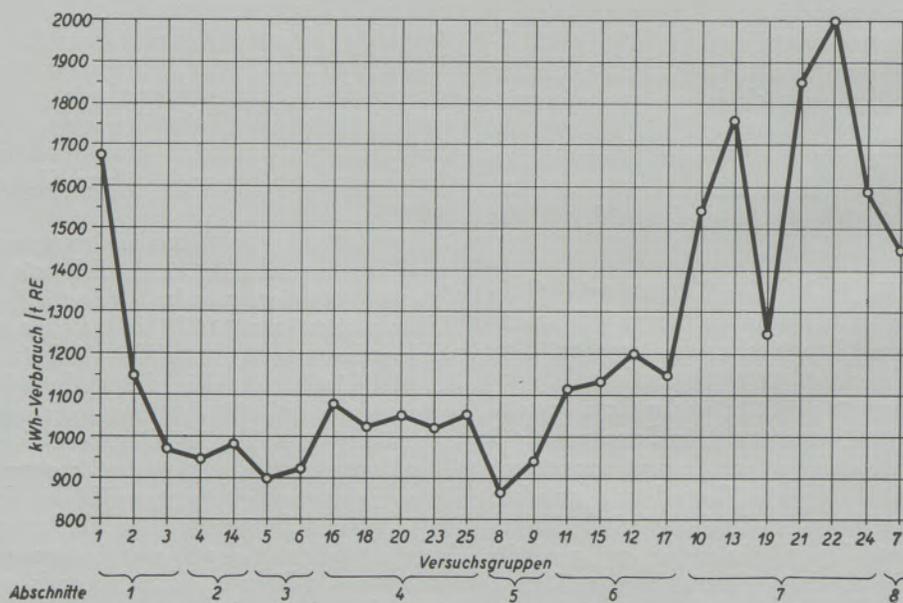


Abb. 7b

Stromverbrauch in Abhängigkeit von den einzelnen Gruppen (Zusammenstellung für 768 Chargen)

gemäß Zahlentafel 5, dargestellt. Aus Abb. 7a ist zu entnehmen, daß die Schmelzzeiten für die beiden ersten Gruppen, die die Ergebnisse aus insgesamt 41 Chargen wiedergeben, mit im Mittel 282 bzw. 274 Minuten je Charge verhältnismäßig hoch liegen. Dagegen liegen die Schmelzzeiten für die 3. Gruppe mit 133 Chargen (vgl. Zahlentafel 3) und 226 Minuten je Charge wesentlich günstiger. Es dürfte vornehmlich auf den Anlauf des Ofens und die zum Teil noch fehlende Arbeitstechnik am Ofen zurückzuführen sein, wenn die ersten Betriebsergebnisse damit etwas aus dem Rahmen fallen.

Die weiteren Gruppen 4 bis 17 zeigen wiederum einen fast gleichförmig verlaufenden Kurvenzug, der sich im Mittel unter der 200-Minuten-Linie je Charge bewegt. Erst bei alleinigem Einsatz von Resteisen

mitteln, weil sie die Durchschnittswerte von insgesamt 768 Chargen, bestehend aus verschiedenen Einsätzen, wiedergibt.

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, daß das Einsatzgut auch keineswegs gleichmäßig beschaffen war. Neben reinen Spänen wurde in großem Umfang stark oxydiertes und verunreinigtes Material angeliefert, das naturgemäß den Ofengang und den Schmelzverlauf beeinträchtigte. Auch war die physikalische Beschaffenheit des Einsatzgutes nicht gleichförmig. Neben feinstem Material fand sich auch kleinstückiges Gut und teilweise Gußbruch vor. Eine scharfe Trennung konnte aber betriebsseitig nicht vorgenommen werden, weil die angelieferten Partien zusammen umgearbeitet und in Masselform versandt werden mußten.

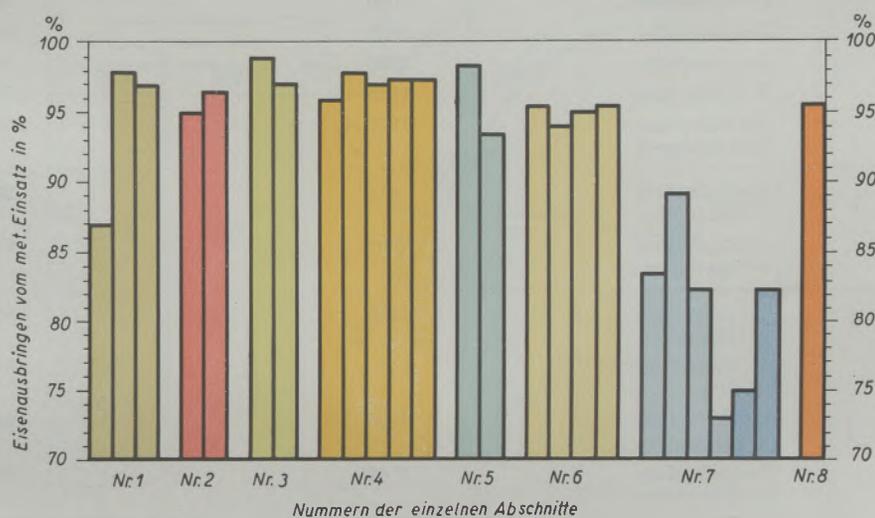


Abb. 8

Eisenausbringen für verschiedene Schmelzabschnitte

und Granalien, wie er durch die Abschnitte 7 und 8 verkörpert wird, steigen die Schmelzzeiten erwartungsgemäß an und erreichen Zeiten von 264 Minuten je Charge. Daß diese Betriebszahlen keine Zufallswerte darstellen, geht aus den Zahlentafeln 4 und 5 eindeutig hervor, denen zu entnehmen ist, daß die Gruppen 7 und 8 insgesamt $53 + 11 = 64$ Chargen einschließen, die zu ganz unterschiedlichen Zeiten, und zwar zwischen Späneneinsätzen und gemischten Einsätzen von Gußspänen mit Granalien, gefahren worden sind.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf ist bei der Darstellung der Stromverbräuche in Abb. 7b zu verzeichnen. Nur erhöht sich hier bereits bei den Gruppen 11, 15 usw. der kWh-Verbrauch je Tonne Roheisen erheblich gegenüber dem Verbrauch bei reinem Späneneinsatz. Lediglich beim Anlauf des Ofens bei Gruppe 1 ist ein hoher Stromverbrauch von 1680 kWh/t RE zu verzeichnen, der durch das Aufheizen des ganzen Ofensystems gegeben ist.

Auch diese graphische Darstellung kann einen guten Anhaltswert für gleichartige Ofenanlagen ver-

Schließlich sei noch auf eine für den untersuchten Ofenbetrieb bemerkenswerte Tatsache hingewiesen. Der Späneneinsatz des Abschnittes 4 (vgl. Zahlentafel 5) wies einen gewissen Chromgehalt auf, der nach Möglichkeit im umgearbeiteten Material erhalten bleiben sollte. Auch diese Forderung konnte im Grafitstabofen voll erfüllt werden, denn der Chromabbrand war so geringfügig, daß die im Roheisen ermittelten Cr-Werte fast den Werten im Einsatz entsprachen und bei der verhältnismäßig geringen Höhe von rund 0,50 % nach dem Umschmelzprozeß noch innerhalb der statthaften Analysen-Fehlergrenze lagen, also praktisch kein bemerkbarer Abbrand stattfand.

In Abb. 8 sind die Eisenausbringe zahlen für die einzelnen Gruppen, diese wiederum in Abschnitte zusammengefaßt, aufgeführt. Die graphische Darstellung verdeutlicht nochmals die bereits erwähnten Unterschiede der Eisenausbringen bei Einsatz von Gußspänen — wie es die vier ersten Abschnitte zeigen — und bei Einsatz von Resteisen, Granalien und Kombinationen von letzteren mit Spänen.

Zahlentafel 6

Durchschnittswerte aus Tabelle 1—5

| Gruppe | Lfd. Nr. | Einsatz | | kWh-Verbrauch | | | Ausbringen | |
|--------|----------|-----------------------------|--------------------|---------------|--------|---|------------|--------|
| | | Art | Chargen- zahlen | kWh/t RE | ϕ | Grafitstab- Ver- brauch/t RE Stck. | % | ϕ |
| 1 | 1 | A-Gußspäne | 174 | 1680 | 1057 | 0,67 | 87,0 | 97,5 |
| | 2 | A-Gußspäne | | 1140 | | | 98,0 | |
| | 3 | A-Gußspäne | | 975 | | | 97,0 | |
| 2 | 4 | B-Gußspäne | 42 | 960 | 972 | 0,52 | 95,0 | 95,7 |
| | 14 | B-Gußspäne | | 985 | | | 96,5 | |
| 3 | 5 | C-Gußspäne | 73 | 900 | 913 | 0,47 | 99,0 | 98,0 |
| | 6 | C-Gußspäne | | 925 | | | 97,0 | |
| 4 | 16 | E-Gußspäne | 278 | 1080 | 1043 | 0,29 | 96,0 | 97,2 |
| | 18 | E-Gußspäne | | 1025 | | | 98,0 | |
| | 20 | E-Gußspäne | | 1050 | | | 97,0 | |
| | 23 | E-Gußspäne | | 1010 | | | 97,5 | |
| | 25 | E-Gußspäne (Spritzeisen) | | 1050 | | | 97,5 | |
| 5 | 8 | A-Gußspäne + Resteisen | 42 | 865 | 900 | 0,51 | 98,5 | 96,0 |
| | 9 | B-Gußspäne + Resteisen | | 935 | | | 93,5 | |
| 6 | 11 | C-Gußspäne + Granalien | 100 | 1105 | 1141 | 0,42 | 95,5 | 95,0 |
| | 15 | C-Gußspäne + Granalien | | 1120 | | | 94,0 | |
| | 12 | D-Gußspäne + Granalien | | 1200 | | | 95,0 | |
| | 17 | F-Gußspäne + Granalien | | 1140 | | | 95,5 | |
| 7 | 10 | Resteisen | 53 | 1530 | 1663 | 0,56 | 83,5 | 80,9 |
| | 13 | Resteisen | | 1760 | | | 89,0 | |
| | 19 | Resteisen | | 1250 | | | 82,5 | |
| | 21 | Resteisen | | 1850 | | | 73,0 | |
| | 22 | Resteisen | | 2000 | | | 75,0 | |
| | 24 | Resteisen | | 1590 | | | 82,5 | |
| 8 | 7 | Granalien + Resteisen | 11 | 1440 | | 0,66 | 95,5 | |

Wie schon erwähnt worden ist, rechnet man allgemein mit einem Grafitstabverbrauch von 3,5 bis 6 kg/t Stahl oder Roheisen im Grafitstabofen. Die im vorliegenden Fall ermittelten Verbräuche sind noch günstiger ausgefallen. In Zahlentafel 6 sind diese Zahlenwerte als Durchschnittsverbräuche je Abschnitt wiedergegeben. Es muß hierbei erwähnt werden, daß auch der erhöhte Stabverbrauch bei Anlauf des Ofens oder beim Aufheizen des Ofens nach mehrstündigen Stillständen miteingerechnet worden ist. So stellt sich der Grafitstabverbrauch für den Einsatz der A-Späne auf 4,75 kg/t Roheisen, wenn ein Stabgewicht von 7 kg für diese Ofentyp zugrundegelegt wird. Der Grafitstabverbrauch sinkt dann über 3,6 kg und 3,35 kg auf nur 2,0 kg/t Roheisen bei

Einsatz der E-Gußspäne ab. Letzterer Wert, der über 278 Chargen (vgl. Zahlentafel 6) ermittelt wurde, dürfte teils auf die Ofenführung, teils auf die Zusammensetzung des Einsatzgutes zurückzuführen sein. Erst bei Einsatz von Resteisen und Granalien stieg der Stabverbrauch wieder auf 3,9 bzw. 4,65 kg/t Roheisen an, was sich aus der damit verbundenen Schlackenführung erklären läßt.

Der Grafitstabofen ist auch für andere Schmelzarbeiten gut geeignet. In seiner verhältnismäßig kurzen Einführungszeit sind weitere Möglichkeiten der Anwendung des Grafitstabofens untersucht worden, die zu recht erfreulichen Ergebnissen geführt haben. Bisher hatte die Ansicht vorgeherrscht, daß dieser Ofentyp lediglich ein Umschmelzaggregat

sei. Notwendige Schlackenarbeiten wurden daher im Lichtbogenofen durchgeführt. Untersuchungen, die bei der Firma Otto Junker (1), Lammersdorf, in einem 30 kg-Ofen angestellt worden sind, haben gezeigt, daß der Grafitstabofen auch für die basische Schlackenarbeit einsatzfähig ist. Das gebräuchliche Korundfutter ist für eine basische Schlackenarbeit wegen seines neutralen bis sauren Aufbaues nicht geeignet, für diese stehen aber, wie schon ausgeführt, basische Futter zur Verfügung. Bekanntlich besteht eine solche Schlackenarbeit aus dem Frischvorgang, bei welchem Wasserstoff ausgetrieben und eine Verminderung des

vorzunehmen ist. In Versuchsschmelzen konnten P-Gehalte von 0,01 % erreicht werden, während die Entkohlung von Schmelzen weicher Stähle bis auf etwa 0,02 % gebracht werden konnte. Selbst Chromhaltige Bäder konnten entkohlt werden, ohne Sauerstoff besonders zuzuführen (2).

Auch die Entschwefelung konnte anhand von Versuchsschmelzen weitgehend durchgeführt werden. In hochkohlenstoffhaltigem Eisen sind in der Feinungsperiode Schwefelgehalte von 0,001 % durch Führung einer Kalziumkarbidschlacke und laufender Kontrolle der Schlackenzusammensetzung erreicht worden.

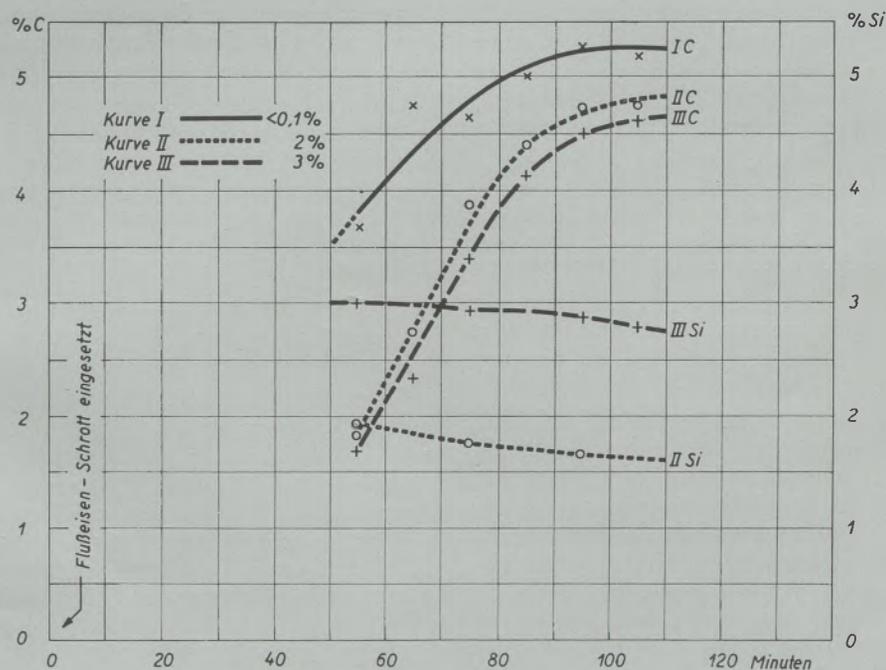


Abb. 9

Aufkohlung der Schrottschmelze bei verschiedenen Si-Gehalten (nach W. Gödeke)

Phosphor- und eventuell auch Kohlenstoffgehaltes stattfindet, und aus dem Feinungsvorgang, bei welchem die Reduktionsarbeit geleistet wird und das Bad vornehmlich von Sauerstoff und Schwefel befreit wird. Während der Feinung, die charakterisiert ist durch die Aufgabe einer kalkhaltigen, mit etwas Flußspat dünnflüssig gemachten Feinungsschlacke, kann dann bei der Herstellung von Stahllegierungen die Zugabe der Legierungsmetalle, wie Wolfram, Chrom, Molybdän, Vanadin und andere, unter dem Schutz der Schlackendecke erfolgen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Gleichgewichtsreaktionen beim exothermen Vorgang der Entphosphorung nach der Seite der Temperaturerniedrigung, beim endothermen Vorgang der Entkohlung nach der Seite der Temperaturerhöhung verschieben. Es ist daher möglich den Ofen so zu führen, daß bei anfänglich niedrigerer Ofentemperatur eine starke Entphosphorung, später dann bei höheren Raumtemperaturen die Entkohlung der Stahlschmelze

Ein weiteres Anwendungsgebiet kann in der synthetischen Herstellung von sphärolithischem Gußeisen gesehen werden. W. Gödeke beschreibt in dem gleichen Aufsatz die Durchführung von Versuchsschmelzen mit Einsatz von Stahl- und Graugußschrott, die zu Beginn in der Frischperiode den Phosphor- und Kohlenstoffgehalt absinken läßt und in der Feinungsperiode mit Hilfe einer Kalziumkarbidschlacke den Kohlenstoffgehalt auf 3,7 bis 3,8 % einstellt und dann auf 2,6 % Silizium aufsiliziert wird. Nach erfolgter Weiterbehandlung der in die Pfanne abgegossenen Schmelze mit einer Eisen-Silizium-Magnesium-Vorlegierung und Impfung der Schmelze mit Ferrosiliziumpulver konnten Güsse hergestellt werden, die im Schliffbild die typische Ausbildung von Sphärolithen aufweisen. Ermöglicht wurde dieses Ergebnis durch die hervorragende Feinungs- und Entschwefelungsarbeit der Kalziumkarbidschlacke im Grafitstabofen. Es hat sich hierbei wiederum gezeigt, daß die Reduktionsfähigkeit dieser

Schlacke in gleicher Weise wie beim Lichtbogenofen wirksam, und daß die Karbidbildung beim Grafitstabofen wegen der großen angestrahnten Flächen günstig ist.

Eine immer wieder gestellte Frage lautet, inwieweit der Grafitstabofen zur Aufkohlung des Schmelzgutes geeignet ist. Die Betriebsuntersuchungen haben gezeigt, daß bei reiner Umschmelzarbeit keine Aufkohlung des Bades stattfindet, jedoch eine mehr oder minder bemerkbare Abnahme des Kohlenstoffgehaltes eintritt. Aus Zahlentafel 5 ist zu ersehen, daß die Entkohlung sich in Größenordnungen zwischen 7 bis 10 % vom Ausgangskohlenstoffgehalt bewegt, wenn der Zusatz an Aufkohlungsmitteln, wie Pechkoksgrus, etwa 1,5 bis 2,0 % vom Einsatzgewicht beträgt. Für die oben beschriebene Betriebsweise genügte der sich darauf einstellende C-Gehalt im Roheisen, so daß Versuche mit höheren Zusätzen an Aufkohlungsmitteln nicht durchgeführt wurden.

W. Gödeke hatte auch die Frage der Aufkohlungsmöglichkeit bei verschiedenen Si-Gehalten geprüft und hierbei festgestellt, daß hierzu eine Schlackenarbeit notwendig ist. Anhand einer Flußeisen-Schrott-Charge konnte nachgewiesen werden, daß bei Si-Gehalten bis zu 3 % auch eine Aufkohlung der Schmelze durchgeführt werden kann. Abb. 9 zeigt den Verlauf der Aufkohlung bei Si-Gehalten von unter 0,1 %, von 2 % und von 3 % (3).

Untersuchungen an Stahlschmelzen mit Vergleichen zwischen dem Schmelzverlauf in einem Grafitstab-Herdofen und in einem kernlosen Induktionsofen, wie sie von W. Geller und H. Hönig seinerzeit durchgeführt wurden (4), haben ebenfalls die Eignung des Grafitstabschmelzofens aufgezeigt. Bei stückigem Einsatz von hochlegierten Stählen mit 4 bis 20 % Cr, 4 bis 12 % W und 5 bis 35 % Co und von mittellegierten Stählen mit 0,2 bis 0,6 % C wurden Schmelzzeiten von durchschnittlich 120 bis 250 Minuten und Stromverbräuche von durchschnittlich 700 bis 1200 kWh/t Stahl in einem 1000 kg-Ofen erreicht. Die den Betriebsmann am meisten interessierenden Abbrandwerte für die hochwertigen Legierungsbestandteile hielten sich hierbei während der untersuchten 10 Chargen in den für einen Induktionsofen gegebenen Grenzen, die sich für Kobalt auf 0,6 bis 0,8 %, für Molybdän auf 5 %, für Wolfram auf 2 bis 3 % und für Chrom auf 2 bis 8 % beliefen. Auch diese Untersuchungen, die sich auf einen Ofen älterer Bauart bezogen, sprechen sich in bezug auf die Durchführung von Stahlschmelzen nach dem Umschmelzverfahren durchaus positiv für den Grafitstabofen aus.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle auch noch Untersuchungen an einem Grafitstabofen zum Schmelzen von Bronzen erwähnt. P. Müller hat den Grafitstabofen auf seine Eignung zur Herstellung von Zinn-, Blei- und Aluminiumbronzen untersucht und gute Ergebnisse erzielt. Dadurch ist dem Grafitstabofen der Eingang in Metallgießereien gegeben, weil er wegen des möglichen intermittierenden Betriebes dem Niederfrequenzofen überlegen und dem Hochfrequenzofen wegen seiner unempfindlichen Wartung, der Gefahrlosigkeit bei der Bedienung und

der geringeren Anschaffungskosten zumindest ebenbürtig ist. Bei der Herstellung von Al-Bronzen konnte P. Müller (5) bei Einsatzgewichten von 370 kg Metall, die zu 80 % aus Elektrolytkupfer bestanden, Stromverbräuche von nur 380 kWh/t Bronze ermitteln. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Schmelzzeit nur eine Stunde betrug und die Gießtemperatur 1200 bis 1250° C betragen mußte. Die Verhältnisse bei Einsatz von Gußspänen oder anderen Eisenträgern erfordern naturgemäß längere Schmelzzeiten und höhere Stromverbräuche, so daß direkte Vergleichsmöglichkeiten nicht gegeben sind.

Die angeführten Beispiele haben aber zeigen können, daß der Grafitstabofen eine recht vielseitige Verwendung in der Eisen- und Metallindustrie finden kann, wenn Schmelzleistungen bis zu 1000 oder 1500 kg je Charge benötigt werden.

Für die Beurteilung der aufzuwendenden Schmelzkosten ist die Frage der Wirtschaftlichkeit des Schmelzaggregates von wesentlicher Bedeutung. Die hierüber vorliegenden Angaben verschiedener Betriebe lassen aber erkennen, daß der Grafitstab-Schmelzofen in seiner jetzigen Ausbildung durchaus wirtschaftlich arbeiten kann.

Es seien zunächst die allgemeinen Betriebskosten für den vorliegenden Fall erläutert, die sich wie folgt stellen:

Unter der Annahme, daß die derzeitigen Anlagekosten für einen 1000 kg-Grafitstabofen 82.000 DM und die Kosten für die Ausmauerung und Ausstampfung rund 7000 DM betragen, — die Ausstampfung ist mit 3 t Korund-Stampfmasse berücksichtigt — und sich der Preis je 7 kg-Grafitstab auf DM 22,20 und für einen Kontakt auf DM 14,— stellt, ergibt sich etwa folgendes Bild:

| | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------|
| a) Stromkosten | | | |
| | (0,06 DM/kWh, | | |
| | 975 kWh/t) | = | 58,50 DM/t Roheisen |
| b) Grafitstab- und Kontaktkosten | | | |
| | (3,45 kg/t) | = | 13,20 „ „ |
| c) Ofenzustellung | | | |
| | (400 Chargen, 1300 DM/t) | | |
| | (4500 DM/400 t RE) | = | 11,20 „ „ |
| d) Lohnkosten für 2 Mann | | | |
| | + Schlosser | = | 16,— „ „ |
| | (1,80 DM/h einschl. soz. Zulagen) | | |
| e) Amortisation und Verzinsung | | | |
| | (20%/Jahr = 16.400 DM/1800 t RE) | = | 9,10 „ „ |
| Ohne Generalia usw. | | | |
| | zusammen | = | 108,— „ „ |

Für den Einsatz von Gußspänen stellen sich die Umarbeitungskosten im vorliegenden Fall auf etwa 0,11 DM/kg Roheisen, wenn die Generalien und sonstigen zusätzlichen Belastungen, die für jedes Werk verschieden sein werden, außer Betracht ge-

lassen werden. Bezogen auf das Einsatzgut unter Berücksichtigung eines Eisenausbringens von nur 95 %, belaufen sich die Kosten auf rund 0,12 DM/kg Gußspäne. Diese Werte sind keinesfalls als Norm zu betrachten, weil sie sich je nach den aufzuwendenden Stromkosten je Kilowattstunde und Lohnstundenkosten verändern können. Außerdem ist im vorliegenden Fall nur mit einer Chargenzahl von 400 je Ofenreise, das heißt rund 2400 Chargen je Jahr, und mit einer täglichen Erzeugung von 6 t Roheisen gerechnet worden, Werte, die bei eingefahrenem Betrieb und möglichst kontinuierlicher Betriebsweise noch wesentlich verbessert werden können. Die hier näher beschriebene Anlage wies günstigere Werte auf, doch ist hier mit Rücksicht auf einen gewissen Sicherheitsfaktor bewußt mit einigen Abstrichen gerechnet worden.

W. Gödeke errechnete für einen 500 kg-Wannenofen im Jahre 1949 Umarbeitungskosten von 103.— DM/t Stahl, das sind rund 0,10 DM/kg ohne Berücksichtigung der Generalia usw. Inzwischen haben verschiedene Kosten eine Erhöhung erfahren, so daß der oben angegebene Wert für 1953 durchaus im üblichen Rahmen liegt. Der Kühlwasserverbrauch für den 1000 kg-Grafitstabofen bewegt sich in Grenzen, die zwischen 0,50 bis 0,70 DM/t Roheisen sind. Für den vorliegenden Fall sind die verbrauchten Kühlwassermengen nicht gesondert aufgenommen worden, sondern der Verbrauch wurde anteilmäßig vom Gesamtverbrauch in der Gießhalle des Betriebes auf den Grafitstabofen verteilt. W. Gödeke gibt in seinem Bericht einen gemessenen Kühlwasserverbrauch von etwa 0,8 m³/std. für den 500 kg-Ofen an, was sich mit den vorliegenden Betriebsverhältnissen in Abwandlung für einen 1000 kg-Ofen etwa decken wird.

In der bereits erwähnten Arbeit von Geller und Hönig, die allerdings aus dem Jahre 1941 stammt und Gültigkeit für einen 1 t-Herdofen älterer Bauart hatte, sind ebenfalls kurze Wirtschaftlichkeitsberechnungen aufgestellt. Danach belief sich der Verbrauch an Grafitstücken und Heizstäben für 1 Tonne Stahl auf 2,7 kg mit rund 6,85 RM. An Umwandlungskosten errechnen Geller-Hönig für die gleiche Ofenart 59,— RM/t Stahl. Bei einem Teuerungsindex von 200 % gegenüber 1941 decken sich die jetzt ermittelten Betriebskosten sogar genau mit den seinerzeit errechneten Kosten.

Die Kostenanalyse für den Einsatz von Resteisen bzw. Granalien sieht wie folgt aus:

| | | |
|---|---|-----------------------------|
| a) Stromkosten (0,06 DM/kWh, 1660 kWh/t) | = | 99,60 DM/t Roheisen |
| b) Grafitstab- und Kontaktkosten (3,9 kg/t) | = | 15,05 „ „ |
| (Kontaktverbrauch = 1/3 vom Grafitstab-Verbrauch) | | |
| c) Ofenzustellung (400 Chargen, 1300 DM-/t) | = | 11,20 „ „ |
| (4500 DM/400 t RE) | | |
| d) Lohnkosten für 2 Mann + Schlosser | = | 16,— „ „ |
| (1,80 DM/h einschließlich soziale Zulagen) | | |
| e) Amortisation und Verzinsung | = | 9,10 „ „ |
| (20%/Jahr = 16.400 DM/1800 t RE) | | |
| Ohne Generalia usw. zusammen | = | <u>150,95 DM/t Roheisen</u> |

Die Umwandlungskosten erhöhen sich bei Einsatz von Resteisen beziehungsweise Granalien um 35 %, das heißt von 0,11 DM/kg auf 0,15 DM/kg Roh-eisen. In den meisten Fällen dürfte dieser Betrag tragbar sein, weil die zu erzielende Roheisenanalyse einen erhöhten Verkaufswert ergeben kann. Sollten hierfür die Kosten überhöht sein, wird es sich empfehlen, anfallendes Resteisen oder Granalien zusätzlich zum Späneinsatz aufzugeben, weil die Schlackenmengen dann eine nur unwesentliche Vergrößerung erfahren und das Ofenfutter mehr geschont wird.

Die vorstehende Kostenanalyse hat gezeigt, daß die Umwandlungskosten in einem Grafitstab-Schmelzofen verhältnismäßig niedrig sind und ohne Zweifel mit denjenigen anderer elektrischer Schmelzaggregate in Konkurrenz treten können. Es steht zu erwarten, daß sich der Grafitstabofen bei kleineren Schmelzleistungen wegen seiner einfachen Bedienungsweise und Vielfalt seiner Anwendungsmöglichkeit rasch Eingang in die Eisen- und Metallindustrie schaffen wird.

In neuester Zeit hat sich im Gießereiwesen der rinnenlose Induktionsofen für Netzfrequenzanschluß eingeführt. Seit etwa zwei Jahren, d. h. zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchungen am Grafitstabofen, wurde diese Ofenart, die nach Ansicht von Gießereifachleuten ebenfalls eine bestehende Lücke ausfüllt, entwickelt und zeichnet sich wegen Fortfalls der Rinne durch eine bemerkenswerte Betriebszuverlässigkeit aus. Der rinnenlose Netzfrequenzofen läßt höhere Betriebstemperaturen zu, besitzt eine hohe Leistungsbelastung und zeichnet sich durch ein Konstruktionsmerkmal, die Ausbildung der einphasig angeschlossenen Ofenspule, aus. Hierdurch wird ein erhöhter elektrischer Wirkungsgrad und ein rascheres Einschmelzen des Sumpfes, auch bei nicht vollgefülltem Tiegel, erreicht. Der Netzfrequenzofen kann auch dreiphasig an das Stromnetz angeschlossen werden, so daß hiermit alle gewünschten Ausführungen in einem Ofensystem gegeben sind.

Auf diese Ofenart soll an dieser Stelle besonders hingewiesen sein, weil sie ein wirtschaftliches Einschmelzen von Graugußspänen gestattet. F. Deutz, H. Rohn und K. Scherzer (7) (8) (9) haben Untersuchungen mit dem Netzfrequenzofen neuester Bauart angestellt und Wirtschaftlichkeitsberechnungen an einem Ofen von 1,5 t, 3 t und 6 t Fassungsvermögen aufgestellt, die die vorteilhafte Arbeitsweise dieser Ofenart im Vergleich zu der bekannten Schmelz-

arbeit im normalen Kupolofen aufzeigen. So unterbietet der Netzfrequenzofen mit Stromverbrauchen von 600 bis 750 kWh/t Eisen in gewissen Fällen die als günstig zu bezeichnenden Verbräuche des Grafitstabofens, weshalb im Rahmen dieses Aufsatzes auf diese letzte Entwicklung hingewiesen werden soll. Die Gründe für die erst jetzt erfolgende Einführung des rinnenlosen Netzfrequenzofens können in der Schwierigkeit, verhältnismäßig hohe elektrische Leistungen an ein normales Drehstromnetz bei einphasiger Ausbildung der Primärspule anzubringen, zu sehen sein. Weiterhin hat die geeignete Anordnung und Ausbildung der Primärspulenprofile eine gewisse Entwicklungszeit gebraucht, bis sie zu den heutigen Ofenausführungen gelangt ist.

Es muß dem Betriebsmann überlassen werden welchem Ofensystem er in dem einen oder anderen Fall den Vorzug geben will. Die vorliegenden Ausführungen sollen Anregungen geben und anhand von Betriebsergebnissen aus längeren Arbeitsperioden dem Hüttenmann die Unterlagen für eine eigene Beurteilung vermitteln, welches Schmelzaggregat für seinen Betrieb geeignet ist.

Zusammenfassend sei gesagt, daß der Grafitstab-Schmelzofen auf dem Prinzip der Widerstandsheizung beruht und in den letzten Jahren mehr und mehr Eingang in die Industrie gefunden hat. Er schließt mit seiner Leistung von 30 bis 1500 kg Roheisen oder Stahl oder Metallschmelzen je Charge eine Lücke in den bisher bekannten Schmelzaggregaten, die das Erschmelzen von Metallen durch Zuführung elektrischer Energie zur Aufgabe haben.

Durch seinen einfachen und robusten Aufbau und seine Betriebssicherheit mit der völlig ungefährlichen Spannung von 15 bis 75 Volt am Grafitstab, die durch Umspannung des Netzstromes in einem 10-stufigen Regeltransformator erfolgt, weist diese Ofenart viele Vorteile gegenüber den komplizierten elektrischen Anlagen anderer Ofensysteme, wie beispielsweise mit schnell rotierenden Teilen beim Hochfrequenz-Schmelzofen, auf.

Die Eignung des Grafitstab-Schmelzofens, außer einer wirtschaftlichen Umschmelzarbeit für Gußeisen, Stählen und Nichteisenmetallen, auch für Schlackenarbeiten mit Frisch- und Feinungsvorgängen, hat ihm viele Anhänger in Hüttenbetrieben verschafft. Wegen des geringen Abbrandes, besonders bei Arbeiten mit oxydationsempfindlichen und teuren Legierungszusätzen, ist der Grafitstabofen ein wirtschaftlich arbeitendes Schmelzaggregat. Anschaffungskosten und Platzbedarf sind ebenfalls besonders günstig für diese Ofenart. Durch die Wahl eines neutralen sauren oder basischen Ofenfutters kann der Ofen den jeweiligen Betriebsbedingungen angepaßt werden. Es sind Stampfmassen auf Korundbasis im Handel erhältlich, die sich in jedem beliebigen Mischungsverhältnis mit Schamotte oder mit anderen Tonerdesilikaten mischen und verarbeiten lassen und dadurch die Schlackenbeständigkeit, z. B. bei Hinzumischen von Magnesit, erhöhen.* Bei Ausbildung des Ofens in Wannengestaltung mit getrenntem Deckel besteht die Möglichkeit, die

Deckelausmauerung in besonders widerstandsfähigem Material, wie z. B. in Sintermagnesit, auszuführen, so daß dieser hochbeanspruchte Ofenteil mehrere Ofenreisen auszuhalten vermag. Chargenzahlen von 400 und darüber sind bei gut überwachter Ofenführung ohne Schwierigkeiten durchführbar.

Anhand von sorgfältigen Betriebsaufzeichnungen sind in einem kleineren westdeutschen Hüttenwerk die Erfahrungen mit einem 1000 kg-Grafitstabofen in Wannengestaltung mit 768 Chargen verschiedener Einsatzstoffe ausgewertet worden. Es hat sich gezeigt, daß diese Ofenart Gußspäne verschiedener Herkunft und mit wesentlichen analytischen Unterschieden, sowie Resteisen und Granalien aus dem werkseigenen Entfall zu physikalisch heißem und analytisch einwandfreiem Roheisen umzuschmelzen in der Lage ist. Die ermittelten Abbrandwerte sind besonders niedrig in einem Grafitstabofen und gestalten daher die Umwandlungskosten durchaus wirtschaftlich. Die Stromverbräuche liegen bei metallischem Einsatz unter der 1000-kWh-Grenze, bezogen auf die Tonne ausgebrachten Eisens. Desgleichen sind die Kosten für die verbrauchten Materialien, wie Grafitstäbe, Kontakte, Kühlwasser u. dgl., erfreulich niedrig und bewegten sich für die vorliegende Untersuchung noch zum Teil unter den in der Literatur angegebenen Werten. Es mag besonders hervorgehoben werden, daß durch die Großzahluntersuchung im vorliegenden Fall einwandfreie Durchschnittswerte ermittelt werden konnten, die jederzeit auch an anderer Stelle wieder verwirklicht werden können. Ausgesprochene Schlackenarbeit ist nur in wenigen Chargen in dem untersuchten Ofen durchgeführt worden, weshalb an dieser Stelle nur am Rande darauf eingegangen ist.

Der Grafitstabofen hat betriebssicher, störungsfrei und gleichmäßig mit den verschiedenen Einsatzmaterialien gearbeitet. Wie die Zahlentafeln und die graphischen Darstellungen zeigen, sind die Schwankungen in den Schmelzzeiten und im Stromverbrauch bei den zu Gruppen zusammengefaßten Chargen gleichen Einsatzes sehr gering, so daß der Schmelzverlauf sich den Betriebserfordernissen völlig anpaßt.

In einer Wirtschaftlichkeitsberechnung konnte dargestellt werden, daß sich die Umwandlungskosten für den Grafitstabofen in normalen Grenzen halten bzw. in einigen Punkten Schmelzaggregaten anderer Bauarten überlegen sind. Vergleiche zwischen den ermittelten Umwandlungskosten aus verschiedenen Betrieben konnten aufzeigen, daß diese sich sehr annähern und auch heute, unter Berücksichtigung des veränderten Preisindex, Gültigkeit haben.

Wegen der im Grafitstabofen erreichbaren hohen Temperaturen eignet sich diese Ofenbauart außer zur Erschmelzung weicher und legierter Stähle auch besonders gut zur Überhitzung von Grauguß und Gußlegierungen. Weiterhin erstreckt sich seine Eignung auch auf die Erschmelzung hochschmelzender NE-Metalle und Legierungen und Bronzen.

Damit ist dem Grafitstabofen ein weites Feld zum Einsatz in Hüttenbetrieben gegeben, was sich in den letzten Jahren durch die gesteigerte Nachfrage bestätigt hat.

*) Mitt. der Fa. Lungen u. Österr.-Amerik. Magnesit-A.G.

Anhang

Es sei an dieser Stelle den Firmen der Dank ausgesprochen, die durch Zurverfügungstellung der Ofenanlage oder durch betriebstechnische und literarische Hinweise der vorliegenden Arbeit wertvolle Dienste geleistet haben. Der Verfasser hatte Gelegenheit, die Betriebsuntersuchungen an einem Grafitstabofen der Stürzelberger Hütte G. m. b. H. durchzuführen. Die Firmen Otto Junker G. m. b. H. in Lammersdorf

(Bezirk Aachen), Gebr. Lungen K. G. in Erkrath (Bezirk Düsseldorf), die Österreichisch Amerikanische Magnesit-Aktiengesellschaft in Radenthein/Kärnten und die Unitherm Österreichische Gesellschaft für universelle Wärmetechnik m. b. H., Wien, unterstützten die Arbeit durch spezielle Hinweise betrieblicher Art.

Zusammenfassung

Anhand von Betriebsaufzeichnungen über den Verlauf von mehreren hundert Einschmelzchargen ist ein Grafitstabschmelzofen von 1000 kg Fassungsvermögen eingehend untersucht worden. Der Grafitstabofen hat sich als ein einfach zu bedienendes, betriebssicheres und wirtschaftlich arbeitendes Schmelzaggregat für die verschiedenen Einsatzmaterialien erwiesen. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß sich der Grafitstabschmelzofen nicht nur für

eine saubere Umschmelzarbeit für Gußeisen, Stähle und Nichteisenmetalle, sondern auch für die Durchführung von Schlackenarbeiten mit Frisch- und Feinungsvorgängen eignet. Laboratoriumsversuche haben außerdem erwiesen, daß die gleiche Ofenbauart für die Herstellung von sphärolithischem Gußeisen Anwendung finden kann. Auf die neueste Entwicklung des Netzfrequenzofens für eine wirtschaftliche Umschmelzarbeitsweise ist kurz hingewiesen worden.

Summary

On the basis of data on several hundred heats the performance of a graphite-bar furnace of a capacity of 1000 kilos has been closely investigated. This type of furnace has proved to be a safe and economical smelting unit of simple operation for various kinds of charges. The results of a number of trials have demonstrated that the graphite-bar furnace lends itself not only to the clean remelting

of cast iron, steel and nonferrous metals, but also to refining operations in conjunction with slag working. Laboratory trials have, furthermore, shown that furnaces of this design can also be used in the production of spherulitic cast iron. Reference is made to recent developments in connection with the application of the 50-cycle furnace to economical remelting operations.

Résumé

En se basant sur l'expérience de plusieurs centaines de coulées l'auteur a examiné la conduite d'un four trommel électrique à électrodes d'une capacité de 1000 kg. Les résultats obtenus montraient que ce four est un appareil de fusion d'une conduite facile offrant une grande sécurité de service et un rendement considérable pour des charges différentes. Ce four peut être utilisé non seulement pour la re-

fusion nette des fontes, des aciers et des métaux non ferreux mais aussi pour la réaction par scorie et d'affinage. Des essais au laboratoire ont montré que la même construction de four peut être employée également à l'élaboration de la fonte sphérolithique. L'auteur discute en outre le développement plus récent du four à 50 cycles pour une refusion économique.

Literaturverzeichnis

1. „Der Grafitstab-Schmelzofen“, von W. Gödeke (Sonderdruck der Fa. O. Junker, Lammersdorf, Ztschr. „Elektrowärmetechnik“ (1950), S. 62/67).
2. „Die Metallurgie im Grafitstabofen“ von W. Gödeke (Ztschr. „Gießerei“ 38 (1951), S. 169/74).
3. „Der Grafitstabofen und seine Metallurgie“ von W. Gödeke (Bericht Nr. 100/2, Sektion 1, zum III. Internat. Elektrowärme-Kongreß, Paris 1953).
4. „Stahlerzeugung im Grafitstab-Schmelzofen nach dem Umschmelzverfahren“ von W. Geller und H. Hönig („Stahl u. Eisen“ 62 (1942), S. 9/14).
5. „Junker Grafitstab-Schmelzofen mit elektrischer Widerstandsheizung“, von P. Müller (Sonderdruck Zeitschr. „Metall“, Heft 21/22, 1949).
6. „Einige grundsätzliche Betrachtungen zur Verwendung des Grafitstabes als elektrisches Widerstands-Heizelement“ von O. Junker (Beitrag zur Tagung „25 Jahre O. Junker“, 1949, Sonderdruck).
7. „Weitere Betriebsergebnisse mit rinnenlosen Netzfrequenz-Induktionstiegelöfen für Grauguß“, von F. Deutz (Gießerei 40 (1953), S. 609/14).
8. „Arbeitsweise und Betriebszahlen eines 800 kg-Niederfrequenz-Induktionstiegel-Schmelzofens“, von H. Rohn (Gießerei 41 (1954), Heft 6).
9. „Wirtschaftliches Graugußschmelzen im Elektroofen“ von K. Scherzer (Junker-Nachrichten 3076 D, 1953).

Röntgenspektralanalyse der Elemente Ti (22) bis Zn (30) mit einfachsten Mitteln

(Vorläufige Mitteilung)

Von H. Herglotz, Wien

Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule in Wien

(Röntgenspektralanalyse mit Hilfe einer Röntgenröhre mit Durchstrahlanode. Probleme der qualitativen und der quantitativen Röntgenspektralanalyse. Leichte Handhabung des Verfahrens.)

(X-ray analysis by means of an X-ray tube with thin target. Problem of the qualitative and quantitative analyses. Ease of manipulation.)

(L'analyse spectrale par rayons X à l'aide d'une tube à anticathode mince; les problèmes de l'analyse qualitative; manipulation facile.)

Die Röntgenspektralanalyse hat in technischen Betrieben zum Unterschied von der optischen kaum Eingang gefunden, obwohl die Röntgenspektren gegenüber den optischen den Vorzug größter Einfachheit und Übersichtlichkeit haben. Die Gründe sind mannigfacher Art. In erster Linie erschwert der Umstand, daß die Proben bei den meisten Verfahren im Hochvakuum der Röhre untersucht werden mußten, die Handhabung beträchtlich und schließt Substanzen mit höherem Dampfdruck völlig aus. Weiters sind, um einwandfreie Spektrallinien zu erhalten, fehlerfreie Einkristalle erforderlich, die schwer zu beschaffen sind. Schließlich sind bei der sekundären Erregung, die in vielen Fällen unumgänglich ist, die Belichtungszeiten beträchtlich und haben die Abneigung gegen die Röntgenspektroskopie bei den Analytikern noch gesteigert. Erwähnt muß auch werden, daß alle Elemente mit einer Wellenlänge der charakteristischen Strahlung, die größer als 3 Å ist, im Vakuum untersucht werden müssen, da Luft bereits sehr stark absorbiert. Ab etwa 20 Å, das ist bei Elementen von Fluor abwärts, gibt es überhaupt keine beugungsfähigen Einkristalle mehr, weitere Gründe, die Anwendung röntgenspektrographischer Verfahren in der analytischen Chemie einzuschränken.

Die Probleme der qualitativen Analyse, an die hier zunächst gedacht ist, sind allerdings in den seltensten Fällen so gelagert, daß in dem Probegut alle Elemente gesucht werden. Praktisch ist es vielmehr meist so, daß sich die Suche auf einige wenige in Frage kommende Grundstoffe beschränkt. Für diese wird dann das jeweils bequemste, rascheste und dabei verlässlichste Verfahren angewandt. Die letztgenannten Bedingungen gelten auch bei der Auswahl der Methode der quantitativen Bestimmung.

Die Röntgenspektralanalyse hat daher nur in den Fällen Aussicht, Interesse zu finden, in denen sie bezüglich der erwähnten Bedingungen anderen Verfahren überlegen ist. Von Titan abwärts dürfte dies aus den oben angeführten Gründen nur in allerseltensten Fällen, in denen andere Verfahren aus irgendwelchen Gründen ausscheiden, der Fall sein.

Es sei im folgenden über Versuche berichtet, die es gestatten, mit einfachen Mitteln eine qualitative und gleichzeitig halbquantitative Röntgenspektralanalyse der technisch wichtigen Elemente 22 bis 30 zu betreiben. Das Verfahren läßt sich leicht auf Elemente höherer Atomnummer ausdehnen und außerdem zu einem quantitativen ausbauen, doch konnten die diesbezüglichen Versuche aus Mangel an Zeit und Mitarbeitern bislang nicht durchgeführt werden.

In einer früheren Mitteilung (1) wurde eine Röhre beschrieben, die bei einfacher Handhabung Sekundärerregung außerhalb der Röhre gestattet.

Die Röhre, deren Aufbau aus der Abb. 1 hervorgeht, war für den Betrieb zusammen mit Spektrographen gedacht und die Durchstrahlanode daher schlitzförmig ausgebildet, um den Spalt eines Spektrographen möglichst gleichmäßig ausleuchten zu können. Ihre prinzipielle Tauglichkeit wurde mit einem improvisierten Bragg - de Broglie - Spektrographen überprüft. Der Verwendungszweck der Röhre war allerdings zunächst nicht analytischer, sondern anderer Art (2). Es sollte die Frage endgültig geklärt werden, ob die $K\alpha_3$ -Linie im fluoreszenzenerregten K-Spektrum von Chrom aufscheint oder nicht. Das Problem der Sekundärerregung dieses sehr schwachen Begleiters des $K\alpha$ -Dublekts hat durch lange Zeit Theoretiker wie L. de Broglie, G. Wentzel und andere beschäftigt, da so Auskünfte über den Aufbau und die Vorgänge im Inneren des Atoms zu erhalten sind. Die den Theoretikern zur Verfügung stehenden experimentellen Ergebnisse waren allerdings unvollkommen und widersprechend. Vor allem mußte bei Intensitätsvergleichen zwischen der durch Kathodenstrahlen einerseits und durch Röntgenquanten andererseits erregten $K\alpha_3$ -Linien immer vermutet werden, daß bei der üblichen Sekundärerregung in der Röhre Streuelektronen eine primäre Erregung verursachen und das Ergebnis fälschen. Um dies zu verhindern, wurde mit der in Abb. 1 gezeigten Anordnung das Chrom K-Spektrum außerhalb der Röhre, im feldfreien Raum, der außerdem frei von Elektronen ist, sekundär erregt und in einem Lochkamaspektrographen registriert. Aufnahmen,

die nach diesem Verfahren, wir wollen es kurz Reflexionsverfahren nennen, gewonnen werden, sind sehr klar und haben kaum einen kontinuierlichen Untergrund. In den Spektrographen gelangt eben nur die an der Probe erregte Fluoreszenzstrahlung, während von der aus der Anode austretenden kontinuierlichen Bremsstrahlung nur der Anteil zum Film gelangt, der an der Probe gestreut wurde.

Die Intensität der auf diese Weise erregten $K\alpha_3$ -Linie wurde mit der einer primär erregten (bei gleicher Intensität des Dubletts) durch Photometrie-

derlichen fehlerfreien Kristall zur Verfügung stand. Sollte die äußerst schwache $K\alpha_3$ -Linie, deren Existenz im Fluoreszenzspektrum überhaupt strittig war, photometrierbar registriert werden, so mußte der Belichtungswert (Milliampere \times Stunden = mAh) sehr groß gewählt werden. Er betrug 500 mAh.

Es war von vorneherein klar, daß für analytische Zwecke, wo möglichst kurze Belichtungszeit ein wesentliches Erfordernis ist, nur ein fokussierendes Verfahren in Betracht kam. Die von H. Johann (3), etwas später von T. Johansson (4), in neuerer Zeit

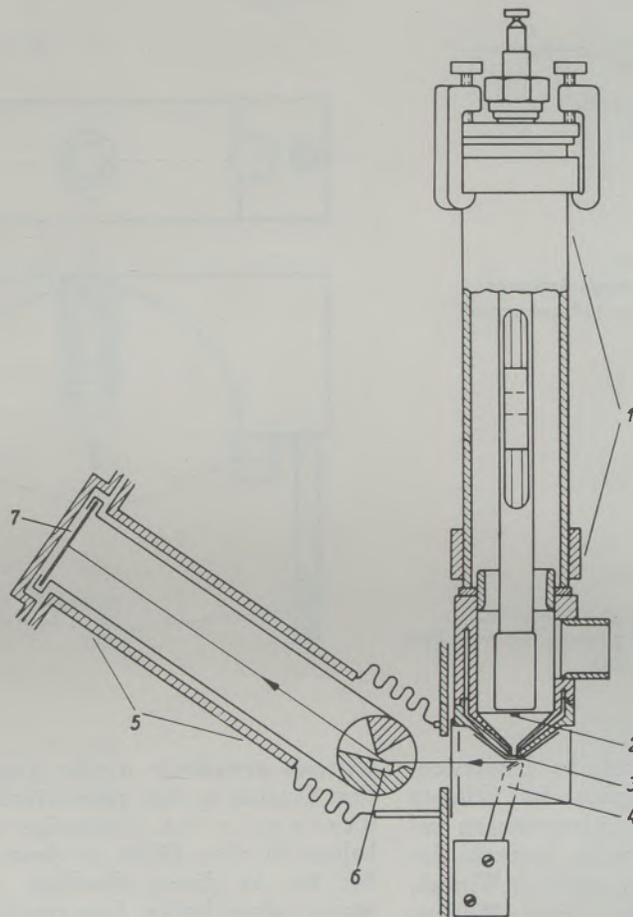


Abb. 1

Schema der Röntgenröhre mit Durchstrahlanode im Betrieb mit einem Lochkamera-Spektrographen

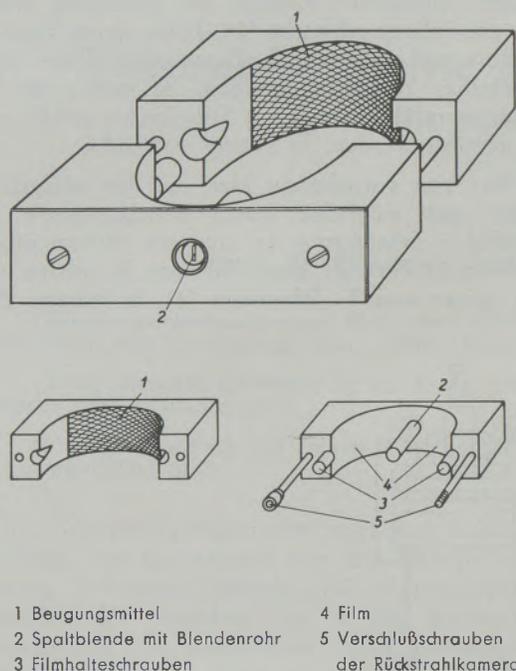
- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1 Durchstrahlanodenröhre | 5 Seemann-Spektrograph |
| 2 Kathode | Type 64 (Lochkameramethode) |
| 3 Durchstrahlanode | 6 Kristall |
| 4 Sekundärstrahler | 7 Film |

und Kornzählung verglichen und gefunden, daß die Intensität der fluoreszenzerregten Linie nur die Hälfte bis ein Drittel der primär erregten beträgt.

Das Lochkameraverfahren ist nicht fokussierend und daher nicht sehr lichtstark. Es wurde hier angewandt, weil ein nach diesem Verfahren arbeitender Spektrograph mit dem für sorgfältige Intensitätsmessungen einer so extrem schwachen Linie erforder-

auch von Y. Cauchois (5) angegebenen Methoden erfordern einen wohlausgebildeten Einkristall, der zudem sehr sorgfältig gebogen bzw. angeschliffen werden muß.

Viel einfacher und leichter zu beschaffen, auch leichter zu handhaben sind hingegen polykristalline Beugungsmittel. Beschränkt man sich auf die „letzten Linien“ mit einem Glanzwinkel θ zwischen 65

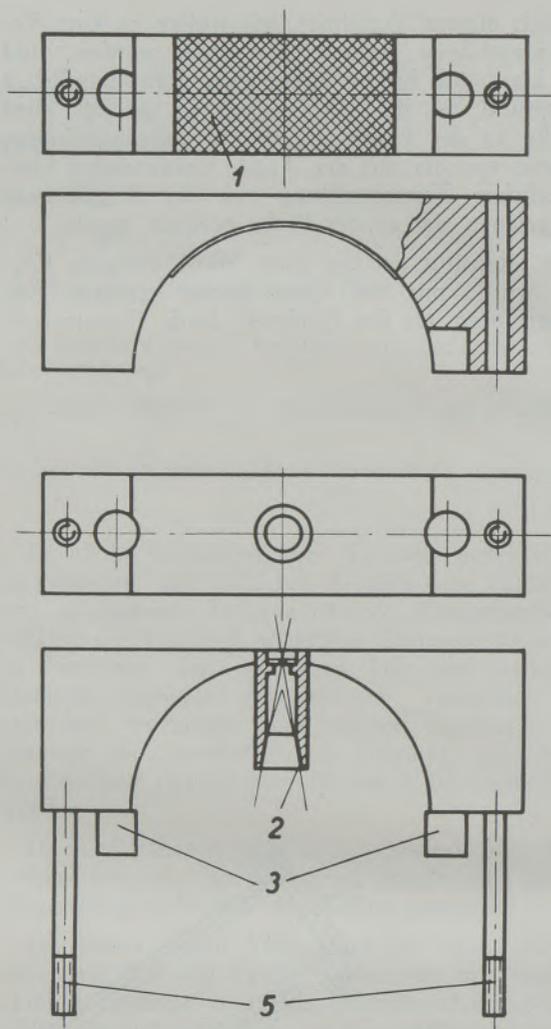


- | | |
|-------------------------------|---|
| 1 Beugungsmittel | 4 Film |
| 2 Spaltblende mit Blendenrohr | 5 Verschlusschrauben der Rückstrahlkamera |
| 3 Filmhalteschrauben | |

Abb. 2

Rückstrahlkamera für Fluoreszenzspektralanalyse.

(Das lichtdichte Gehäuse, das die Kamera während der Aufnahme umgibt, ist weggelassen)



und 90° , so erreicht man beträchtliche Dispersion, wie sie bei Einkristallspektrographen der üblichen Ausführung (6) nur durch große Abmessungen erreicht wird. Damit ist eine gewisse Auswahl der Interferenzen verbunden, da einem größeren Winkelbereich nur ein verhältnismäßig kleiner Wellenlängenbereich entspricht. Es wird durch diesen Umstand der Nachteil des polykristallinen Beugungsmittels, daß Interferenzen jeder bei dem verwendeten Beugungsmittel möglichen Indizierung aufscheinen, sofern sie einen entsprechenden Glanzwinkel liefern, gewissermaßen kompensiert.

Betrachtet man die nachstehende Tabelle, so findet man, daß Wolfram als Beugungsgitter von allen Elementen der Ordnungszahl 22 bis 30, mit Ausnahme des Titans und Chroms, eine $K\alpha$ -Interferenz im Winkelbereich $65 < \vartheta < 90^\circ$ liefert. Aluminium und β -Nickel schließen diese Lücke und geben, wie man der Tabelle entnimmt, auch mit fast allen Elementen einen brauchbaren Glanzwinkel. Da Beugungsgitter aus den drei genannten Metallen leicht in für Röntgenzwecke brauchbarer Form herzustellen sind und das Beugungsmittel bei Rückstrahlaufnahmen ohne

weiteres gewechselt werden kann, ist also von jedem Element in dem gegenständlichen Bereich mindestens eine eindeutige Interferenz zu erhalten. In allen Fällen, in denen Wolfram verwendbar ist, ist dieses allerdings den beiden übrigen wegen seines hohen Streuvermögens ($\sigma \sim N$; $\sigma =$ klassischer Streukoeffizient, $N =$ Ordnungszahl) vorzuziehen. Für die Identifizierung eines Elements empfiehlt es sich, nicht die $K\beta_1$ -Linie, sondern das $K\alpha$ -Dublett wegen seiner hohen Intensität und leichteren Erkennbarkeit heranzuziehen.

Beugt man also z. B. die von einer Probe unbekannter Zusammensetzung herrührende Röntgenstrahlung an Wolfram und betrachtet die Interferenzen in dem oben genannten Winkelbereich, so lassen sich die Elemente V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn mit Hilfe einer Schablone leicht identifizieren, wobei die Intensität der Linien noch einen Anhaltspunkt über das Mengenverhältnis liefert. In dem im Anschluß an die Arbeit gebrachten Diagramm (Abb. 9) ist außerdem für den Fall des Wolframs als Beugungsgitter der funktionelle Zusammenhang zwischen Beugungswinkel ϑ und Wellenlänge λ im Bereich $65 < \vartheta < 90^\circ$ wiedergegeben. Während

TABELLE

| Beugungsgitter: Aluminium, $a = 4,0407 \text{ \AA}$, A_1 -Typ | | | | Beugungsgitter: β -Nickel, $a = 3,5169 \text{ \AA}$, A_1 -Typ | | | | Beugungsgitter: Wolfram, $a = 3,1582 \text{ \AA}$, A_2 -Typ | | | | |
|--|---------------------|-------|---------------------|--|--|-------|---------------------|--|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | ϑ | (hkl) | ϑ | (hkl) | ϑ | (hkl) | ϑ | (hkl) | ϑ | (hkl) | ϑ | (hkl) |
| Titan-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 2,7432$ | $73^\circ 45' 36''$ | (022) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 2,7468$ | $74^\circ 01' 13''$ | (022) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 2,5090$ | — | — | — | — | — | — | — | — | $76^\circ 39' 08''$ | (112) | — | — |
| Vanadium-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 2,4983$ | — | — | — | — | — | — | — | — | $75^\circ 40' 13''$ | (112) | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 2,5021$ | — | — | — | — | — | — | — | — | $76^\circ 0' 59''$ | (112) | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 2,2797$ | $69^\circ 19' 32''$ | (113) | $77^\circ 44' 34''$ | (222) | $66^\circ 27' 06''$ | (022) | — | — | — | — | — | — |
| Chrom-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 2,2850$ | $69^\circ 40' 49''$ | (113) | $78^\circ 22' 10''$ | (222) | $66^\circ 45' 27''$ | (022) | — | — | — | — | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 2,2889$ | $69^\circ 56' 43''$ | (113) | $78^\circ 51' 12''$ | (222) | $66^\circ 59' 09''$ | (022) | — | — | — | — | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 2,0806$ | — | — | — | — | $78^\circ 49' 50''$ | (113) | — | — | $68^\circ 41' 50''$ | (022) | — | — |
| Mangan-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 2,0975$ | — | — | — | — | $81^\circ 30' 23''$ | (113) | — | — | $69^\circ 55' 31''$ | (022) | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 2,1015$ | — | — | — | — | $82^\circ 15' 19''$ | (113) | — | — | $70^\circ 13' 16''$ | (022) | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,9062$ | $70^\circ 39' 23''$ | (004) | — | — | $69^\circ 51' 28''$ | (222) | — | — | $72^\circ 37' 37''$ | (013) | — | — |
| Eisen-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 1,9321$ | $73^\circ 0' 0''$ | (004) | — | — | $65^\circ 38' 49''$ | (113) | $72^\circ 05' 18''$ | (222) | $75^\circ 18' 12''$ | (013) | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 1,9360$ | $73^\circ 23' 08''$ | (004) | — | — | $65^\circ 54' 21''$ | (113) | $72^\circ 27' 10''$ | (222) | $75^\circ 45' 16''$ | (013) | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,7530$ | $70^\circ 59' 57''$ | (133) | $75^\circ 56' 53''$ | (024) | $85^\circ 29' 0''$ | (004) | — | — | $74^\circ 01' 37''$ | (222) | — | — |
| Kobalt-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 1,7853$ | $74^\circ 21' 17''$ | (133) | $81^\circ 06' 08''$ | (024) | — | — | — | — | $78^\circ 16' 13''$ | (222) | — | — |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 1,7892$ | $74^\circ 48' 12''$ | (133) | $81^\circ 55' 55''$ | (024) | — | — | — | — | $78^\circ 52' 57''$ | (222) | — | — |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,6174$ | $78^\circ 40' 24''$ | (224) | — | — | $66^\circ 54' 06''$ | (004) | — | — | $73^\circ 21' 55''$ | (123) | — | — |
| Nickel-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 1,6545$ | $66^\circ 17' 16''$ | (024) | — | — | $70^\circ 12' 03''$ | (004) | — | — | $65^\circ 08' 43''$ | (222) | $78^\circ 32' 40''$ | (123) |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 1,6583$ | $66^\circ 35' 33''$ | (024) | — | — | $70^\circ 34' 25''$ | (004) | — | — | $65^\circ 26' 02''$ | (222) | $79^\circ 13' 13''$ | (123) |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,4970$ | $65^\circ 10' 01''$ | (224) | $74^\circ 16' 41''$ | $\begin{pmatrix} 333 \\ 115 \end{pmatrix}$ | $68^\circ 05' 13''$ | (133) | $72^\circ 08' 54''$ | (024) | $71^\circ 27' 08''$ | (004) | — | — |
| Kupfer-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 1,5374$ | $68^\circ 44' 43''$ | (224) | $81^\circ 18' 26''$ | $\begin{pmatrix} 333 \\ 115 \end{pmatrix}$ | $72^\circ 18' 52''$ | (133) | $77^\circ 49' 11''$ | (024) | $65^\circ 36' 14''$ | (123) | $76^\circ 48' 11''$ | (004) |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 1,5412$ | $69^\circ 06' 52''$ | (224) | $82^\circ 17' 37''$ | $\begin{pmatrix} 333 \\ 115 \end{pmatrix}$ | $72^\circ 46' 0''$ | (133) | $78^\circ 29' 52''$ | (024) | $65^\circ 55' 11''$ | (123) | $77^\circ 25' 30''$ | (004) |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,3893$ | $76^\circ 32' 22''$ | (044) | — | — | $75^\circ 23' 34''$ | (224) | — | — | $68^\circ 56' 30''$ | (033) | $79^\circ 38' 21''$ | (024) |
| Zink-K-Strahlung* | | | | | | | | | | | | |
| $\lambda K_{\gamma_1} = 1,4322$ | $67^\circ 03' 21''$ | (115) | — | — | entfällt wegen Fluoreszenzerregung der Ni-K-Strahlung durch Zn $K\alpha_1 \alpha_2$ | | | | $65^\circ 25' 23''$ | (004) | $74^\circ 09' 17''$ | (033) |
| $\lambda K_{\gamma_2} = 1,4360$ | $67^\circ 25' 10''$ | (115) | — | — | | | | | $65^\circ 05' 31''$ | (004) | $74^\circ 42' 09''$ | (033) |
| $\lambda K_{\beta_1} = 1,2925$ | $71^\circ 07' 58''$ | (135) | $73^\circ 40' 37''$ | $\begin{pmatrix} 244 \\ 006 \end{pmatrix}$ | | | | | $66^\circ 14' 0''$ | (024) | $73^\circ 42' 43''$ | (233) |

* Wellenlängen aus: M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer Berlin 1931, S. 184.

beim Einkristall nur Interferenzen mit beträchtlicher Intensität aufscheinen, die von der zur Oberfläche des Kristalls parallelen Ebenenschar herrühren und die sogenannten „Nebenspektren“ von anderen Ebenen nur schwach sind bzw. überhaupt nicht registriert werden, ist hier der Zusammenhang zwischen Glanzwinkel und Wellenlänge nicht so ein-

Die Konstruktion und Wirkungsweise geht aus Abb. 2 hervor. Die Kamera ist nicht drehbar. Gegenstand der Untersuchung ist hier die Strahlung, nicht das Gitter, es steht daher die Auswahl des Beugungsgitters frei. Man kann es daher von vorneherein so feinkörnig wählen, daß — besonders bei Verwendung einer verhältnismäßig großen Blende — die Linien ho-

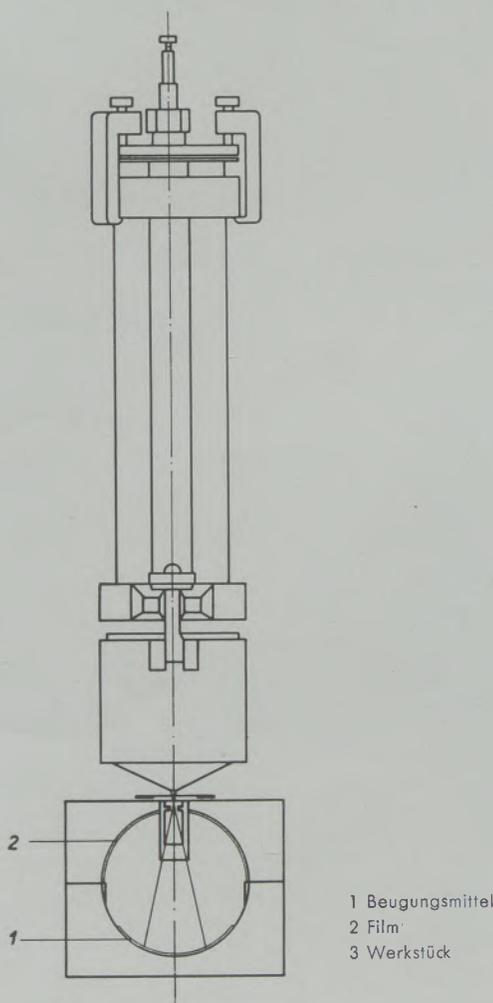


Abb. 3

Durchstrahlröhre mit Rückstrahlkamera (ohne Gehäuse) für die Aufnahme mit durchstrahltem Analysengut

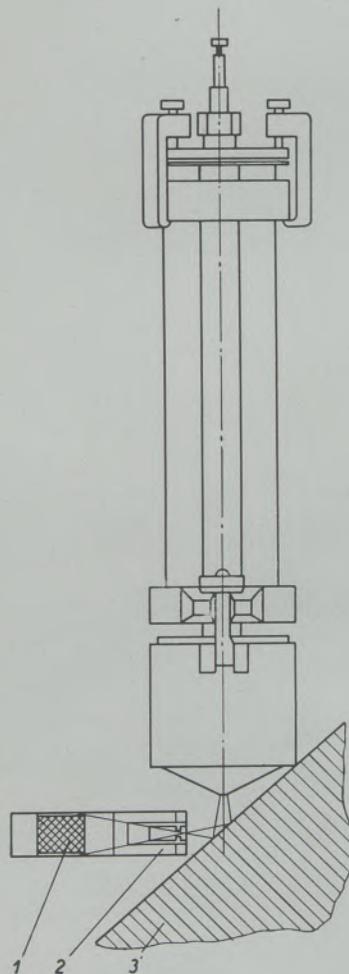


Abb. 4

Wie Abb. 2, jedoch zerstörungsfreies Reflexionsverfahren

deutig. Allerdings dürfte die Zuordnung, wenn man Wellenlängen, die auf Grund der Anregungsbedingungen nicht angeregt werden, ausscheidet, mit Hilfe eines solchen Diagrammes nicht schwer sein.

Als Beugungskamera wurde eine entsprechende Modifikation der Reglerschen Ringfilmkamera (7) gewählt. Diese ist fokussierend, also lichtstark, hat aber gegenüber dem älteren, ebenfalls fokussierenden Seemann-Bohlin-Verfahren (8, 9) den Vorteil, Glanzwinkel bis fast 90° registrieren zu können und symmetrische Diagramme zu liefern.

mogen geschwärzt, nicht in Punkte aufgelöst sind und sich daher ein Drehmechanismus erübrigt. Die Blende möglichst groß zu wählen, so groß, als es die geometrischen Verhältnisse erlauben, empfiehlt sich schon aus Gründen der Lichtstärke. Die in den Abb. 5 und 6 gezeigten Aufnahmen wurden fast ausnahmslos mit einer Spaltblende $0,5 \times 3$ mm angefertigt; es wurde so die von der schlitzförmigen Durchstrahlröhre ausgehende Strahlung besser ausgenutzt. Es ist allerdings beabsichtigt, eine speziell für den Gebrauch mit der Ringfilmkamera geeignete Röhre mit

kreislochförmiger Durchstrahlanode zu bauen, die wohl wesentliche Vorteile brächte.

Als Beugungsmittel diene Wolframpulver, das bei ca. 800°C aus WO_3 im Wasserstoffstrom reduziert wurde, ferner ebenso aus Oxyd bei 500°C reduziertes Nickel und drittens Reinstaluminium-Feilicht. Das Wechseln des Beugungsgitters in der

dampf- oder bestäubt. Sucht oder bestimmt man im Laufe einer Spektralanalyse ein bestimmtes Element, etwa Eisen, so wird man zweckmäßigerweise die Innenseite der Durchstrahlanode mit dem um zwei Ordnungszahlen höheren Element, das optimal erregt, im Falle des Eisens also mit einer Nickelschicht, bedampfen. Die Kathodenstrahlen werden in

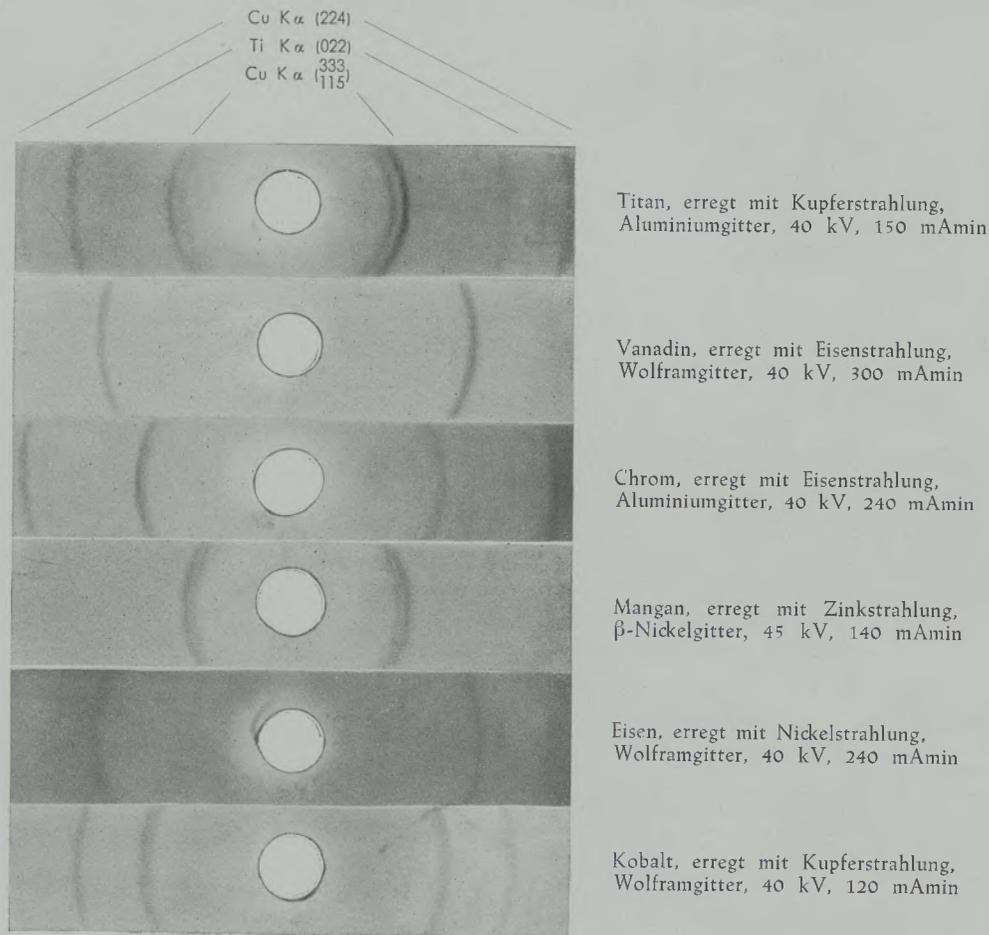


Abb. 5

Fluoreszenzspektrogramme mit durchstrahltem Präparat
(Siehe Abb. 3)

Kamera ist so einfach, daß man, wenn es sich als notwendig erweist, rasch eine Aufnahme mit einem anderen Gitter anfertigen kann. Die Abb. 3 und 4 sollen die Wirkungsweise des Verfahrens erläutern. Stehen flüssige Proben mit entsprechend niedriger Absorption zur Verfügung, so ist das Verfahren des durchstrahlten Präparates zu empfehlen (Abb. 3). Die im Inneren der Röhre von einer normalen Wolfram-Glühkathode ausgehenden Kathodenstrahlen treffen auf das als Schlitz ausgebildete Fenster, das mit einer Aluminiumfolie von 25 bis $40\ \mu$ Dicke überzogen ist und als Durchstrahlanode funktioniert. Die Innenseite der Folie ist mit einer einige Zehntel μ dicken Schicht eines Metalls be-

der Nickelschicht vollkommen absorbiert, erregen die charakteristische Nickel-K-Strahlung, welche durch die Aluminiumfolie nur mäßig geschwächt wird und im Sekundärstrahler, einem Filtrierpapier, das die zu untersuchende Lösung enthält, oder auf dem das Probegut in Pulverform dünn aufgetragen ist, die charakteristische Eisenstrahlung optimal anregt (10, 1). Erregende und erregte Strahlung werden in der Kamera registriert; um die primäre Strahlung auszusondern, muß also eine Blindaufnahme ohne Präparat angefertigt werden. Es sei in diesem Zusammenhang besonders auf das erste Diagramm der Abb. 5 hingewiesen, das von aufgestäubtem TiO_2 mit Kupferstrahlung hergestellt wurde, wobei in die-

sem Falle aus nicht näher zu erörternden Gründen auf optimale Anregung durch das zweitnächste Element verzichtet worden war. Infolge ungleicher Schichtdicke ist das Diagramm asymmetrisch, indem auf der einen Seite die erregende Kupferstrahlung intensiver, auf der anderen hingegen die erregte Titanstrahlung kräftiger ist. Bei den übrigen Aufnahmen der Abb. 5 wurde — auf Kosten der Belichtungszeit — die Schichtdicke so gewählt, daß die erregende Strahlung fast zur Gänze absorbiert wurde und in den Spektrogrammen nicht aufscheint.

nium aufzudampfen, da Wolfram mit seiner hohen Ordnungszahl im periodischen System der Elemente eine bedeutend höhere Bremsstrahlintensität liefert als Aluminium. Das Aufdampfen des Wolframs erfolgte in der Röhre selbst durch kurzzeitiges Überhitzen der Wolframglühkathode.

Der Röhrenstrom betrug bei den Aufnahmen 3 bis 20 mA, bei 30 bis 45 kV. Diese von Aufnahme zu Aufnahme verschiedenen Betriebsdaten sind mit der jeweiligen Form des Kathodenstrahlbündels begründet. Die als Durchstrahlanode funktionierende Alu-

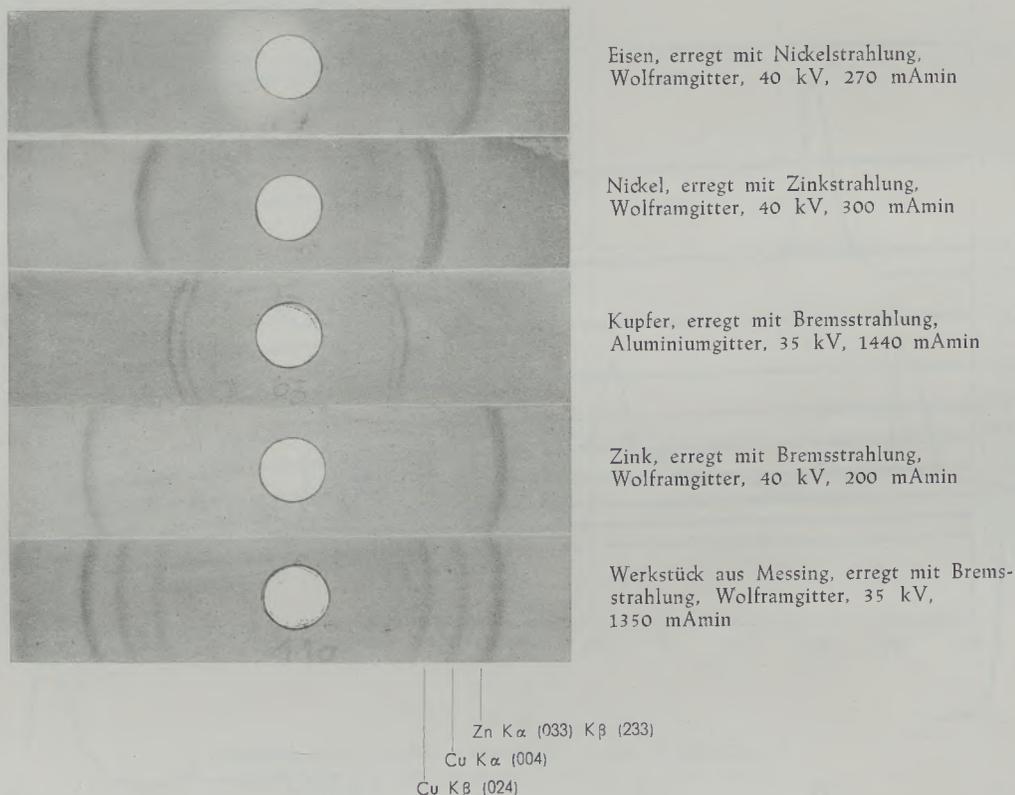


Abb. 6

Fluoreszenzspektrogramme nach dem „Reflexionsverfahren“
(Siehe Abb. 4)

Es existiert eine optimale Schichtdicke, bei der die Differenz $J_{\text{prim}} - J_{\text{sek}}$ nach Durchgang durch eine absorbierende Schicht mit den Absorptionskoeffizienten μ_1, μ_2 für die beiden Strahlungsarten ein Extremum wird. Die diesbezügliche Überlegung gilt naturgemäß nur für einen homogenen Stoff, in dem μ_1 und μ_2 bekannt sind, ist also für Zwecke der Analyse unbrauchbar.

Soll nicht ein bestimmtes Element, sondern sollen mehrere gesucht werden, so kann man selbstverständlich nicht mit der optimal erregenden Primärstrahlung (im angeführten Beispiel Nickel), sondern muß mit einer Strahlung, die alle gesuchten Elemente erregt, etwa Bremsstrahlung, arbeiten. Dabei empfiehlt es sich, eine Wolframschicht auf das Alumi-

miniumfolie verträgt nur bei gleichmäßiger Belegung mit Elektronen einen größeren Röhrenstrom. Bei der jetzigen Form der Röhre wird nur ein Teil der austretenden Strahlung in der Kamera ausgenutzt. Beide Nachteile ließen sich ebenfalls bei einer Neukonstruktion der Röhre durch Verwendung einer kleineren, kreisförmigen Durchstrahlanode an Stelle der großflächigen, schlitzförmigen, leicht beheben.

Abb. 5 gibt einige so gewonnene Fluoreszenzdiagramme wieder. Man sieht, daß man mit Belichtungszeiten bis hinab zu einigen Minuten auskommt. Trotzdem dürfte dieses Verfahren, bei dem das Präparat als Lösung in Filtrierpapier aufgesaugt bzw. als dünne Folie von der erregenden Strahlung durchstrahlt wird, von geringer Bedeutung sein, da für

Lösungen im allgemeinen einfachere analytische Verfahren zur Verfügung stehen, es sei denn, man will sich einen komplizierten Trennungsgang ersparen.

In Abb. 4 ist das Verfahren für Rückstrahlerregung wiedergegeben. Es gilt im allgemeinen das oben Gesagte, nur trifft die Primärstrahlung das Präparat,

das in diesem Fall ein ausgedehntes Werkstück sein kann, und erregt die charakteristische Strahlung der darin enthaltenen Elemente. Diese wird in der senkrecht dazu stehenden Kamera registriert, so daß die Diagramme frei von der primären Strahlung sind. Rauigkeit der Probenoberfläche verlängert natürlich

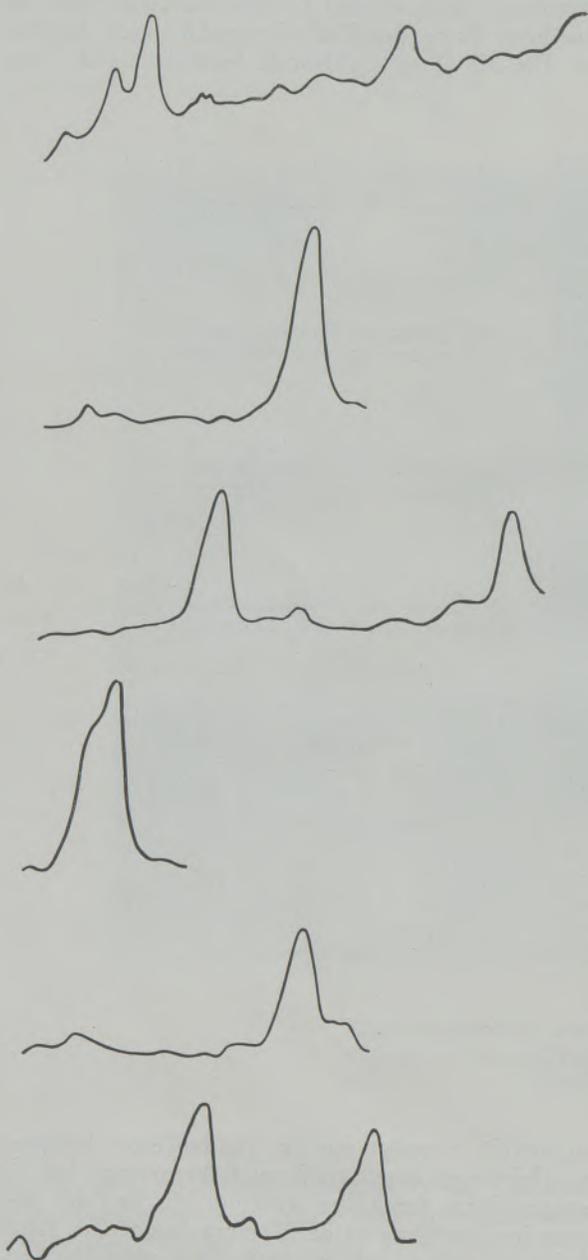


Abb. 7

Mikrophotometerkurven der in Abb. 5 wiedergegebenen Röntgendiagramme

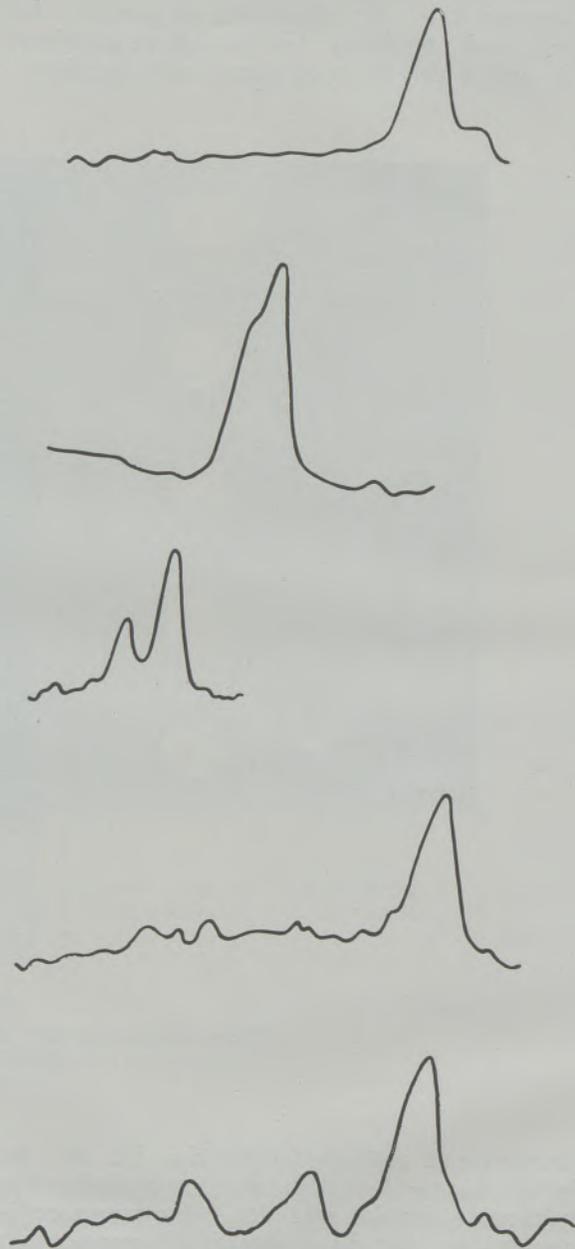
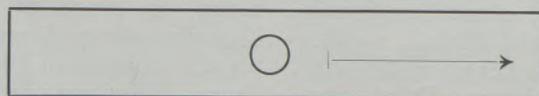


Abb. 8

Mikrophotometerkurven der in Abb. 6 wiedergegebenen Röntgendiagramme



Richtung der Vermessung mit dem Mikrophotometer

die Belichtungszeit. Abb. 6 gibt so gewonnene Diagramme wieder.

Die Mikrophotometerkurven der Aufnahmen sind in den Abb. 7 und 8 wiedergegeben und sollen ein anschauliches Bild von der Möglichkeit, auch quantitative Bestimmungen mit dem Verfahren durchzuführen, vermitteln. Die Kurven wurden mit einem am Institut entwickelten (11), selbstregistrierenden

wurde, zu einem quantitativen ausbauen. Es gilt dann all das, worauf v. Hevesy, Böhm und Faessler (10) in ihrer umfassenden Arbeit hingewiesen haben. Allerdings lohnt sich der mit einer quantitativen röntgenspektralanalytischen Bestimmung verbundene Aufwand nur, wenn kein anderes Verfahren existiert. Für die Analyse von seltenen Erden trifft dies wohl zu und diese wäre unter Verwendung der Brems-

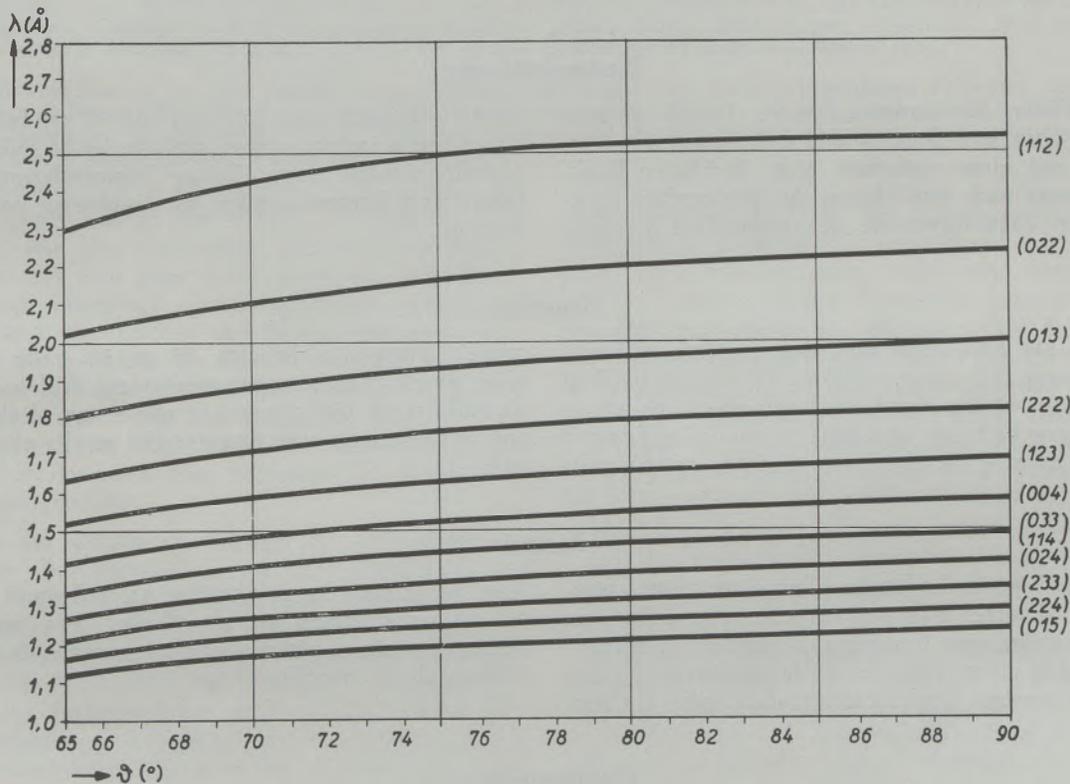


Abb. 9

Zusammenhang zwischen Glanzwinkel θ und Wellenlänge λ
für Wolfram als Beugungsmittel (A_2 -Typ, $a = 3,1582 \text{ \AA}$)

Mikrophotometer mit Verstärkereinrichtung gewonnen und nachträglich verkleinert.

Es sei noch erwähnt, daß eine Röhre mit Durchstrahlanode als abgeschmolzene technische Röhre von der Firma Philips erzeugt wird (12). Diese wäre für Untersuchungen der hier geschilderten Art wohl gut zu verwenden, wenn man sich mit der Anregung durch Bremsstrahlung begnügt. Von Philips wird auch ein Verfahren der Röntgenspektralanalyse mit sehr kurzen Belichtungszeiten angegeben (13), welches sicherlich viel eleganter als das vorliegende ist, doch sind das dazu benötigte Zählrohrgerät sowie der Spektrograph nicht ebenso billig und einfach wie die hier verwendeten Apparate. Dasselbe gilt für ein von P. H. Koh und Betty Caugherty (14) beschriebenes Verfahren der Fluoreszenzerregung außerhalb der Röhre.

Selbstverständlich kann man das Verfahren, das hier als qualitatives Analyseverfahren mitgeteilt

strahlung für die Fluoreszenzerregung mit der hier beschriebenen Apparatur auch grundsätzlich möglich.

Daß gerade in jüngerer Zeit wieder ein gewisses Interesse an der Röntgenspektralanalyse erwacht ist, zeigen einige Arbeiten (15, 16, 17), die sich sowohl mit qualitativer wie quantitativer Bestimmung durch Erregung außerhalb der Röhre befassen. Auf der „Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry“ im März 1952 wurde von einigen praktischen Anwendungen in der Industrie mit zufriedenstellenden Ergebnissen, gerade im Gebiet der Elemente Ti 22 bis Zn 30 berichtet (16, 17). Alle zitierten Untersuchungen erfordern aber einen bedeutend höheren experimentellen Aufwand als das Verfahren mit der modifizierten Ringfilmkamera von F. Regler unter Verwendung eines polykristallinen Beugungsmittels.

Bei den mitgeteilten Ergebnissen handelt es sich um vorläufige Resultate. Es ist beabsichtigt, durch geringfügige Veränderungen an der Anlage einerseits

die Handhabung zu erleichtern und die Belichtungszeiten noch beträchtlich herabzusetzen. Andererseits soll durch Verwendung des Bremsspektrums der Anwendungsbereich erweitert werden. Wählt man die in Abb. 4 skizzierte Anordnung, so kann man eine qualitative und gleichzeitig halbquantitative, unter Umständen auch quantitative Röntgenspektroanalyse am Werkstück selbst betreiben. Es scheint dieses Prinzip den Weg zu einer „zerstörungsfreien Röntgenspektroanalyse“ zu weisen, die vor den bisher

gebräuchlichen Verfahren der Röntgenspektroskopie den Vorzug besonderer Einfachheit und leichter Handhabung hat.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Institutsvorstand und Lehrer, Herrn Prof. Regler, an dieser Stelle für seine in jeder Weise gewährte Unterstützung zu danken.

Herrn cand. ing. Hans Nagl möchte ich für seine wertvolle Mitarbeit danken.

Zusammenfassung

Die früher für andere Zwecke (1, 2) gebaute Röntgenröhre mit Durchstrahlanode wird in Verbindung mit einer einfachen, nicht drehbaren Rückstrahlkamera nach dem Muster der Reglerschen Ringfilmkamera dazu verwendet, Spektralanalyse der tech-

nisch wichtigen Elemente 22 bis 30 zu betreiben. Die Kamera ist so einfach, daß sie leicht selbst hergestellt werden kann. Einige Formänderungen an Röhre und Kamera werden die Ergebnisse noch verbessern.

Summary

The X-ray tube with thin target, which was originally made for other purposes (1) (2), is used in conjunction with a simple not turnable back-reflection camera built on the same principle as Regler's ring film camera for the X-ray analysis of the tech-

nically important elements 22 to 30. The camera is so simple that no great mechanical skill is needed to build it. A few changes in the shape of the tube and in the camera will improve the results obtainable with it.

Résumé

La tube à anticathode mince, mise au point autrefois pour d'autres buts (1) (2) ensemble avec une simple chambre non tournante à „rayons en retour“ basant sur le même principe que la chambre à pellicule circulaire système Regler est utilisée à faire des ana-

lyses par rayons X. La chambre est tellement simple que sa construction est très facile. Des meilleurs résultats seraient obtenus par un remaniement de la tube et de la chambre.

Literaturverzeichnis

- Herglotz, H., Öst. Ing. Arch. 6 (1951) 135, daselbst weitere Literatur.
- Herglotz, H., Sitzungsber. d. Öst. Akad. d. Wiss., [IIa] 162, (1953) 235.
- Z. Phys. 69 (1931) 185.
- Z. Phys. 82 (1933) 507.
- Cauchois, Y., T. J. Tiedema u. W. G. Burgers, Acta Cryst. 3 (1950) 372.
- Siegbahn, M., Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer Berlin 1931.
- Regler, F., Z. techn. Phys. 24 (1943) 291.
- Seemann, H., Ann. d. Phys. [4] 59 (1919) 455.
- Bohlin, H., Ann. d. Phys. [4] 61 (1920) 421.
- Hevesy, G. v., J. Böhm, A. Faessler, Z. Phys. 63 (1930) 74.
- Hinteregger, H., Act. Phys. Austr. 5 (1952) 496.
- Botden, P. J. M., B. Combee u. J. Houtmann, Philips techn. Rundschau 14 (1952) 95.
- Behr, F., Steel 130 (1952) 12, S. 70. referiert in: Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung 5 (1953) Heft 9/10, S. 104.
- Appl. J., Phys. 23 (1952) 427.
- Birks, L. S., Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 891, daselbst weitere Literatur.
- Howard, F. Carl, und William J. Campbell, Anal. Chem. (USA) 24 (1952) 605.
- Brissey, R. H., Anal. Chem. (USA) 24 (1952) 605.

Die Hängedecke System Maerz

Von F. Bartu, Zürich

(Beanspruchung und Widerstandsfähigkeit des Bogengewölbes; allgemeine Vorteile der Hängedecken. Beschreibung der neuen Hängedecke System Maerz; die Steinformen, die Aufhängung, die Erzielung der Gasdichtheit, die Isolierung, die Zustellung und die Vornahme von Reparaturen.)

(Stresses and strains occurring in the arch roof. Its ability to withstand them. The advantages of the suspended roof in general. Description of the new suspended roof of Maerz design. Brick shapes, suspension. How impermeability to gases is obtained. Insulation. Installation of and repairs to the suspended Maerz roof.)

(Sollicitation de la voûte cintrée et sa résistance mécanique; les avantages généraux de voûtes suspendues; description de la nouvelle voûte suspendue système Maerz; format des briques; la suspension; obtention de l'étanchéité au gaz; avantages de la nouvelle voûte Maerz au point de vue de la technique des fluides; réparations des voûtes système Maerz sont effectuées facilement.)

Die älteste Bauart von Decken für Industrieöfen ist das aus der Bautechnik übernommene Bogengewölbe, bei dem jeder Stein einer statischen Beanspruchung unterliegt. Feuerungsdecken unterliegen jedoch auch thermischen und häufig chemischen Einflüssen, durch welche die für die statische Beanspruchung wesentlichen Eigenschaften der Baustoffe nach der ungünstigen Seite hin beeinflusst werden. Das Zusammenwirken von statischer, thermischer und chemischer Beanspruchung verringert die Haltbarkeit der Bogengewölbe.

Eines der wichtigsten Glieder für die Standfestigkeit der Bogengewölbe sind die Widerlager; sie müssen möglichst geschützt im Seitenmauerwerk untergebracht und die Widerlagersteine meist in metallischen Profilen gefaßt werden, die manchmal sogar eine Wasserkühlung benötigen. Der Kämpferdruck des Bogengewölbes muß von der Ofenarmierung aufgenommen werden, die besonders bei großen Spannweiten sehr kräftig gebaut werden muß. Die Widerlagerkonstruktion und die Verstärkung der Ofenarmierung erfordern immer zusätzliche Kosten.

Die für die Bogengewölbe unangenehmste Zerstörungserscheinung ist der ungleichmäßige Verschleiß an der Feuerseite, da die Stabilität eines Bogens, wie bei einer Kette, durch das schwächste Glied bestimmt wird. Sobald an einer Stelle des Bogens die für die Aufnahme des Gewölbedruckes notwendige Steinstärke unterschritten wird, verliert der Gewölbegurt seinen Halt. Das Rippengewölbe bringt in gewissen Fällen eine Verbesserung, die aber durch einen Mehraufwand an Steinmaterial erkauft wird.

Oft wird als Nachteil der Gewölbe die bogenförmige obere Begrenzung des Feuerungsraumes angesehen, die in vielen Fällen eine feuerungs- und strömungstechnisch richtige Gestaltung des Ofenprofils ausschließt. Beispielsweise werden in Feuerungsanlagen die Rauchgase, die unter dem Gewölbe strömen, infolge des Auftriebes unter dem Scheitel zusammengedrängt, was eine ungleiche thermische Beanspruchung der Decke und eine ungleichmäßige Verteilung der Rauchgase im Strömungsquerschnitt zur Folge hat. Auch die ungleichmäßige Rückstrahlung des Bogengewölbes auf das zu erwärmende Gut oder auf die Heizfläche kann schädlich sein.

Als weiterer Nachteil der Bogengewölbe ist die Methode der Zustellung zu bezeichnen: Das erforderliche Lehrgerüst verursacht nicht nur Mehrkosten, sondern auch wertvollen Zeitverlust beim Aufstellen und Abtragen. Besonders schwierig wird die Zustellung bei Verschneidungen von Gewölben, weil mühsame und zeitraubende Behauarbeiten erforderlich werden und der Verschleiß durch eine zusätzliche statische Beanspruchung oder durch im Feuer freistehende Kanten besonders stark werden kann. Auch das Steigen eines Bogengewölbes bei der Erwärmung ist für die Stabilität schädlich und führt nicht selten zu offenen Fugen in der Decke, durch welche Gase ausströmen oder kalte Luft eindringen können.

Man hat aus den angeführten Gründen schon frühzeitig Hängedecken vorgeschlagen. Das Wesen einer Hängedecke besteht darin, daß die einzelnen Deckensteine sich nicht wie bei Bogengewölben selbst tragen, sondern getragen werden, wodurch die statische Beanspruchung der Deckenbaustoffe weggenommen oder zumindest sehr reduziert wird. Deckensteine, die nicht selbst tragen müssen, können ausschließlich ihrem eigentlichen Zweck dienen, den Ofenraum nach oben abzuschließen und das feuerungs- und strömungstechnisch günstigste Ofenprofil zu schaffen. Wegen der großen technischen Vorteile der Hängedecke im Vergleich zum Bogengewölbe wurden schon unzählige Konstruktionen (1) entworfen und viele Patente (1) genommen.

Die Forderungen, die heute an Hängedecken gestellt werden, sind folgende: Sie sollen die Ausbildung jedes gewünschten Ofenprofils zulassen, gasdicht und isolierbar sein, an Stellen örtlichen Verschleißes leicht repariert werden können und — was sehr wesentlich ist — sie sollen billig sein. Es gibt mehrere Konstruktionen, welche diese technischen Voraussetzungen weitgehend erfüllen, die meisten erfordern jedoch hohe Kosten. Entweder sind die Hängesteine groß und schwer, oder die Steinformen sehr kompliziert und die geforderten Toleranzen in den Abmessungen besonders klein, oder die zulässige Verschleißhöhe der Steine ist gering usw.; in

1. K. Harraeus: „Feuerungsdecken“, Berlin 1933.

anderen Fällen wiederum müssen die Hängeelemente wegen der Temperatureinwirkungen aus keramischem Material oder aus hitzebeständigem Stahl oder Guß hergestellt werden. Es gibt also viele gut durchdachte Hängedecken, die jedoch teuer sind, so daß die Wirtschaftlichkeit ihrer Anwendung wieder in Frage gestellt ist und die Hängedecken immer noch auf gewisse Gebiete beschränkt blieben, statt ganz allgemein im Ofenbau Eingang gefunden zu haben. Im folgenden wird eine neue Hängedecke beschrieben, die nicht nur den technischen Anforderungen genügt, sondern auch billig hergestellt werden kann und die in der Lage sein sollte, weitere Anwendungsgebiete für aufgehängte Deckenkonstruktionen zu erschließen.

Abb. 1 zeigt die Hängedecke System Maerz in perspektivischer Darstellung. Sie besteht aus durchlaufenden Scharen von Rippensteinen in konstantem

zu entnehmen. Die Bügel werden aus Bandeisen gebogen und sind billig herzustellen. Bei der gewählten Form können sie ohne eine schädliche elastische Deformation Lasten bis über 500 kg/Bügel übernehmen. Sie fassen die Rippensteine an entsprechend geformten Kopfenden an der kalten Außenseite der Decke und in einer solchen Entfernung von der Oberfläche der Furchensteine, daß jede schädliche Hitzeinwirkung auf die Metallbügel ausgeschaltet bleibt.

Mit der Verminderung oder dem Entfall der starken Pressung zwischen den einzelnen Steinen verliert eine Hängedecke gegenüber einem selbsttragenden Gewölbe an Gasdichtheit, weshalb Hängedecken gegen Gasdurchlässigkeit besonders gesichert werden müssen. Im vorliegenden Fall wird die Gasdichtheit durch folgende Maßnahmen erreicht: Die

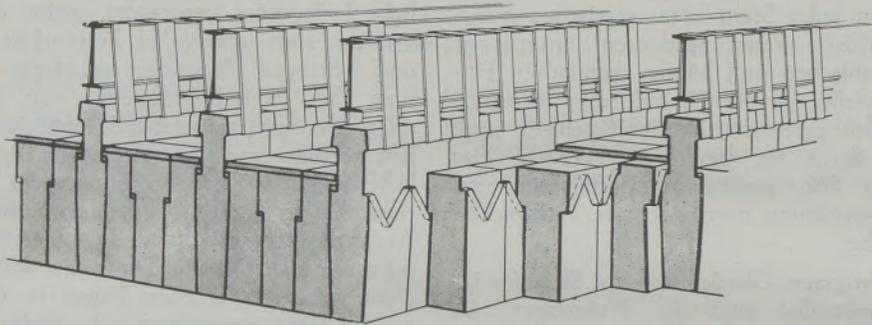


Abb. 1

Abstand und dazwischenliegenden, niedrigeren Furchensteinen bei einem Verhältnis der Rippensteine zu den Furchensteinen von 1 : 3. Die Rippensteine werden mit Hilfe von Stahlbügeln an den oberhalb befindlichen I-Tragprofilen aufgehängt, die Furchensteine hingegen nur mittelbar von der Armierung, die auf dem Seitenmauerwerk des Ofens oder dessen Stahlgerüst aufliegt, getragen. Zu diesem Zweck hat jeder Furchenstein am kalten Ende einen Vorsprung, der in entsprechende Vertiefungen der Nachbarsteine eingreift, so daß schließlich das gesamte Gewicht der Furchensteine von den Rippensteinen übernommen wird. Da die Gewichtsübertragung am kalten Ende der Steine erfolgt, entstehen keine zusätzlichen Belastungen an der Feuerseite. Diese Anordnung hat den großen Vorteil, die Anzahl der metallischen Tragbügel auf ein Viertel der Steinanzahl zu verringern und gibt die Möglichkeit, die I-Träger in größere Entfernungen zu legen bzw. mit weniger Profilen und daher mit einer leichteren Eisenkonstruktion auszukommen. Der Stahlbedarf der Tragkonstruktion ist sehr gering und beträgt etwa 90 kg Walzmaterial je m^2 Gewölbefläche.

Die Anordnung ermöglicht auch eine Abdeckung der Furchensteine mit Isolierstoffen zur Verminderung der Wärmeverluste der Decke, bei Vermeidung teurer keramischer Hängemittel. Die Ausbildung der Hängebügel ist aus der Darstellung genau

Fugen parallel zu den Steinscharen werden durch die Vorsprünge bzw. Ausnehmungen der Steine, die der Gewichtsübertragung dienen, abgedichtet. In den zu den Steinscharen normal liegenden Fugen wird die Gasdichtheit, so wie beim Bogengewölbe, durch einen — allerdings begrenzten — Druck zwischen zwei benachbarten Steinen erzielt, denn die Vorsprünge und Vertiefungen in den Furchen- und Rippensteinen sind nicht als prismatische Leisten und Nuten ausgebildet, sondern sattelförmig, wie aus der Zeichnung hervorgeht. Tragende und getragene Steine sind versetzt angeordnet, derart, daß jeder Vorsprung eines Steines in je zwei Hälften der Vertiefungen der Nachbarsteine eingreift. Das Gewicht des getragenen Steines ergibt zufolge der sattelförmigen Verkettung, Druckkomponenten in den quer zu den Scharen verlaufenden Fugen, so daß der Mörtel in diesen Fugen nicht ausfließen und dicht sintern kann. Da die sattelförmigen Ausnehmungen und Vertiefungen in den äußeren Teilen der Steine liegen, bleibt ihre abdichtende Wirkung bis zum Ende der Ofenreise erhalten. Zur Sicherung einer vollkommenen Gasdichtheit können die Außenflächen der Furchensteine zusätzlich mit einem gasdichten Anstrich versehen werden.

Bei mittelbar aufgehängten Steinen kann beim Abplatzen eines Steines, z. B. auf Grund eines unsichtbaren Herstellungsfehlers, die Gefahr bestehen,

daß mehrere Steine ihren Halt verlieren und in den Ofenraum fallen. Diese Möglichkeit ist bei der beschriebenen Hängedecke ausgeschaltet, weil jeder mittelbar aufgehängte Stein von 2 bis 4 benachbarten Steinen getragen wird, die ihrerseits wiederum auf mehreren Nachbarsteinen aufliegen. Um auch Schäden durch Abreißen des Kopfes eines Rippensteines zu vermeiden, werden der Rippenstein konisch nach unten und die anliegenden Furchensteine mit schrägen Flächen ausgeführt. Sein Gewicht und seine Belastung würden beim Abreißen des Tragkopfes über die versetzt angeordneten Furchensteine auf die beiden benachbarten Rippensteine übertragen.

Viele Hängekonstruktionen, die eine gasdichte

Überdeckung des Ofenraumes ermöglichen, sind von außen nicht oder nur sehr umständlich zu reparieren. Die Hängedecke Maerz läßt eine Reparatur von außen ohne Schwierigkeiten zu: Der in der Mitte liegende Furchenstein kann nach oben herausgenommen werden, dann die beiden seitlichen und schließlich auch die Rippensteine, und in umgekehrter Reihenfolge können neue Steine eingesetzt werden.

Aus der Gegenüberstellung der Hängedecke System Maerz mit den bekannten Decken- bzw. Gewölbe-konstruktionen ist zu ersehen, daß diese neue Decke unter bestimmten Voraussetzungen zahlreiche Vorteile bieten und für viele Arten von Öfen und Feuerungen geeignet ist.

Zusammenfassung

„Es wird die neue Hängedecke der Bauart Maerz beschrieben und deren Vorteile im Vergleich zu den Bogen- und Rippengewölben aufgezählt. Wie bei jeder Hängedecke entfallen gegenüber dem selbsttragenden Bogengewölbe die zusätzlichen statischen Beanspruchungen. Die Hängedecke System Maerz

kann jedem gewünschten Ofenprofil angepaßt werden; sie hat niedrige Baukosten und ist einfach zuzustellen und zu reparieren; ihre Gasdichtheit wird durch geeignete Verkettung der Steine erreicht; eine zusätzliche Wärmeisolierung ist in einfacher Art anzubringen.“

Summary

The new suspended roof of Maerz design is described, and its advantages as compared with the arch and ribbed roof are enumerated. The same as in the case of each suspended roof, the additional static stresses occurring in the sprung arch are eli-

minated. The suspended roof of Maerz design may be adapted to any roof profile. Its cost is low and its installation and repairs to it are simple. The interlocking brick ensure impermeability to gases. It is easy to provide for additional heat insulation.

Résumé

L'auteur décrit une nouvelle voûte suspendue et en précise ses avantages vis à vis des voûtes cintrées et des voûtes nervures de renforcement. Les sollicitations statiques additionnelles sont éliminées en utilisant une voûte suspendue système MAERZ par rapport à la voûte cintrée. La voûte suspendue

système MAERZ peut être adaptée à chaque profil de four; les frais de construction ne sont pas élevés, sa construction et les réparations sont faciles à faire, son étanchéité aux gaz est obtenue par une jonction convenable des briques; une isolation thermique additionnelle est effectuée d'une manière simple.

Zusammenhang zwischen technischen Eigenschaften und Gefüge eines Marmors^{*)}

Von P. Paulitsch

(Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Graz)

(Am Beispiel eines Bändermarmors wurden die richtungsabhängigen Druckfestigkeiten und die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit ermittelt und den Einkristall-Daten gegenübergestellt.)

(Banded marble was selected for the determination of the compressive strength as dependant on direction and of the anisotropy of the thermal conductivity, and a comparison was made with the data on single crystals.)

(Du marbre veiné fut choisi pour déterminer les résistances à la pression en fonction de la direction et l'anisotropie de la conductivité thermique; elles sont comparées avec celles des données des monocristaux.)

Bei der Interpretation technischer Eigenschaften von Werkstoffen muß auch das Gefüge der Probe berücksichtigt werden. Dieser Zusammenhang kann in mehrfacher Weise ausgenützt werden.

Einmal kann aus physikalischen Daten, die in verschiedenen Richtungen gewonnen wurden, auf das Gefüge, die Textur rückgeschlossen werden. Eine Rückrechnung auf die Textur eines Materials führt aber nicht in allen Fällen zum Ziel (1). Beim zweiten Weg kann versucht werden, aus einer quantitativen Erfassung der Textur, auf röntgenographischem oder optischem Wege, Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Gefüges zu machen. Die Schwierigkeiten, die hierbei auftreten, sind: Störungen im Korngrenzenbereich, Poren und zum Teil unbekannte Einschlüsse. Zudem ist, wie Wassermann (1) berichtet, bei Metallgefügen eine sehr genaue Kenntnis der Textur nötig.

Im vorliegenden Falle eines Bändermarmors wurden sowohl das Gefüge, mit der Lage der einzelnen Körner, den Kornformen und der Menge der einzelnen Komponenten in der Probe messend erfaßt, wie auch die physikalischen Eigenschaften am gleichen Material bestimmt. Die in verschiedenen Richtungen des Gefüges ermittelten Werte der Druckfestigkeit und der thermischen Leitfähigkeit wurden den Daten der einzelnen Minerale, die dieses Gefüge aufbauen, gegenübergestellt. Dabei wurde der Zusammenhang zwischen Einkorn- und Gefügeeigenschaften erhalten; gleichzeitig konnte versucht werden, das Ausmaß der einzelnen Faktoren an der Anisotropie der Probe zu erkennen.

I.

Der vorliegende untersuchte Bändermarmor liegt in dem Teil des Gailtaler Kristallins, der jüngst vom hiesigen Institute aus kartiert wurde. Er ist in einem Steinbruch am Ostausgang des Ortes Reisach im Gailtal, Kärnten, aufgeschlossen, der gegenwärtig nicht in Betrieb ist.

Die Bänderung des Handstückes wird durch einen Wechsel von pigmentfreien und pigmenthaltigen

^{*)} Nach einem im Naturwissenschaftlichen Verein für Steiermark, Sektion Geologie und Mineralogie in Graz gehaltenen Vortrag.

Lagen erzeugt. Makroskopisch können noch Quarz-Augen erkannt werden, deren Größe im Zentimeterbereich liegt. Unter dem Mikroskop findet sich Kalzit ($0,2 \times 0,1 - 0,5$ mm), vereinzelt Muskovit ($0,1 \times 0,01$ mm) und Quarz im Kalzitgefüge in der Form der Tropfenquarze ($0,03 - 0,1 \times 0,07 - 0,2$ mm). Diese können vom Quarz in den Augen ($0,05 - 0,5 \times 0,1 - 1,5$ mm) getrennt werden.

Pyrit ($\varnothing = 0,08$ mm) und Limonit bilden das sichere Lagenpigment im untersuchten Bereich.

Die Messung der Drehlage der Gemengteile nach kristallographischer Hauptachse und z. T. auch nach kristallographischer Stellung im Gefüge erfolgte am Universaldrehtisch (2).

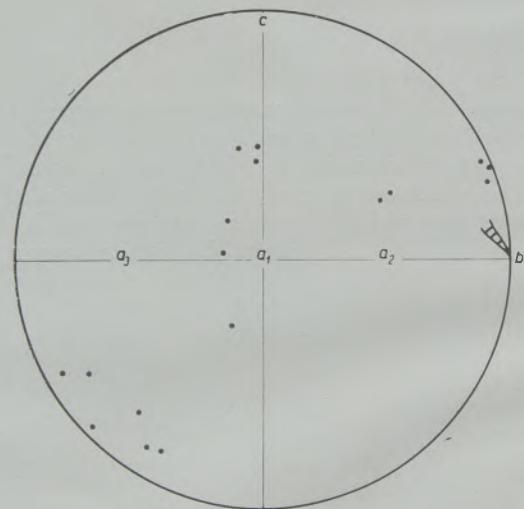


Abb. 1

Die im Steinbruch vermessenen Kluftpole streuen um die Gefügeebenen (a_1c), (a_2c), und (a_3c). Die sichtbaren Achsen der Kleinfaltung der pigmentierten Lagen variieren im schraffierten Bereich bei b_1 .

Auf die Art der Darstellung der Meßergebnisse in der flächentreuen Projektion der Lagenkugel braucht in diesem Rahmen nicht eingegangen zu werden. Es kann auf die Ausführungen von E. Clar (3) in dieser Zeitschrift hingewiesen werden.

Bereits einmal wurde die Lage einzelner Komponenten in diesem Gestein untersucht, und zwar im Zusammenhang mit der Frage des Auftretens von optisch anomal zweiachsigen Kalziten. Zudem wurde die Bedeutung der Koordinaten a_1 , a_2 , und a_3 darin behandelt (4).

Für die nunmehrige Fragestellung werden neue, noch nicht veröffentlichte Messungen mitgeteilt. Ein Vergleich der neuen Messungsergebnisse über die Kornlagen in diesem Bändermarmor mit den bereits erhaltenen, gibt zugleich über die Genität der untersuchten Bereiche Auskunft.

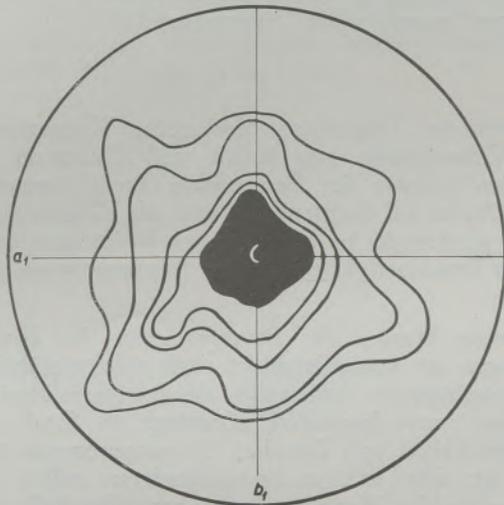


Abb. 2

Normal c. 120 Kalzitachsen. 13-10-9-7-51-0.

Zunächst seien die im Steinbruch sichtbaren Klüfte in ihrer Lage zu den Handstückkoordinaten wiedergegeben. (a_1b_1) = Bänderungsebene; c ist Normale auf (a_1b_1) ; b_1 ist die Achse der Kleinfaltung der pigmenthaltigen Lagen; zudem Richtung der Linearen, die im Muskovitbelag der Bänderungsebene zum Ausdruck kommt. a_1 liegt in (a_1b_1) und normal auf b_1 .

Die Vermessung der Klüfte konnte an zwei Abbruchwänden ausgeführt werden, von denen eine etwa OW, die andere NS streicht. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, liegen die Pole der meisten Kluftflächenarten (mit $\pm 5^\circ$ Abweichung) auf den Großkreisen des Gefüges (a_1c) , (a_2c) und (a_3c) ; demnach (hol)-Flächen des Gefüges. Das Ergebnis der Vermessung von 120 optischen Achsen (= trigonale Hauptachse des Kalkspates) in einem Schliff parallel zur Bänderungsebene ist in der Abb. 2 niedergelegt. In Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Untersuchungen (4) liegt eine Achsenkonzentration normal bis subnormal zur Bänderungsebene vor; deutlich wird ferner die Dehnung in den Großkreisen (a_1c) und (b_1c) .

Der Vergleich der bisherigen Vermessungen mit den neuen ergibt, daß die Regelung der Kalzitachsen in den untersuchten Bereichen des Bändermarmors homogen ist. Weiter geht aus beiden Vermessungen hervor, daß eine „Fast-Einkornregel“ auftritt.

Als Ausdruck dieser Pseudosymmetrie können einige später folgende technische Daten angesehen werden.

Im Zusammenhang mit der Festigkeit eines Gesteins sind neben den freisichtigen Kluftflächen auch die Fugen der Einzelkörner von Interesse. Drei Kornfugenarten wurden vermessen und in einem Sammel-diagramm dargestellt, und zwar die Ebene der Druckwillinge e (0112), der Spaltfläche r (1011) und des Rhomboeders u (1014).

In Abb. 3 ist die Lage von 234 Flächennormalen dieser Kristallflächenarten dargestellt; vermessen in einem Dünnschliff normal auf der Gefügerichtung a_1 .

Die Häufigkeit der einzelnen Flächen ist bereits niedergelegt (4); demnach überwiegen die e -Flächen.

Der Kreis in der Mitte des Diagrammes deutet den Bereich an, in dem bei dieser Schnittlage die Flächennormalen nicht vermessen werden konnten, weil die Flächenpole einen zu kleinen Winkel mit der Schliffnormalen einschließen.

Im Schliff normal b_1 wurden aber auch diese Flächenlagen vermessbar. Aus der zugehörigen Darstellung von 381 Flächenpolen in (25) Abb. 14 und bei gleichzeitiger Betrachtung der Abb. 3 wird ersichtlich, daß die Lage der Kornfugen im Bändermarmor charakterisiert ist durch:

1. Eine Häufung der Flächenlagen parallel bis subparallel zur Bänderungsebene; ihr Pol ist c.
2. Eine Gürtelbesetzung nach (a_1c) . Die Breite dieses Gürtels bis zu 80° wird bedingt durch die weiter unterbrochene Großkreisbesetzung nach (a_2c) und (a_3c) .

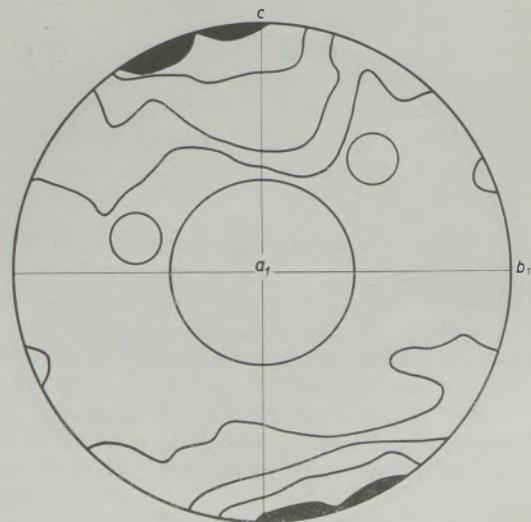


Abb. 3

Normal a_1 . 234 Kalzitfugen, e, r, u.
12-10-8-7-5-4-3-2-0

Für die Orientierung der Glimmerblättchen kann auf die schon vorliegende Untersuchung hingewiesen werden (4). Darnach liegen die meisten Glimmerblättchen parallel bis subparallel zur Bänderungsebene (a_1b_1) . Die übrigen pendeln in weiten Gren-

zen um diese Lage. Ihre Pole bilden einen nicht geschlossenen (a_1c)-Gürtel.

Die Orientierung von 1079 Achsen der Quarze im Kalzitgefüge wurde gleichfalls schon mitgeteilt (4). Die untersuchten Bereiche ergaben eine inhomogene Regelung dieser Quarzart. Nur das Untermaximum um b_1 trat in allen Diagrammen hervor. Es ist als Regel nach der Kornform für Quarz mit dem Gefügegenossen Kalzit bekannt.

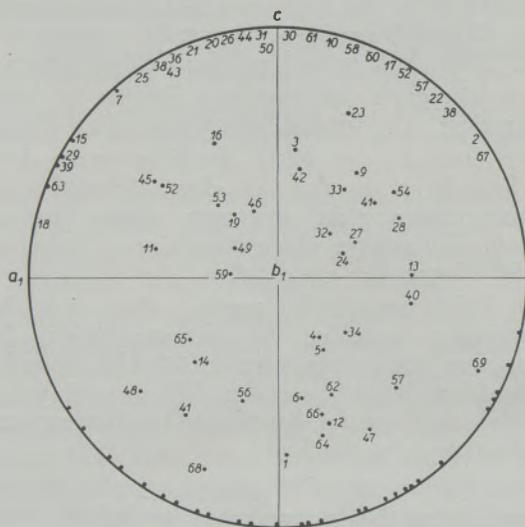


Abb. 4

Normal b_1 . 69 Quarzachsen eines Auges. Aus der laufenden Nummer kann die Nachbarschaft der Körner entnommen werden

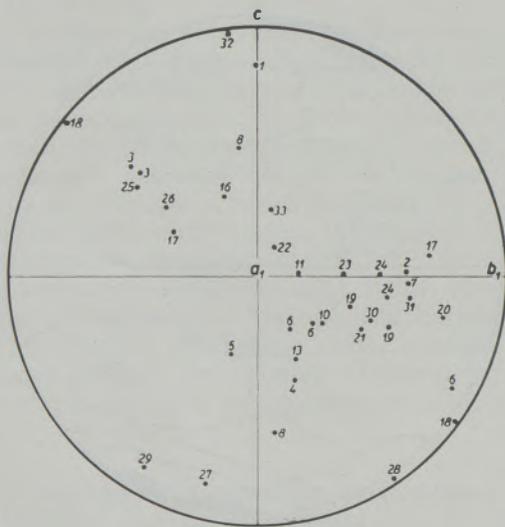


Abb. 5

Normal a_1 . 34 Quarzachsen desselben Auges

Auch für die Orientierung der Quarze in den „Augen“ geben die bereits vermessenen 290 Quarzachsen Auskunft (4). Zudem sollen aber weitere Vermessungen mitgeteilt werden, die 103 Achsen

von Quarzindividuen innerhalb eines „Auges“ betreffen. Abb. 4 gibt die Lage von 69 Quarzachsen im Zwickel des „Auges“ wieder, und zwar aus einem Schliff normal b_1 . Aus der fortlaufenden Nummer kann die Nachbarschaft der Körner und zugleich die Besetzungsfolge des Diagrammes entnommen werden.

Im Schliff normal a_1 wurde in der Mitte desselben „Auges“ die Lage von 34 Quarzachsen bestimmt, und in Abb. 5 dargestellt. Ein Vergleich der beiden Abbildungen 4 und 5 läßt die ungleiche Quarzkornlage in der Mitte (Schliff normal a_1) und im Zwickel des „Auges“ (Schliff normal b_1) deutlich werden. Auf die Häufigkeit dieser inhomogenen Regelung in „Augen“ wurde schon hingewiesen (4).

II.

Nach der Darstellung der neuen Vermessungen der Orientierung von Kalzit und Quarz in den „Augen“, sowie der Besprechung der Orientierung der Quarze im Kalzitgefüge und der Glimmerblättchen, werden die in verschiedenen Richtungen erhaltenen Druckfestigkeiten dieses Bändermarmors mitgeteilt.

Diesen Werten der Druckfestigkeit des Bändermarmors sei vorausgeschickt, daß eine ausführliche Untersuchung der Anisotropie der Festigkeit an einem Marmor vom Spertental, Kirchbach in Tirol, von Sander, Felkel und Drescher (5) vorgenommen worden ist. Die jetzigen Festigkeitsdaten sollen aufzeigen, welche Werte in diesem speziellen Falle festgestellt werden können. Zudem sollen sie den, wie mir scheint, neuen Daten über die Anisotropie der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit dieses Bändermarmors in ihrem Ausmaße gegenübergestellt werden.

Da die Festigkeitsdaten nur zu dieser Eingliederung dienen sollten, wurden sie auch nur an 6 Gesteinswürfeln geprüft. Da aber darauf geachtet wurde, daß nur Würfel ohne durchgehende Sprünge und Feinklüfte verwendet wurden, ist ein Vergleich der in der Abb. 6 dargestellten Daten untereinander sinnvoll. Die Würfel entstammen den grobkörnigen entpignierten Lagen des Bändermarmors.

Für die Druckfestigkeitsprüfung der Marmorwürfel möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. O. W. Blümel von der Versuchsanstalt der Technischen Hochschule Graz und Herrn Prof. Dr. H. Tschsch meinen Dank aussprechen.

Die Würfelflächen ($a = 5$ cm) lagen für die folgenden Druckversuche parallel der Bänderungsebene (a_1b_1) sowie den Gefügeebenen (a_1c) und (b_1c). Das Ergebnis der Druckversuche von dieserart zur Bänderung orientierten Marmorwürfeln ist folgendes:

| Druckrichtung | kg/cm ² |
|---------------|--------------------|
| c | 1320 |
| a_1 | 970 |
| b_1 | 931 |

Weiterhin wurden auch Marmorwürfel geschnitten, bei denen die Normalen der Winkel mit der Bänderungsebene (mit Normale c) verschiedene Winkel einschlossen. Die Würfelnormale des einen Würfels schließt mit dem Pol der Bänderungsebene c den Winkel von 10° ein, und zwar auf dem Großkreis nach (b_1c). Die Druckfestigkeit der in dieser Richtung (mit $\rho = 10^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) abgedrückten Würfel ergab: 1105 kg/cm.

Die Würfelnormale der anderen Orientierung schließt einen Winkel von 16° mit dem Pol der Bänderung = c ein, und zwar auf dem Großkreis von c nach a_1 . Bei dieser Prüfung wurden zwei Würfel verwendet, die folgende Daten der Druckfestigkeit in der Würfelnormale obiger Orientierung lieferten: 1090 und 1120 kg/cm².

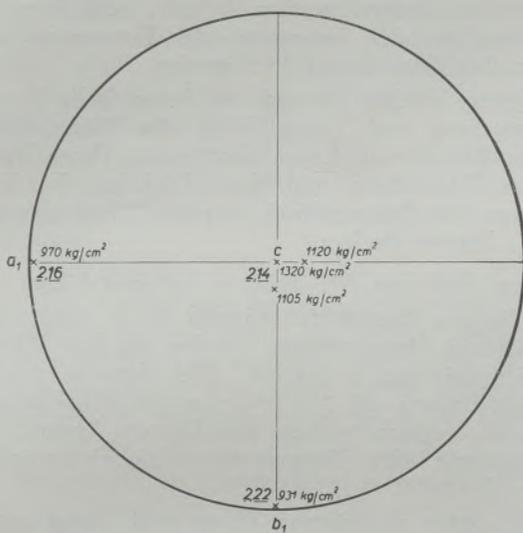


Abb. 6

Normal c. Die Abhängigkeit der Druckfestigkeiten (in kg/cm²) und der thermischen Leitfähigkeit (in kcal/m, h, °C) von den Gefügerichtungen. Die Druckfestigkeitsdaten in dicken Ziffern, die Wärmeleitfähigkeitszahlen in schräggestellten Ziffern

Mit diesen Werten ist die Größenordnung der Druckfestigkeit dieses Bändermarmors aufgezeigt. Zum Teil wird auch die Abhängigkeit vom Gefüge, im besonderen von der Lage der einzelnen Gemengteile sichtbar. Eine Darstellung dieser Daten auch in ihrer Abhängigkeit von der Richtung ist in der Abb. 6 vorgenommen worden.

Im vorliegenden Fall liegt das Ausmaß der Anisotropie der Festigkeit bei 42% gerechnet vom kleinsten Wert aus. Bei dem in (5) untersuchten Fall erreicht sie unter Bezug auf eine Wertegruppe 38%, wobei noch zu betonen ist, daß es sich um einen Marmor gehandelt hat, bei dem freisichtig keine Gefügerichtungen erkennbar waren.

Im vorliegenden Fall kann aber bereits eine Bänderung erkannt werden. Um so mehr ist die von Sander, Felkel und Drescher (5) erarbeitete Folgerung zu erwarten, daß „der höchste Wert den Würfeln“ zufällt, „in denen die Lamellen der Druckfläche gegenüber am flachsten liegen“. Wie aus

Abb. 6 entnommen werden kann, sind auch die höchsten Werte von 1320 und 1120 kg/cm² in und um c, d. h. parallel den Häufungsstellen der Lamellenpole (siehe Abb. 3). Zudem läßt ein Vergleich der richtungsabhängigen Kompressibilität von Kalziteinkristallen mit den im vorliegenden Marmor festgestellten Kalzitkornlagen die erhaltenen Gesteinsfestigkeiten verständlich erscheinen.

Auf weitere Faktoren, die die Festigkeit von Gesteinen beeinflussen, hat bereits Sander (5) hingewiesen; es sind dies die Anisotropie der Korngestalt sowie die Gestalt der Intergranularen.

Diese Faktoren kamen besonders deutlich in der von Bell (6) ausgeführten Untersuchung über die Festigkeit und Gefügeregel eines Granits hervor. Zugleich wurde darin festgestellt, daß die Deformation durch Verschiebung zwischen den Körnern beginnt und nicht innerhalb der Körner, wie bei manchen Marmoren.

Eine Zusammenstellung der bisher bekannten und überprüften Werte richtungsabhängiger Druckfestigkeiten hat Ingerson (7) ausgeführt, die im folgenden auszugsweise wiedergegeben sei.

Verhältnis der Festigkeit zu Gesteinsgefüge

| Material | Druckfestigkeit | | | Lit. |
|-----------------|-----------------|-----------|-----------|------------|
| | a | b | c | |
| Marmor | 1118 | 1291 | 1470 | (5, 1929) |
| Diabas | 1876 | 1705 | 1607 | (13, 1935) |
| Granulit | 3467 | 3225 | 1778 | „ |
| Basalt | 3209 | 3208 | 2508 | „ |
| | H | K | L | |
| Diorit-Hornfels | 3260 < (ab) | 2990 b | 2000 c | „ |
| Granit | 2090 | 2430 | 2170 | (6, 1935) |

Alle diese Versuche zur Gesteinsfestigkeit wurden bei Raumtemperatur und dem allseitigen Druck von etwa 1 Atmosphäre ausgeführt. Der Einfluß von höheren allseitigen Drucken auf die Festigkeit von Mineralen ist von Bridgmann (8) untersucht worden. Für Quarz z. B. wurde hierbei festgestellt, daß bei einer Erhöhung des allseitigen Druckes von 0 auf etwa 24.000 atm in Richtung der kristallographischen Hauptachse die Festigkeit von 24.000 auf 40.000 kg/cm² ansteigt.

Von Griggs (9) wurden auch die Festigkeiten von Kalzit-Einkristallen ermittelt, und zwar bei verschiedenen allseitigen Drucken. Die Zunahme der Festigkeit bei Steigerung des allseitigen Druckes wurde darin erfaßt. Sie wird besonders bei Betrachtungen über die Deformation in verschiedener Erdrindentiefe herangezogen werden können.

Außerdem traten bei diesen Versuchen vor dem Bruch Verkürzungen der Einkristallprobe auf, die bei einem allseitigen Druck von 1 Atm. und rund 1500

kg/cm² Belastung etwa 4 % betragen, während sie bei einem allseitigen Druck von 10.060 Atm. und 5000 kg/cm² Belastung etwa 10 % erreichte; bei 8000 Atm. betrug sie um 7 %.

Bei einem Kalkstein lag die Verkürzung bei den letztgenannten Versuchsbedingungen hingegen bei 32 Prozent.

Aus diesem großen Unterschied der Verkürzung zwischen Gestein und Kalziteinkristall wurde geschlossen, daß neben intra- vor allem intergranulare Verformung stattgefunden hat.

Weitere Untersuchungen an Kalkstein und Marmor liegen von Griggs (10) vor. Für Marmor wurde im Bereich des allseitigen Druckes von 0 bis etwa 10.000 atm eine Zunahme der Festigkeit von etwa 15.000 auf 160.000 lbs/in.² gefunden. Weiter geht hervor, daß Zug-Rupturen parallel zur Richtung des Druckes häufiger bei niederem allseitigem Druck auftreten.

Die modernsten Experimente und gefügekundlichen Untersuchungen der amerikanischen Forschungsgemeinschaft, die die künstliche Gefügeänderung betreffen, können in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben. Bei Drucken bis zu 10.000 atm, 20 ° C und 0,5 % Wassergehalt wurden völlige Gefügeänderungen innerhalb von 15 Min. in gewünschter Art erzielt, und zwar bei Druckversuchen wie auch bei Zugbeanspruchung (11).

Auch bei metallographischen Untersuchungen wird — nach der röntgenographischen Erfassung der Kornorientierung — auf den Einfluß der Kornform auf die Eigenschaften des Werkstoffes hingewiesen. Wassermann (1) berichtet, daß gelängte Formen von Metallkristallen und Schlacken die Zugfestigkeit im gesamten Werkstoff quer zur Stengelrichtung (Walzrichtung) bis zu 35 % verringern können. Zugleich wird dargestellt, daß es nicht häufig möglich ist, aus der Kenntnis von z. B. elastischen Daten auf die Blechtextur zurückzuschließen. Es kann demnach nur in den seltensten Fällen auf eine röntgenographische oder optische Vermessung des Gefüges verzichtet werden. Außerdem wird darauf verwiesen, daß die Zerreißfestigkeit im überwiegenden Maße von der Kornform der Gemengteile abzuhängen scheint.

Auch für die magnetischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen wurde bereits mit industriellem Erfolg die Regelung der Komponenten berücksichtigt.

Für eine praktische Auswertung der Kalzit-Regel in Marmoren kann auf die Untersuchung von Bain (12) verwiesen werden. Hierbei war die Kornorientierung der Kalzite zur Erzeugung einer maximalen Lichtdurchlässigkeit zu berücksichtigen.

Anschließend soll darauf hingewiesen werden, daß die Wichtigkeit der Berücksichtigung der Gesteinsanisotropie bei der Interpretation von Festigkeiten Sander (12) betont hat. Eine Berücksichtigung erscheint auch dann nötig, wenn gegenwärtig von der totalen Gesteinsfestigkeit nur ca. 200—400 kg/cm² je nach Verwendung ausgenützt erscheinen. Denn in wieweit dies auch bei zukünftigen Bauten der Fall sein wird, ist noch offen.

Gleichzeitig kann hier bemerkt werden, daß in der Praxis des Materialprüfers als eine der Ursachen der Streuung von Festigkeitswerten die Gesteinsanisotropie Berücksichtigung findet (z. B. Holler, 13). Auch die ÖNORM B 3124 verlangt bei der Druckfestigkeitsprüfung von Naturstein (15): „Bei ausgesprochen geschieferten oder geschichteten Gesteinen hat die Druckfestigkeitsprüfung . . . auch bei einer Druckrichtung parallel zur Schieferung zu erfolgen. Im Falle eines stark gestreckten Gefüges auch noch in der dritten Richtung“.

III.

Nachdem das Ausmaß der zu erwartenden Anisotropie der Festigkeit dieses Bändermarmors erfaßt ist und auf einige der Festigkeit beeinflussende Faktoren eingegangen werden konnte, soll über die Untersuchung der Anisotropie der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit berichtet werden.

Vorerst möchte ich noch an dieser Stelle für die Vermittlung und Ermöglichung der Untersuchung Herrn Prof. Dr. F. Angel, Graz, sowie Herrn Dr. F. Trojer, Radenthein, und Herrn Dipl.-Ing. W. Treffner von der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.G., bestens danken.

Herr Dipl.-Ing. W. Treffner berichtet hierzu:

„Die uns übersandten parallel a_1 , b_1 und c geschnittenen Marmorproben wurden auf ihre Wärmeleitfähigkeit hin untersucht. Die Messung erfolgte in dem bei uns seit 2½ Jahren zur Betriebskontrolle und zu Versuchszwecken installierten Apparat zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit zwischen 20 und 100 ° C (14).

Die unten angeführten Werte sind Mittel aus je 14 Messungen an zwei Platten (der gleichen Orientierung). Die Unterschiede zwischen a_1 , b_1 , und c liegen praktisch außerhalb der Meßgenauigkeit, die für nicht poröse Körper bei der Temperaturleitfähigkeit bei $\pm 0,00002$ und bei der Wärmeleitfähigkeit bei $\pm 0,005$ liegt (in den jeweiligen Maßeinheiten). Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der Temperaturleitfähigkeit wurde für alle Proben die spezifische Wärme zu 0,206 kcal/kg ° C, angenommen (16); das Raumgewicht (die Dichte) der Proben war im Mittel 2700 kg/m³“.

(Die spezifische Wärme für das Mineral Kalzit im Bereich von 0° bis 100° C ist 0,206 cal. [17]).

Die Wärmeleitfähigkeit hat die Dimension cal, sec⁻¹, cm⁻¹, grad⁻¹. Hierbei ist zu erwähnen, daß in der deutschsprachigen Literatur die „14,5°-Kalorie“, in Amerika die „20°-Kalorie“ verwendet wird. Für die Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen liegen schon Daten vor, die aber nicht in Zusammenhang mit quantitativen gefügekundlichen Messungen stehen.

Für Marmor kann für den Bereich zwischen 0 bis 20 Grad gefunden werden: 1,8—3,0 Kcal/, m, h, grad. (16).

Friedländer (18, 1912) hat die Daten der thermischen Leitfähigkeit von rezenten Laven für die Frage der geothermischen Tiefenstufe herangezogen. Reich (19) berichtet über die unregelmäßige Temperatur-

| | Temperaturleitfähigkeit | Wärmeleitfähigkeit | |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | a ² , in m ² /h | in kcal/m, h, C ⁰ . | in cal/cm, sec °C |
| Probe in Richtung a | 0,00388 | 2,16 | 0,00600 |
| Probe in Richtung b | 0,00399 | 2,22 | 0,00616 |
| Probe in Richtung c | 0,00385 | 2,14 | 0,00594 |

verteilung in geologischen Körpern und sagt, daß diese in den meisten Fällen nicht durch die Verschiedenheit in der thermischen Leitfähigkeit bedingt ist, als vielmehr durch die ungleiche Wärmezufuhr, und zwar durch Vulkane und die Wärmeabfuhr durch kalte Tiefenwässer der Meere.

Für Marmor aus dem Simplontunnel gemessen parallel der Schieferung findet Königsberger (21) 0,00520 gcal/cm, grad. Zugleich weist er darauf hin, daß ungleiche Daten oft auf der Verschiedenheit der Methoden beruhen.

Jannetaz (20) fand, daß die thermische Leitfähigkeit besser in der Schieferung als normal dazu ist; der Unterschied kann in Glimmerschiefer bis zu 3 : 1 ausmachen.

Im speziellen Fall des Bändermarmors von Reisach kann das Ausmaß der Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit aus der Abb. 6 und obiger Tabelle entnommen werden. Die maximale Anisotropie erreicht für eine berechnete Wertgruppe 3,7%; während die Fehlergrenze in der Meßmethode bei 0,2 % liegt.

Im folgenden soll nun aufgezeigt werden, wie groß die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit für die einzelnen Komponenten dieses Bändermarmors ist. Kalzit, Quarz, Glimmer neben Pigment und vereinzelt Pyrit sind die Gemengteile.

Für Kalzit sind folgende Werte gemessen (17) in cm, g, sec.

| | Less | Tuchschmid |
|------------|--------|------------|
| parallel c | 0,010 | 0,0096 |
| normal c | 0,0084 | 0,0079 |

Das Ausmaß der Einkorn-Anisotropie ist vom jeweils kleineren Wert aus gerechnet 19 und 21 %.

Aus der Angabe der thermischen Leitfähigkeit für Kalziteinkristalle ist ersichtlich, daß die Anisotropie in einem Gefüge mit „Fast-Ein-Kornregel“ im Maximum 21 % betragen kann. Diese mögliche Anisotropie wurde aber im untersuchten Marmor nicht gefunden; sie liegt hingegen nur bei 3,7 %, und außerdem in einem nicht erwarteten Sinne. Denn auf Grund der Kalzitregel konnte erwartet werden, daß in der Richtung c des Gefüges (Pol der Bänderung) eine größere Leitfähigkeit als in den Richtungen a₁ und b₁ des Gefüges auftritt. Tatsächlich ist aber in der Gefügerichtung c die geringste Wärmeleitfähigkeit = 2,14.

Nun pendeln aber die Kalzitachsen im Gefüge, und zwar nach der planimetrischen (und gravimetrischen) Messung der einzelnen Felder im Diagramm Abb. 2, die die Besetzungsdichte der optischen Achsen der Kalzite darstellen, in folgender Weise: 47 % aller Kalzit-Kornachsen pendeln um die „Einkornlage“ (Achse in c des Gefüges) nur um den Winkelbetrag von 14° bzw. 22°. Insgesamt 68 % aller Kalzit-Kornachsen pendeln um 40° aus dieser Lage. Die übrigen 32 % stehen höchstens 65° von der Orientierung: Kalzitachse in c des Gefüges, ab.

Daraus wird ersichtlich, daß auch bei einer Berücksichtigung der Abweichung von der „Einkornregel“ für die Kalzite, die geringe und umgekehrte thermische Anisotropie des Gefüges nicht erklärt werden kann. Es müssen vielmehr weitere Faktoren, z. B. die weiteren Gemengteile mitwirken.

Der Gemengteil Quarz ist nach den optischen Analysen in den verschiedenen Gesteinsbereichen in 4—10 Vol. % vertreten. Eine quantitative chemische Analyse ergab: SiO₂ = 4,7 Gew. %. Bei der Vermessung der Quarzregel wurde festgestellt, daß sowohl eine inhomogene Regel der Quarze im Kalzitgefüge, wie auch der Quarze in den „Augen“ vorliegt. Oft trat aber das Untermaximum unweit b₁ auf (4).

Für Quarzinkristalle sind bei 100° C folgende Werte für die thermische Leitfähigkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen bekannt.

| | Knapp (22) | Birch u. Clark (23) |
|------------|------------|---------------------|
| normal c | 0,0212 | 0,019 |
| parallel c | 0,0095 | 0,012 |

Die Anisotropie im Quarzkristall ist von kleinerem Wert aus jeweils gerechnet 58 und 120 %.

Bei homogener Verteilung der Quarzachsen auf der Lagenkugel müßte sich die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit der Quarzinkörner statistisch aufheben. Da in der Richtung b₁ des Gefüges der größte Wert der thermischen Leitfähigkeit beobachtet wurde, kann man versucht sein, einen Einfluß des in fast allen Diagrammen erscheinenden Untermaximums der Quarz um b₁ zu vermuten. Offenbar genügt aber dieses Untermaximum der Quarze im Kalzitgewebe nicht, um die thermische Leitfähigkeit des Gesamtgefüges umzukehren. Eine weitere qualitative Berücksichtigung der Einkorn-

anisotropie läßt die inhomogene Quarzregel noch nicht zu. Siehe (25).

Die Wirkung der Gesteinskomponente Glimmer ist äußerst schwer abzuschätzen, weil Auskünfte fehlen, die über die Lage des Glimmerblättchenpoles noch hinausgehen (25). In Betracht kommen die Orientierung der Zonenachse [100] pro Korn und die Art der räumlichen Verteilung der Glimmerblättchen; ob nebeneinander lückenlos eine homogene Schicht bildend oder nicht.

Die Kenntnis der Drehlage der Glimmer alleine (ohne Kenntnis des Ortslage-Typen) genügt nicht, um die Anisotropie der Gesteinswärmeleitfähigkeit zu klären.

Es muß weiter an noch andere die thermische Leitfähigkeit eines Gefüges beeinflussende Faktoren gedacht werden. Es sind dies: Die Poren in den Körnern und in der Intergranularen, sowie deren Wasser- und Gasfüllung. Ferner Druck und Temperatur bei den Meßbedingungen.

Über das Ausmaß der Veränderungen der thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck von 1 atm. geben die einzelnen Zahlen Auskunft (23).

| | | |
|-------|--------|--------|
| | 50° | 200° |
| Dunit | 0,0081 | 0,0101 |

Daraus ist zu ersehen, daß bei einer Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit innerhalb der gleichen Größenordnung bleibt. Der Einfluß, den eine Druckzunahme auf die Wärmeleitfähigkeit nimmt, wurde von Bridgmann (in 23) studiert. Es tritt eine erkennbare Zunahme der Wärmeleitfähigkeit ein. Bei Basalt wurde bei 10.000 kg/cm² eine 4,7 % Änderung gegenüber der bei 1 kg/cm² festgestellten thermischen Leitfähigkeit erhalten. Da alle Messungen im vorliegenden Fall bei gleichem Atmosphärendruck ausgeführt wurden, fällt dieser Faktor weg.

Der Einfluß der Poren auf die Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen ist verständlich, da Luft eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Je nach dem Porengehalt schwankt nach Friedländer (18) die Wärmeleitfähigkeit von Vesuv-Laven von 0,0027—0,0047 g, cm, sec. grad. Reich (19) führt ein weiteres Beispiel hierfür an: Trockener Quarzsand ergab 0,001, derselbe Sand angefeuchtet ergab 0,0082 gcal. cm. sec. grad.

Der zahlenmäßige Unterschied zwischen Wasser und Luft sei gegenübergestellt: Für Wasser bei 4,1°C beträgt er 0,0012, für Luft bei 0° C 0,000056 in g, cm, sec, grad.

Mit welcher Häufigkeit Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinsgemengteilen auftreten, hat vor kurzem Deicha (24) aufgezeigt. Darnach sind bei Gesteinen aus dem Montblanc in einem Dünnschliff von 0,1 mm Dicke und auf einer Fläche von 0,01 mm² bis zu 100 Flüssigkeitseinschlüsse gefunden worden.

Inwieweit die in Marmoren bekannten und beobachteten Fadenporen (2) die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit dieses Bändermarmors beeinflussen, ist offen (25).

Einen allgemeinen Anhaltspunkt für den Einfluß der Poren und ihrem eventuellen Materialgehalt geben die absoluten Zahlen der thermischen Leitfähigkeit für Kalzit-Einkörner und von Marmoren. Diese zeigen, daß in einem Kalzitgefüge die thermische Leitfähigkeit kleiner ist als in einem Einkristall; siehe weiter oben.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor:

Die Anisotropie der thermischen Wärmeleitfähigkeit dieses Marmors ist im Verhältnis zur Orientierung seiner Kalkspäte umgekehrt. Denn im Marmor ist parallel *c* die Richtung der kleinsten Wärmeleitfähigkeit. In dieser Gefügerichtung *c* liegen aber die Kalzit-Hauptachsen („Fast-Einkorn-Regel“). Im Kalkspat ist nun die Wärmeleitfähigkeit so, daß parallel der Hauptachse der größte Wert liegt.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse könnte in beschränktem Maße die Mitwirkung des Gefügeelementes Quarz (schwache Häufung um *b*₁) herangezogen werden. Um den Effekt von Glimmer und den weiteren Komponenten beurteilen zu können, müssen noch weitere Daten über die räumliche Verteilung (Ortslage nach (2)) dieser Komponenten vorliegen. Die relative Wärmeleitfähigkeit in den einzelnen Gefügerichtungen dieses Bändermarmors scheint von der Orts- und Drehlage, sowie von den Gittereigenschaften seiner Gemengteile abzuhängen; die absolute Wärmeleitfähigkeit (im Verhältnis zu Einkristallen und anderen Gesteinen) zudem vorwiegend von der Korngröße seiner Komponenten und von der Porenführung.

Zugleich sei darauf hingewiesen, daß die hier im Marmor-Einzelfall ermittelten Ergebnisse noch einer weiteren statistischen Überprüfung bedürfen. Auch für magnesitische Gesteine sind sie noch offen.

Zusammenfassung

Die Orientierung der einzelnen Gemengteile in einem Bändermarmor wurde mit dem Universal-Drehtisch gemessen. Die Kalzitkörner bilden ein „Fast-Einkorngefüge“. Die Quarze in den Augen sind inhomogen geregelt. Ähnliches gilt für die Quarze im Kalzitgewebe, doch tritt fast immer das Untermaximum um *b*₁ auf. Die meisten Glimmerblättchen liegen parallel der Bänderungsebene; einige pendeln in weiten Grenzen aus dieser Lage.

Die in verschiedenen Richtungen des Gefüges erhaltenen Druckfestigkeiten werden schon aus dem Kalzitgefüge verständlich und werden mit dem bisher schon bekannten anisotropen Festigkeitsverhalten der Gesteine verglichen.

Für die Erklärung der beobachteten Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit des Gesteins müssen mehrere Faktoren behandelt werden (25).

Summary

The orientation of the individual constituents of banded marble was measured by means of the Federow universal-stage. The calcite grains form a quasingle-crystal fabric. The quartz grains in the eyes are arranged inhomogeneously. Those in the calcite texture are arranged similarly, but around b_1 they are below the secondary maximum. Most of the mica lamellae are parallel to the banding plane, and

some of them oscillate widely from this position.

The compression strength found in the various directions of the texture becomes intelligible from the calcite fabric, and are compared with the known anisotropic strength of other rocks.

For the explanation of the observed anisotropy of the thermal conductivity of the rock several factors must be considered.

Résumé

L'orientation des constituants individuels du marbre veiné est mesurée à l'aide de la table rotative suivant le système de M. Federow.

Les grains de calcite forment une structure quasi monogranulaire. Les grains du quartz sont arrangés d'une manière non homogène dans les yeux. Les quartz dans le réseau de calcite sont disposés d'une manière analogue, mais autour de b_1 ils se trouvent au-dessous du maximum secondaire. La plupart des lamelles de mica sont parallèles au plane veiné et

quelques-unes oscillent largement de cette position.

La résistance à la compression trouvée dans les différentes directions du réseau devient compréhensible de la texture du calcite; elle est comparée avec les résistances anisotropiques déjà connues des autres roches.

Quant à l'interprétation de l'anisotropie observée de la conductivité thermique des roches des facteurs divers doivent être pris en considération.

Literaturverzeichnis

1. Wassermann, G., Die Texturen metallischer Werkstoffe, Springer Berlin 1939.
2. Sander, B., Gefügekunde der Gesteine, Springer Wien, 1930 und Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper, Springer Wien 1948 u. 1950.
3. Clar, E., Über die geologische Auswertung von Falten der Gesteine. Radex-Rundschau, Radenthein, 1951, H. 2, S. 65.
4. Paulitsch, P., Zweiachsige Kalzite und Gefügeregelung, TMPM Bd. 2, 1951, S. 180–197.
5. Sander, B., Felkel, E., Drescher, F. K., Festigkeit und Gefügeregel am Beispiel eines Marmors. N. Jb. f. Min. etc. BB 59, Abtl. A. 1929, S. 1–26.
6. Bell, J. F., Festigkeit und Gefügeregel am Beispiel eines Granits. N. Jb. für Min. etc., BB 71, Abt. A 1936, S. 193–213.
7. Ingerson, E., Why petrofabrics? Trans. Am. Geophys. Union. 1944, p. 635.
8. Bridgmann, P. W., zitiert in Fairbairn, H. W., Structural petrology of deformed rocks. Addison Wesley Press, Cambridge, Mass. 1949.
9. Griggs, D., Deformation of single calcite crystals under high confining pressures. Am. Min. 23, 1938 p. 28.
10. Griggs, D., Deformation of rocks, etc. Journ. Geol. 1936, 44, p. 541.
11. Knopf, E. B., Study of Experimentally Deformed Rocks, Science, Vol. 103, 1946, Nr. 2665, P. 99–103. und Griggs, D. Miller W. B., Bandin J. W., Thurner F. J., Chih' C. S., Deformation of Yule marble. Bull. Geolog. Soc. Am. Vol. 62, 1951, p. 853–905.
12. Bain, G. W., (1936) zitiert in Sander, B., Gefügekunde und ihre Anwendungen. Zeitschr. f. angew. Mineralogie, Bd. 1. 1939, S. 285.
13. Holler, K., Über die Abhängigkeit der technologischen Gesteinseigenschaften von der Gefügeregelung. Zeitschr. D. geol. Ges., Bd. 87, 1935, S. 385, 447.
14. Ryk, S., B. Stalhane, Techn. Didskr. 62, (1932) 285. W. Steger, Ber. DKG 16, (1935) 596. G. Jaeger, W. Koehler, F. Stapelfeldt, Ber. DKG 27 (1950).
15. Kieslinger, K., Die neue österreichische Gesteinsnormung. Geologie und Bauwesen, Jg. 20, 1953, 1–5.
16. Landolt-Börnstein (1923) Hw. II 1259. aus Messungen von H. Hecht (bei 0–100 Grad C).
17. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie, 1930 I/III/1, 2861.
18. Friedländer, I., Über die Wärmeleitfähigkeit einiger vulkanischer Gesteine. Gerl. Beitr. Geophys. Bd. 11. Kl. Mitt. S. 85, 1912.
19. Reich, H., Handbuch der Exp. Physik, Bd. 25/III, S. 45.
20. Jannetaz, E., Bull. soc. geol. France. (3) 4. 1876. 116.
21. Königsberger, J., und Mühlberg, M., Über Messungen der geotherm. Tiefenstufe etc. N. Jb. f. Min. etc. BB. 31, 1911, 107.
22. Knapp, W. J., J. Amer. Ceram. Soc. 26, (1943) Nr. 2, S. 48–55.
23. Niggli, P. und E., Gesteine und Minerallagerstätten, Birkhäuser Basel 1948, nach Messungen von Birsch und Clark.
24. Deicha, G. A., Flüssige Einschlüsse in Granit und seiner Gangfolgschaft und deren Bedeutung. N. Jb. Min. etc. Monatshefte 1952, S. 145.
25. Torkar, O., und Paulitsch, P., Die Anwendung der Mischkörpertheorie auf Gesteinsgefüge. Kalk, Zement, Gips 1954 im Druck.

Über die Degeneration feuerfester basischer Steine während ihrer Verwendung

Von F. Trojer, Radenthein

Étude sur la dégénération des briques réfractaires basiques au cours de leur utilisation

Par F. Trojer, Radenthein

(Mikroskopische Untersuchungen an gebrauchten basischen feuerfesten Steinen mit Beschreibung der Methodik. Vier Fälle werden behandelt: 2 Chrommagnetit-Gewölbesteine mit geringer und hoher Eisenoxydaufnahme, Bursting-ablauf und Änderung der Struktur eines reinen Magnetitsteins. Kurze Schlußfolgerungen.)

(Microscopic examination of used basic refractories. Four bricks were examined, namely two with high and two with low iron oxide pick-up. The process of bursting and structural changes in magnesite bricks. Conclusions.)

(Examens microscopiques de briques réfractaires basiques usagées avec description de la méthode. 4 cas sont traités: 2 briques de chrome-magnésie de voûte, l'une avec une faible et l'autre avec une plus forte absorption d'oxyde de fer, évolution du foisonnement et altération de la structure d'une brique de magnésie pure. Courtes conclusions finales.)

Die feuerfesten Auskleidungen von Siemens-Martinöfen weisen bekanntlich nicht unbeschränkte Haltbarkeiten auf. Sie sind verschiedenen Einflüssen ausgesetzt, die an gebrauchten Steinproben im erkalten Zustand untersucht werden können. In diesem Falle liegen natürlich nicht mehr die Hochtemperaturverhältnisse vor. Man ist bei vorhandenem Vergleichsmaterial aber ohne weiteres in der Lage, die Veränderung der bei Gebrauchstemperatur zu mehr als 70 bis 80% vorgelegenen festen Phasen festzustellen.

Die verschiedenen Einflüsse sind vor allem:

1. mechanische Beanspruchung,
2. Hochtemperatureinwirkungen und intensiver Wechsel derselben,
3. Zuwanderung flüssiger und fester Phasen, wie Schlackentröpfchen und Staub verschiedener Art,
4. Reaktionen mit Ofengasen.

Diese Einflüsse können stark variieren, je nachdem es sich um basische oder saure Mauerwerksteile handelt. Ebenso variieren sie bei allbasischer Auskleidung innerhalb ein und desselben Ofens. Diese Einflüsse und die damit verbundenen Verschleißerscheinungen sind in vielen Veröffentlichungen schon eingehend behandelt worden (1) (2) (3) (4) (5) (6). Eine ganz vorzügliche Zusammenfassung aller bis 1950 erschienenen Arbeiten bringt mit vielen eigenen Untersuchungen J. R. Rait (7). Rait beschäftigt sich in seinem Buch sehr ausgiebig mit den Wanderungserscheinungen flüssiger Phasen in feuerfesten Steinen. Seine Darlegungen stützen sich z. T. auf mikroskopische und chemische Untersuchungen einzelner ausgeprägter Zonen.

Die folgenden Ausführungen sollen einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen der feuerfesten basischen Auskleidungen der SM-Öfen darstellen. Es werden vier Fälle behandelt, die sich haupt-

Les garnissages réfractaires des fours Martin n'atteignent pas comme on sait des durées illimitées. Ils sont soumis à diverses influences qui peuvent être déterminées en examinant des échantillons de brique en état refroidi bien que dans ce cas les conditions de température élevée ne soient plus présentes. Cependant en faisant des comparaisons avec des briques pas encore utilisées il est possible de constater à plus de 70 à 80% le changement effectué des phases solides présentes pendant la température de service.

Parmi ces diverses influence comptent avant tout:

1. l'épreuve mécanique,
2. l'action de températures élevées et les variations intensives et brusques de celles-ci,
3. infiltration de phases fusibles et solides (gouttelettes de laitier et poussières de toute nature),
4. réaction avec les gaz de four.

Ces influences peuvent varier dans de fortes proportions selon qu'il s'agit de parties de maçonneries basiques ou acides. Elles varient également pour un revêtement complètement basique d'un seul et même four. Ces influences et les phénomènes d'usure qui les accompagnent ont déjà été traités en détail dans beaucoup de publications (1) (2) (3) (4) (5) (6). Un résumé particulièrement remarquable de tous les travaux parus jusqu'en 1950 est fourni avec beaucoup de recherches personnelles par J. R. Rait (7). Rait traite à fond dans son livre les phénomènes de migration de phases fusibles dans les briques réfractaires. Ses explications s'appuient surtout sur des examens microscopiques et chimiques des différentes zones estampées.

Les explications qui suivent doivent apporter une nouvelle contribution à la connaissance des altérations des revêtements réfractaires basiques des fours

sächlich durch Zuwanderung flüssiger und fester Phasen ergeben.

1. Veränderung der Mineralführung in einem Chrommagnetstein aus einem Gewölbe bei geringer Eisenoxydzuwanderung,
2. dasselbe bei starker Eisenoxydzuwanderung,
3. Ablauf des Burstings in einem Chrommagnetstein der Stirnwand,
4. Veränderungen in einem reinen Magnetstein durch Eisenoxydzuwanderung.

Vorerst aber einige Erläuterungen zur Untersuchungsmethodik: Feuerfeste Steine werden in ihrem Phasenaufbau bekanntlich am besten charakterisiert durch mikroskopische und chemische Untersuchungen.

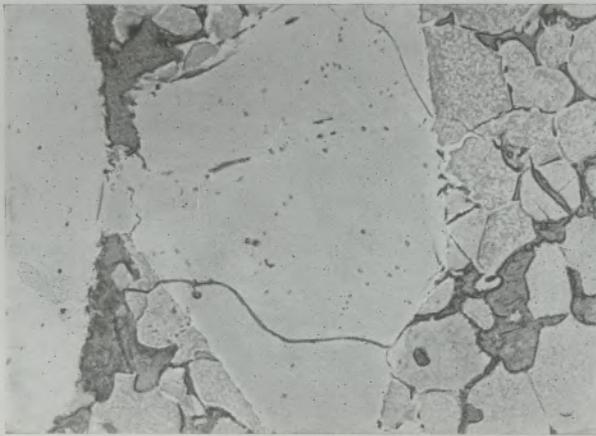


Abb. 1 150x
Kalte Seite, 140 mm, H₂SO₄

Hierzu entnimmt man dem zu untersuchenden Stein eine nicht zu große örtlich definierte Probe, welche mit dünnen Sägeblättern symmetrisch auseinandergeschnitten wird. Die eine Hälfte dient als Analysenmaterial, die andere als Ausgang für einen Anschliff. Derartige Untersuchungen sind mikroskopisch wegen der Kleinheit der Kristalle vorteilhaft nur im Auflicht anhand von Anschliffen ausführbar. Verschiedene moderne Veröffentlichungen gehen schon von dieser Tatsache aus. Leider findet man aber in der Literatur noch immer interessante Arbeiten, die mit Dünnschliffbildern belegt sind, mit welchen aber der Leser nicht viel anfangen kann. Gewiß zeigen die Anschliffe bei der Mineralbestimmung in manchen Fällen nicht genügend Bestimmungsmerkmale der Kristallphasen. In solchen Fällen kann man der Durchlichtmerkmale nicht entbehren. Trotzdem ist es aber zweckmäßig, auf Dünnschliffe zu verzichten und sich statt dessen der Pulverpräparate zu bedienen. Man legt sich daher vom Analysenpulver einen kleinen Bruchteil desselben für diesen Zweck beiseite. Die Pulverpräparate werden in der bekannten Weise in Ölen bekannter Lichtbrechung untersucht. Durch die Kombination: Auflicht (Anschliff) und Durchlicht (Pulverpräparat) kann man dann genügend Merkmale der einzelnen Phasen feststellen. Es

Martin. Il sera question de 4 cas qui résultent avant tout de l'infiltration par phases fusibles et solides.

1. Altération de la structure minérale d'une brique de chrome-magnésie de voûte avec faible absorption d'oxyde de fer.
2. même étude avec plus forte absorption d'oxyde de fer.
3. évolution du foisonnement d'une brique de chrome-magnésie.
4. altération de la structure d'une brique de magnésie pure par absorption d'oxyde de fer.

Auparavant, donnons cependant quelques explications sur la méthode d'examen. Comme on le sait, les briques réfractaires sont de préférence caractérisées quant à leur constitution des phases par des examens microscopiques et chimiques. A cet effet, on prélève sur la brique à examiner un échantillon d'une définition locale pas trop grande, que l'on découpe symétriquement à l'aide de scie à lame fine. Une moitié sert pour l'analyse et l'autre pour la préparation de la lame mince. De tels examens, par suite de la petitesse des grains, doivent de préférence être faits au microscope seulement en lumière incidente à l'aide de lames minces. Différents ouvrages modernes sont basés sur ce fait, mais malheureusement trouve-t-on encore dans la littérature d'intéressants travaux qui contiennent des photographies de pellicules minces, dont le lecteur ne peut faire un grand usage. Bien sûr, dans certains cas, les lames minces ne fournissent pas suffisamment d'indications décisives sur les phases cristallines pour la détermination des minéraux. Dans ces cas-là, on ne peut pas se passer des indices de réfraction. Malgré cela, il est judicieux de renoncer aux pellicules minces et de se servir à leur place de préparations pulvérulentes. A cet effet, on mettra donc de côté

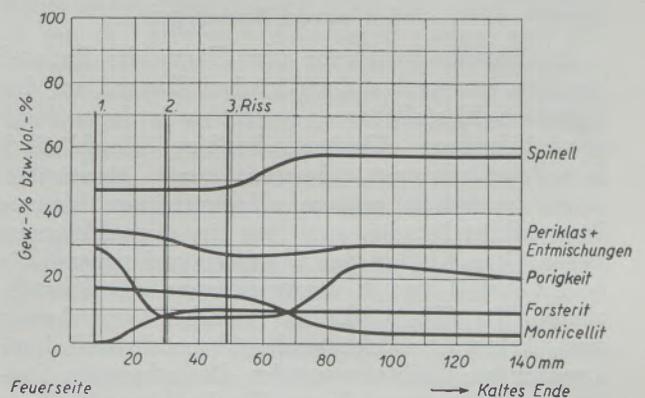


Abb. 1a

une petite fraction de la poudre destinée à l'analyse. Les préparations pulvérulentes sont examinées selon la méthode connue d'immersions dans l'huile. Grâce à la combinaison: lumière incidente (lames minces) et transparence (préparations pulvérulentes) l'on peut déterminer alors suffisamment de caractéristi-

zählen dazu: Polierhärte, Reflexionsfarbe, Reflexionsvermögen (photometrische Messung nach M. Berek, Photometer von E. Leitz), Bireflexion einschließlich der ungefähren Absorptionsverhältnisse, deren Dispersion, Ätzeigenschaften, Farbe im Durchlicht, Lichtbrechung, Doppelbrechung, Winkel der optischen Achsen und deren Dispersion, Spaltbarkeit, ungefähre Dichte (Mikro-Schwebemethode) usw. Selbstverständlich kommen nur aufrecht gebaute Mikroskope und nicht gestürzte Metallmikroskope in Betracht. Die zu untersuchenden Materialien sind in der Regel porös und weisen oft unterschiedlich harte Phasen

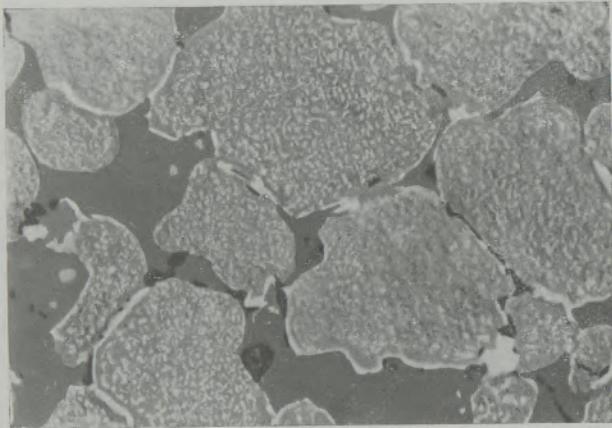


Abb. 2
Kalte Seite, 140 mm, H₂SO₄ 430x

auf. Eine reliefarme Politur der Anschiffe ist daher bei kleinen Kristallgrößen von besonderer Wichtigkeit. Eine neue Poliermethode auf Holzscheiben, wie sie in (8) veröffentlicht wurde, leistet bei solchen Arbeiten beste Dienste. Das Bildmaterial, welches ausschließlich von derartig hergestellten Anschliffen stammt, dürfte jeden davon überzeugen.

1. Chrommagnetitsteine vom Typus des Radex-E bestehen im ungebrauchten frischen Zustand aus den folgenden Kristallphasen, gereiht nach deren Mengenverhältnissen: Chromit, Periklas, einschließlich Spinellentmischungen, Forsterit und Monticellit. Selten enthalten größere Chromitkörner kleinste Pyroxenkristalle, die stets nur in abgeschlossenen glaserfüllten Klüften des Chromits vorkommen. Die beiden Abb. 1 und 2 charakterisieren die Kristallphasen. Die Abb. 1 gibt bei 150facher Vergrößerung zwei hellweiß reflektierende Chromitkristalle mit umgebenden Periklasen wieder. Die schwarzen Stellen sind überwiegend Poren. Die Periklase (MgO + Entmischungen) werden meist von Forsterit (Mg₂SiO₄) und selten von Monticellit (CaMgSiO₄) eingesäumt. Dies kommt bei stärkerer Vergrößerung (Abb. 2 430x) nach Ätzung mit alkohol. H₂SO₄ bestens zum Ausdruck. Die Periklase sind vollgefüllt mit Entmischungen der Zusammensetzung (Mg, Fe)·(Fe, Cr, Al)₂O₄ und dadurch summarisch wesentlich heller als dem Reflexionsvermögen des reinen Periklases entspricht. Die grauen Umsäumungen (das

ques des différentes phases. Parmi ces caractéristiques citons: dureté au polissage, teinte de réflexion, pouvoir réflecteur (mesure photométrique selon M. Berek). Biréfringence y compris les conditions approximatives d'absorption, leur dispersion, les propriétés d'attaque chimique, teinte de transparence, réfraction de la lumière, double réfraction, angle des axes optiques et leur dispersion, fissilité, compacité approximative (microimmersion), etc. Bien entendu, il n'est question que de microscopes habituels et non de microscopes métallographiques. Les matériaux à examiner sont en général très poreux et souvent comportent des phases de différentes duretés. Un polissage exempt de relief des lames minces est donc, pour des cristaux de petite dimension, d'une importance particulière. Une méthode nouvelle de polissage sur disques en bois, telle qu'elle a été publiée (8), rend pour de tels travaux les meilleurs services. L'ensemble des figures présentées, provenant de lames minces exclusivement obtenues de cette façon, doit en convaincre chacun.

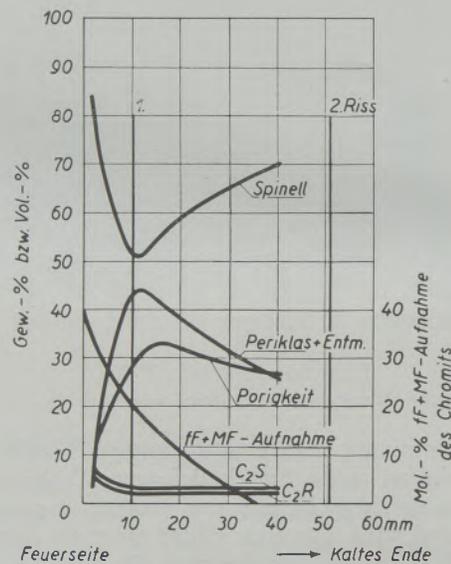


Abb. 2a

1. Les briques de chrome-magnésie du type Radex-E, à l'état neuf, se composent des phases cristallines citées selon leur proportion quantitative: chromite; périclase avec inclusions de spinelle, Forsterite et Monticellite. Rarement des plus gros grains de Chromite renferment de très petits cristaux de Pyroxène, qui toujours ne se trouvent que dans des enclaves fermées remplies de verre. Les figures 1 et 2 caractérisent les phases cristallines. La fig. 1 représente, au grossissement de 100, deux cristaux de Chromite à réflexion blanc clair, bordés de Périclase. Les régions noires sont en majeure partie des pores. Les plages de Périclase (MgO + inclusions) sont le plus souvent ourlés de Forsterite (Mg₂SiO₄) et rarement de Monticellite (CaMgSiO₄). Ce fait apparaît le mieux à grossissement plus élevé (fig. 2 G = 285) après attaque à l'acide sulfurique alcoolisée.

Bild entspricht nicht dem Durchschnitt) sind Forsterit, die durch Ätzung im Bild schwarz erscheinenden Zwickel Monticellit. Die Chromitkristalle zeigen im Innern ab und zu Entmischungen von $(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_3$, welche häufig durch oxydierenden Steinbrand zustandekommen. Die $(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_3$ -Entmischungen gibt die Abb. 3 wieder.

Die drei Bilder sind bereits ein Vorgriff auf die weiteren Erläuterungen. Sie stammen vom kalten Ende eines 142 mm langen gebrauchten Chrommagnetsteinsteins aus einem SM-Ofengewölbe mit geringer Eisenoxydaufnahme. Mit Ausnahme eines etwas höheren Oxydationsgrades des Chromerzes (Abb. 3) sind aber die Bilder völlig identisch mit einem frischen Stein.

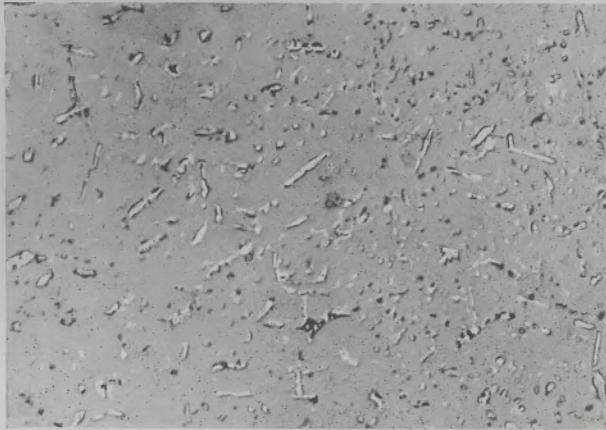


Abb. 3 150x
Kalte Seite, 140 mm

Les plages de Périclase sont remplies d'inclusions de composition $(\text{Mg, Fe}) (\text{Fe, Cr, Al})_2\text{O}_4$ et par-la même sensiblement plus claires au total que ne le permet la capacité de réflexion du Périclase pur. Les ourlets gris (la figure ne correspond pas à la moyenne) sont de la Forstérite, les coins, qui par attaque chimique apparaissent noirs sur la figure, de la Monticellite. Les cristaux de Chromite montrent intérieurement de temps à autre des inclusions de $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$, qui proviennent souvent d'une cuisson oxydante des briques. Les inclusions $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ sont représentées à la figure 3.

Les trois figures constituent une anticipation sur les explications ultérieures. Elles se rapportent à

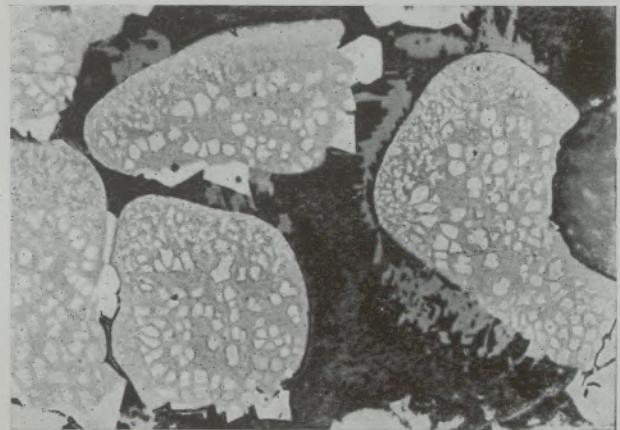


Abb. 4 430x
4 mm, H_2SO_4

Der gebrauchte Chrommagnetstein war parallel dem Temperaturgefälle durchschnitten worden. Unmittelbar feuerseitig trifft man bei den Silikaten keinen Forsterit mehr an. Die Silikate sind dort überwiegend Monticellit, wozu sich an der feuerseitigen Steinoberfläche noch etwas Merwinit ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) gesellt. 4 mm hinter der Feuerseite treten zunächst in geringer Menge ausgesprochene Verdrängungsreste von Forsterit auf, die in reichlich Monticellit eingebettet sind. Die Abb. 4 gibt die Silikatgesellschaft nach Ätzung mit alkohol. H_2SO_4 wieder. Darin ist der Monticellit wieder schwarz gefärbt, die zerfransten Forsteritreste erscheinen grau. Die großen rundlichen Periklase sind bedeutend stärker mit Entmischungen aufgefüllt, als dies kaltseitig zutrifft. An den Periklasoberflächen sitzen Spinellkristalle in achsenparalleler Orientierung auf. Rechts im Bilde ist eine runde Pore angeschnitten. Ungeätzt kann man den Forsterit wegen des gleichen Reflexionsvermögens vom Monticellit nicht unterscheiden, wie dies die Abb. 5 7 mm hinter der Feuerseite darlegt. In ihr liegen dieselben Verhältnisse wie in Abb. 4 vor, sie enthält nur etwas mehr Chromit. 30 mm hinter der Feuerseite tritt bedeutend mehr Forsterit ohne ausgeprägte Verdrängungserscheinungen auf. Die Abb. 6 enthält außer Silikaten (nur Monticellit geätzt) schön rekti-

l'extrêmité froide d'une brique de chromemagnésie usée sur une longueur de 142 mm provenant d'une voûte de four Martin, avec faible absorption d'oxyde de fer. A l'exception d'un degré quelque peu plus élevé de l'oxydation du minerai de chrome (fig. 3) les clichés obtenus sur une brique neuve sont toutefois identiques. La brique de chrome-magnésie usagée a été découpée parallèlement à la décroissance de température. A la face immédiate au feu on ne rencontre plus de Forsterite dans les silicates. Là les silicates sont avant tout constitués par de la Monticellite, qu'accompagne à la face au feu de la brique encore un peu de Merwinite ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$). A 4 mm de la face au feu on rencontre d'abord en faible quantité de véritables restes de déplacements de Forsterite qui sont enrobés de beaucoup de Monticellite. La figure 4 représente l'association des silicates après attaque à l'acide sulfurique alcoolisée. La Monticellite y est à nouveau de couleur noire, les restes frangés de Forsterite apparaissent en gris. Les gros cristaux de Periclase arrondis sont sensiblement plus remplis d'inclusions que dans la face froide. Aux faces du Periclase sont fixés des cristaux de Spinelle orientés parallèlement à l'axe. A droite de la figure il y a une entamure de pore ronde. Sans l'attaque chimique on ne pourrait pas distinguer la

stallisierte Chromitkristalle mit Periklas-Entmischungen. 39 mm hinter der Feuerseite fehlt schon jede Spur einer Forsterit-Verdrängung, trotzdem noch immer reichlich Monticellit vorliegt, Abb. 7. Reflexionsmessungen an den Chromitkristallen zeigen, daß diese feuerseitig nicht mehr als max. 6 Mol-% Magnetit (FeFe_2O_4) in fester Lösung aufnehmen. Auf Grund der Lichtbrechung der Silikate Forsterit ($n_Y = 1,651 \pm 0,001$) und Monticellit ($n_Y = 1,647 \pm 0,001$) enthalten diese von der kalten bis zur heißen Seite keine Ferrosilikat-Komponenten in fester Lösung.

Forsterite de la Monticellite par suite de leur égale capacité de réflexion ainsi que le montre la figure 5 à 7 mm de la face au feu. Elle comporte la même situation que la figure 4 sauf qu'elle renferme un peu plus de Chromite. A 30 mm de la face au feu on trouve sensiblement plus de Forsterite sans phénomène de déplacements caractérisés. La figure 6 renferme entre des silicates (attaqués chimiquement) des cristaux de Chromite bien recristallisés. A 39 mm de la face au feu toute trace de déplacement de Forsterite disparaît déjà, malgré la présence toujours importante de Monticellite, figure 7. Des mesures

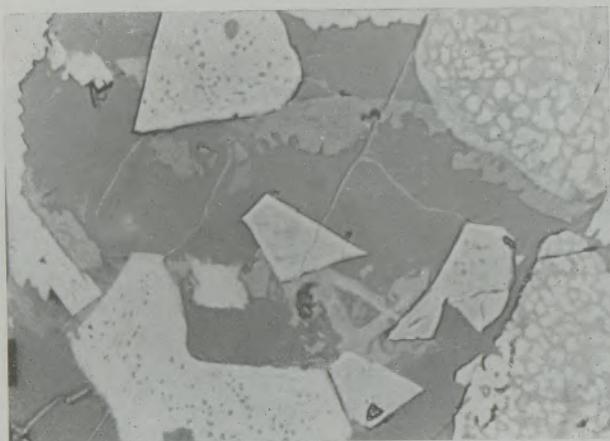


Abb. 5 430x
7 mm, ungeätzt

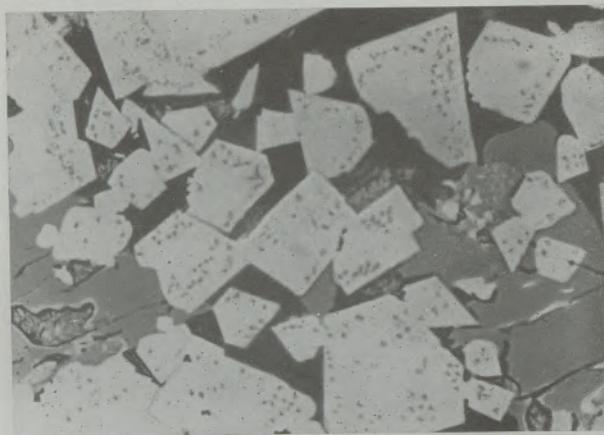


Abb. 6 430x
30 mm, H_2SO_4

Die Klarheit der Kristallbegrenzungen und die hohen Kontraste durch das Ätzen erlauben auch eine bequeme Auszählung der Kristallphasen (an Dünnschliffen völlig unmöglich). Die Ergebnisse sind im Diagramm 1 dargestellt. Entsprechend den Gehalten an Forsterit und Monticellit am kaltseitigen Ende weist der Stein ungefähr 5,0 Gew.-% SiO_2 und 1,1 Gew.-% CaO auf. Die gezeichneten Kurven wurden aus 10 Meßbereichen mit einer Meßlänge von

de réflexion des cristaux de Chromite montrent que ceux-ci n'ont absorbé à la face au feu pas plus de 6 Mol-% au maximum de Magnetite (FeFe_2O_4) en solution solide. La mesure des indices de réfraction des silicates montre que la Forsterite ($n_Y = 1,651 \pm 0,001$) et la Monticellite ($n_Y = 1,647 \pm 0,001$) ne contiennent depuis le côté froid jusqu'au côté chaud aucun composé de Ferrosilicate en solution solide.

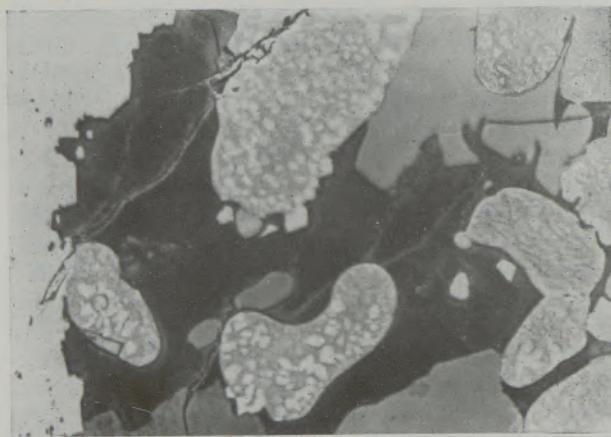


Abb. 7 430x
39 mm, H_2SO_4



Abb. 8 150x
10 mm, HNO_3

1172 mm abgeleitet. Der Verlauf der Porosität zeigt darin genau an, wo die dichte Zone im Stein auftritt. Dortselbst verzeichnet man eine besondere Anreicherung von Monticellit, der sich feuerseitig durch zuwandernde Schlackentröpfchen und Kalkstaub auf Kosten des Forsterites bildete und über Monticellit-ähnliche Schmelzen hier zuwanderte. Der reine Periklas konnte nicht vermessen werden, da diese Phase von ihren Entmischungen infolge der Kleinheit meßtechnisch nicht zu trennen war. Die Kurve gibt daher den Verlauf von Periklas + Entmischungen wieder. Kaltseitig haben sie durch den Steinbrand, bezogen auf den gesamten Mineralinhalt, etwa 4 % Chromitkomponenten übernommen. In der dichten Zone tritt eine vorübergehende Verringerung der Periklas-Ge-

La netteté des contours des cristaux et les grands contrastes par attaque chimique permettent aussi une énumération aisée des phases cristallines (totalement impossible avec des lames minces). Les résultats sont donnés par le diagramme 1. Selon les teneurs en Forsterite et en Monticellite, à l'extrémité froide, la brique décèle environ 5,0 de SiO_2 et 1,1 de CaO . Les courbes tracées ont été déduites de 10 portées de mesure d'une longueur de 1,172 mm (table d'intégration de E. Leitz-Wetzlar). La courbe de la porosité y indique exactement où se trouve la zone compacte de la brique. C'est là même que l'on note un enrichissement particulier en Monticellite, qui se formera à la face au feu par immigration de gouttelettes de laitier et de poussier de chaux au détriment

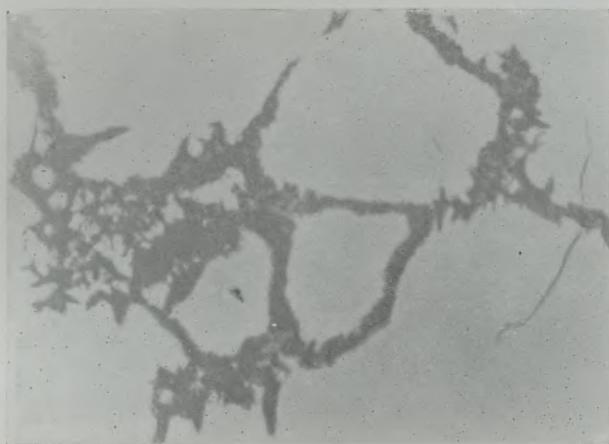


Abb. 9 1050x
3 mm

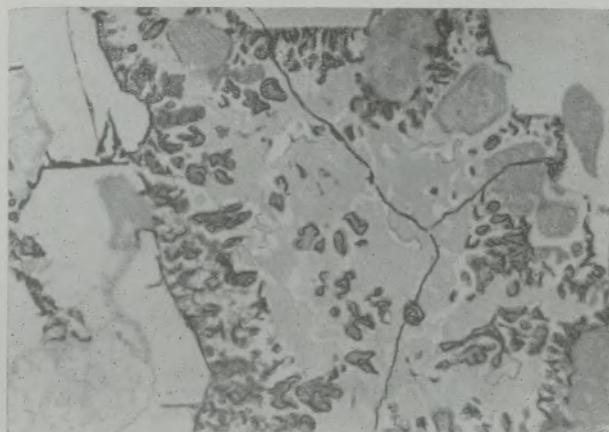


Abb. 10 500x
 HNO_3

halte durch Verdünnung durch die Silikate ein. Unmittelbar feuerseitig vermehren sie sich etwas durch starke Aufnahme von Chromitkomponenten. Der Chromit nimmt parallel dazu durch teilweise Einwanderung in Periklas etwas ab. Die Lage der Risse in der dichten Zone, von denen drei festgestellt werden konnten, ist durch senkrechte Striche eingetragen.

2. Veränderung der Mineralführung in einem Chrommagnetstein aus einem SM-Ofengewölbe mit hoher Eisenoxydaufnahme. Dieser Fall kann kürzer gefaßt werden, da sich jetzt verschiedenes wiederholt. Der Stein enthielt ungebraucht 4,1 % SiO_2 und 0,8 % CaO . Für die analoge Untersuchung stand nur eine feuerseitige Ablösung zur Verfügung, da der betreffende Ofen zu derselben Zeit noch lief. In dieser Ablösung sind die üblichen Silikate (Forsterit und Monticellit) zu Dikalziumsilikat völlig umgesetzt. Dieses Dikalziumsilikat (Ca_2SiO_4) ist mit noch einer Phase der Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_5$ in eutektischer Struktur vergesellschaftet (Abb. 8). Unmittelbar feuerseitig sind sämtliche Periklase durch intensive Eisenoxydzuwanderung über Bildung von Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) verdrängt. Das neugebildete MgFe_2O_4 tritt nicht als selbständige Phase

de la Forsterite, et qui s'acheminera ici sous forme de Monticellite ou composés fusibles analogues. Le Périclase pur n'a pu être mesuré, car cette phase ne peut être différenciée par mesure de ses ségrégations par suite de leur petitesse. La courbe reproduit donc l'évolution des cristaux de Périclase avec d'autres corps cristallisés dans le mélange. Dans le côté froid ils ont absorbé par la cuisson de la brique, par rapport à la teneur totale de minerai, environ 4 % de composés de Chromite. Dans la zone compacte intervient une diminution passagère de la teneur en Périclase par dilution avec les silicates. Immédiatement à la face au feu ils se multiplient quelque peu par forte absorption de composés de Chromite. La teneur en Chromite baisse parallèlement quelque peu par suite de sa mise en solution partielle dans le Périclase. La position des fissures dans la zone compacte, dont on a pu en déterminer trois, est indiquée par des traits verticaux.

2. Altération de la structure minérale d'une brique de chrome-magnésie d'une voûte de four Martin avec une grande absorption d'oxyde de fer.

Ce cas peut être plus abrégé, car il y a certaines répétitions. La brique contenait, non usagée, 4,1 % de SiO_2 et 0,8 % de CaO . Pour l'examen analogue

auf, sondern geht mit Chromit eine feste Lösung ein. Die Abb. 9 stammt aus dem Bereich 3 mm hinter der Feuerseite. In diesem Bereich ist die Verdrängung des Periklases gerade noch nicht abgeschlossen. Parallel dazu haben die Chromitkristalle erhebliche Mengen an Fe_3O_4 aufgenommen. Feuerseitig sind es auf Grund von Reflexionsmessungen 40 Mol-% (Fe, Mg) Fe_2O_4 . Auch die $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_5$ -Phase ist feuerseitig reicher an Eisenoxyd als 50 mm dahinter. Mittels Integrationstisch ausgezählt ergibt sich Diagramm 2, welches gegenüber dem vorherigen Diagramm 1 durch die Zuwanderung von sehr viel Fe_3O_4 und offenbar Kalkstaub völlig anders aussieht. Man erkennt darin die Vollaugung der Periklase mit

l'on ne disposait que d'un écaillage de la face au feu, car le four en question était encore en service. Dans cet écaillage les silicates usuels (Forsterite et Monticellite) sont complètement décomposés en silicate bicalcique. Ce silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) est encore associé à une phase de la composition $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_5$ dans une structure eutectique. Immédiatement à la face au feu tous les cristaux de Périclase sont transformés par une absorption intensive d'oxydes de fer avec formation de Ferrite de magnésium (MgFe_2O_4). Cette nouvelle formation MgFe_2O_4 ne se présente cependant pas comme indépendante, mais passe avec le Chromite en une solution solide. La figure 9 provient de la zone

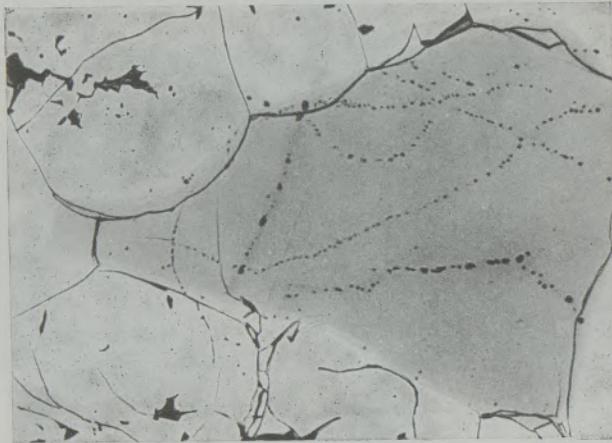


Abb. 11 110x
Ölimmersion

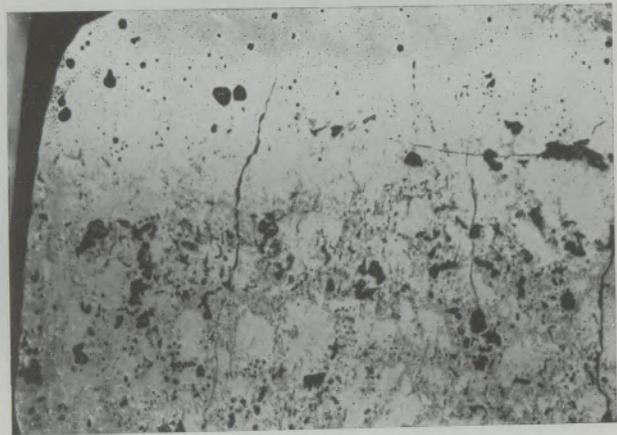


Abb. 12 4x
Übersicht

Spinellkomponenten und dazu eine Abnahme des Chromites, den Beginn der Periklas-Verdrängung (12 mm hinter der Feuerseite) und wieder eine gleichzeitige Spinell-Vermehrung bis zur völligen Aufzehrung des Periklases. Der Verlauf der Porigkeit wird stark beeinflusst durch sich abzeichnende größere Löcher.

3. Der Ablauf des Burstings in einem Chrommagnesitstein einer Stirnwand. Diese sehr wohl bekannte Erscheinung wird durch Zusammentreffen von Eisenoxiden ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{FeO}$) mit Chromit verursacht. Flüssiges Eisenoxyd ist gefährlicher als festes, d. h. diese Erscheinung bekommt wesentliche Bedeutung bei Temperaturen über 1400°C . Über die Details des Burstings wurde schon verschiedentlich veröffentlicht. Man weiß darüber folgendes (9): Das flüssige Eisenoxyd löst sich in beträchtlichen Mengen in den randlichen Chromitpartien und wird dabei unter Bildung einer Fe_3O_4 -reichen Mischkristall-Hülle kristallin. Der Lösungsvorgang geht aber infolge des nun herrschenden sehr großen Lösungsgefälles zwischen Chromit und Mischkristall-Hülle in Richtung eines Lösungsausgleiches weiter, wodurch ein Wachstum ohne flüssige Phase, also im festen Zustand, eintritt. Es kommt zu einem Aufbrechen der Mischkristall-Hüllen und dadurch zu einem un-

à 3 mm de la face au feu. Dans cette zone le déplacement du Périclase est tout juste encore inachevé. Parallèlement à cela, les cristaux de Chromite ont absorbé une quantité importante d'oxyde de fer. A la face au feu des mesures de réflexion révèlent 40 Mol-% de (Fe, Mg) Fe_2O_4 . De même la phase $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_5$ est à la face au feu plus riche en oxyde de fer que 50 % plus loin. A l'aide de la table d'intégration on a le dénombrement du diagramme 2 qui, comparativement au diagramme 1, apparaît tout différent en raison de l'immigration de beaucoup d'oxyde de fer et de toute évidence de poussier de chaux. On y reconnaît l'absorption du Périclase saturé de composés de Spinelle, et en outre une décroissance du Chromite, le début de l'altération du Périclase (12 mm derrière la face au feu) et à nouveau une croissance simultanée de Spinelle jusqu'à absorption totale du Périclase. Le développement de la porosité est fortement influencé par des trous plus grands se distinguant nettement, et qui surchargent la porosité de la brique.

3. Evolution du foisonnement dans une brique de chrome-magnésie d'un mur de frappe. Ce phénomène bien connu est occasionné par la rencontre de l'oxyde de fer, qui contient ou fournit de la

verhältnismäßig hohen Raumbedarf. Makroskopisch drückt sich dieses Wachstum in einem Aufblähen der Steinoberflächen aus. Das Ausmaß der Aufblähung wird von der dargebotenen Chromitoberfläche bestimmt. Solchen Blähungserscheinungen können Chrommagnesitsteine in Stirnwänden ausgesetzt sein. Die mikroskopische Untersuchung der Oberfläche eines Steines mit hohem Bursting nach Entnahme aus der Stirnwand veranschaulicht die obigen Erläuterungen: Die mineralogische Zusammensetzung einer solchen Aufblähung war, gereiht nach den Mengenverhältnissen: Chromit mit Fe_3O_4 -reichen Mischkristallsäumen, Periklas, $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_5$ und Ca_2SiO_4 . Die Abb. 10 zeigt diese Mineralgesellschaft nach Ätzung mit alkoh. HNO_3 und darauf folgender Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$. Infolge des kleinen Aus-

magnésie, avec le Chromite. L'oxyde de fer fluide est plus dangereux que le solide, c'est-à-dire que ce phénomène gagne en importance à des températures supérieures à 1400°C . Il a déjà été beaucoup publié sur les détails du foisonnement. On en sait ce qui suit (9): l'oxyde de fer fluide se dissout en quantité considérable dans les parties de Chromite de bordure et devient alors cristallin avec formation d'une gaine de cristaux mixtes riches en Magnetite. Le processus de dissolution se poursuit par suite de la très grande inclinaison maintenant créée à la dissolution entre le Chromite et la gaine de cristaux mixtes dans la voie d'un équilibre, provoquant par-là une croissance sans phase liquide, donc à l'état solide. Cela va jusqu'à l'éclatement de la gaine de cristaux mixtes et par-là à un encombre-

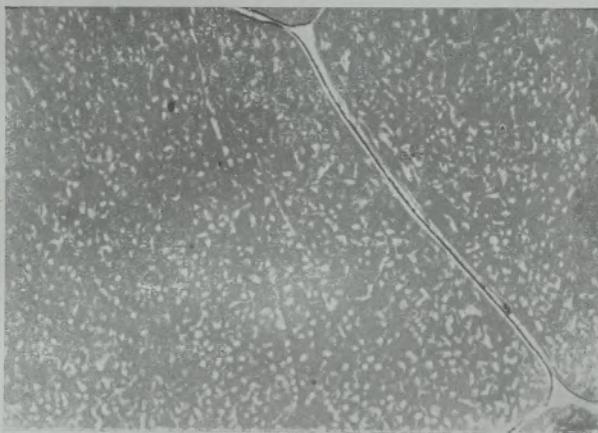


Abb. 13 370x
8 mm



Abb. 14 370x
6 mm

schnittes entspricht sie nicht den obigen Mengenverhältnissen. Chromit und Mischkristallsäume sind weiß, $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_5$ erscheint in grauer, Ca_2SiO_4 in schwarzer Farbe. Die beiden letzteren Phasen sind miteinander und mit hellreflektierenden Spinellen eutektisch verwachsen. Die meisten Chromite sind nach Art der Abb. 11 (Ölimmersion) angegriffen. Man erkennt deutlich die hellen Fe_3O_4 -reichen Mischkristallsäume. Die darunterliegenden Chromitpartien sind beträchtlich aufgeklüftet. Die Klüfte setzen sich durch die Mischkristallhüllen fort. Welches andere Instrument als das Mikroskop könnte besseren Einblick in diesen Vorgang bieten?

Die chemische Zusammensetzung (10) der Steinoberfläche war: SiO_2 1,65, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bestimmt als Fe_2O_3 55,40, Cr_2O_3 14,44, Al_2O_3 13,80, CaO 3,63 und MgO 12,08 (Differenz). Der Stein enthielt etwa 50% zugewanderte Eisenoxyde und nahm darüber hinaus beträchtliche Mengen an CaO auf.

4. Veränderungen in einem reinen Magnesitstein durch Eisenoxydzuwanderung. Ein Spezialstein aus sehr reiner Schmelzmagnesia (11) aus einer Stirnwand zeigte natürlich kein Bursting, aber durch die Beaufschlagung von Eisenoxyden ebenfalls Änderun-

ment disproportionnellement élevé. Macroscopiquement cette croissance s'exprime en un gonflement de la surface de brique. L'importance du gonflement est déterminée par la surface de Chromite présent. Les briques de chrome-magnésie des murs de frappe peuvent être exposées à ces phénomènes de gonflement. L'examen microscopique de la surface d'une brique fortement sujette au foisonnement, prélevée dans un mur de frappe, illustre les explications qui précèdent: la composition mineralogique d'un tel gonflement était, ordonnée selon le rapport des quantités: Chromite avec des ourlets de cristaux mixtes riches en Magnetite. Périclase $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_5$ et Ca_2SiO_4 . La figure 10 montre cette association minérale après attaque chimique à l'acide nitrique alcoolique (HNO_3) et le traitement qui la suivit avec $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$. Par suite de la coupe réduite elle ne correspond pas au rapport des quantités ci-dessus. Le Chromite et les cristaux mixtes de l'ourlet sont blancs, $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_5$ apparaît en gris et Ca_2SiO_4 en noir. Ces deux dernières phases sont imbriquées eutectiquement entre elles et avec des Spinelles à réflexs clairs. La plupart des Chromites est attaquée (immersion à l'huile) selon le type de la figure 11. On reconnaît clairement les cristaux mix-

gen im Kristallaufbau. Insbesondere die Periklase neigen durch Eisenoxydaufnahme zur Sammelkristallisation und damit Auslöschung des Steingefüges gemäß Abb. 12. Hier ist ein polierter Querschnitt zur Oberfläche des gebrauchten Steines bei schwacher Vergrößerung im Auflicht wiedergegeben. Die untere Hälfte des Bruchstückes gibt das unveränderte Stein-

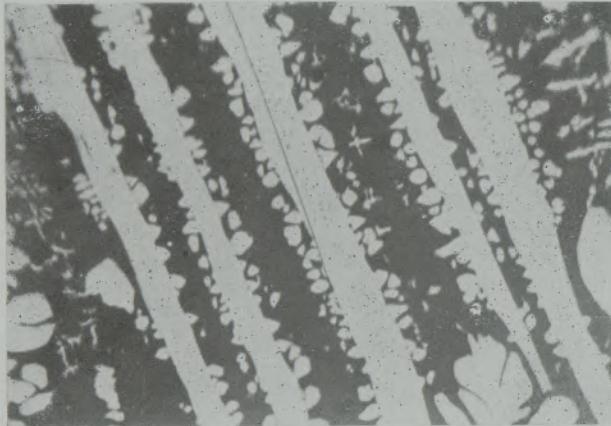


Abb. 15 370x
4 mm

gefüge wieder, die obere Hälfte zeigt durch starke Erhöhung des Reflexionsvermögens die Zunahme von Eisenoxyd an, die bereits knapp unterhalb der Oberfläche das Optimum erreicht. Man erkennt deutlich das allmähliche Verschwinden der Porigkeit.

Betrachtet man die Mikrostruktur in 2-mm-Abständen, angefangen 10 mm unter der heißen Oberfläche, so kann man folgendes feststellen: 10 mm hinter der heißen Seite zeigen die Periklase $MgFe_2O_4$ -Entmischungen in der für den Stein charakteristischen Menge (Abb. 13). Von dieser Stelle ab ändern sich die ursprünglichen Verhältnisse bis zur Feuerseite sehr weitgehend. 6 mm hinter der Feuerseite zeichnet sich bereits eine beträchtliche $MgFe_2O_4$ -Anreicherung ab, Abb. 14. Natürlich haben sich die Anteile an $MgFe_2O_4$ nach der Ofenabstellung durch langsame Abkühlung völlig entmischt. Die Entmischungen sind dendritisch und im Periklas achsenparallel orientiert. Die folgenden Abb. 15, 16 und 17, letztere von der Oberfläche, geben die immer stärker werdende Eisenoxydaufnahme und die damit parallel laufende $MgFe_2O_4$ -Bildung wieder. Nicht selten treten die Entmischungen, wenn sie reichlicher vorhanden sind, in Lamellen parallel (100) des Periklases auf. Bei der Verwendungstemperatur (im Ofen) sind auf alle Fälle die Eisenoxyd-ärmeren Periklase etwa 4 mm hinter der Feuerseite homogene Mischkristalle. Nicht kann man das aber von den sehr eisenoxydreichen Periklasen der Feuerseite annehmen. Dort entstehen in den Periklasen über deren Lösungsfähigkeit hinaus derart viele und große Magnesiumferrit-Individuen, daß man sie nicht mehr als Entmischungen ansprechen kann. In diesen Bereichen tritt neben den Periklasmischkristallen auf alle Fälle auch schon freies

tes de l'ourlet en clair. Les parties de Chromite sousjacentes sont considérablement fissurées. Les fissures se prolongent par des gaines de cristaux mixtes. Quel autre instrument que le microscope pourrait offrir un meilleur coup d'oeil dans ce phénomène?

La composition chimique (10) de la surface de brique était: SiO_2 1,65, $FeO+Fe_2O_3$ déterminé que Fe_2O_3 55,40, Cr_2O_3 14,44, Al_2O_3 13,80, CaO 3,63 et MgO 12,08. La brique contenait environ 50% d'oxyde de fer absorbé et absorba en outre une quantité considérable de CaO .

4. Altération de la structure par absorption d'oxyde de fer d'une brique de magnésie pure. Une brique spéciale de magnésie très pure électrofondue (11) prélevée au mur de frappe ne présentait naturellement pas de foisonnement, mais du fait des bombardements par l'oxyde de fer, des altérations également dans la structure cristalline. Le Périclase surtout a tendance, par absorption d'oxyde de fer, à concentration des cristaux et par-là à dislocation de la structure de la brique selon figure 12. Nous reproduisons ici une coupe transversale polie vers la surface de la brique usagée avec un faible grossissement en lumière réfléchi. La moitié inférieure du morceau reproduit la structure intacte de la brique, la moitié supérieure révèle par la forte augmentation du pouvoir de réflexion l'absorption d'oxyde de fer, qui à peine sous la surface atteint le maximum. On reconnaît nettement la graduelle disparition de la porosité.



Abb. 16 370x
2 mm

Si l'on considère la microstructure à intervalles de 2 mm, en commençant 8 mm sous la face chaude, on peut constater ce qui suit: 10 mm derrière la face chaude le Périclase montre les inclusions $MgFe_2O_4$ dans les quantités caractéristiques pour la brique (figure 13). Depuis cet endroit les proportions initiales se modifient très largement jusqu'à la face au feu. A 6 mm de la face au feu se distingue un considérable enrichissement $MgFe_2O_4$, figure 14.

Magnesiumferrit auf, welches aber unter Vermittlung von Platzwechselforgängen nicht nur außerhalb der Periklase, sondern auch innerhalb derselben zur Kristallisation gelangt. Die Silikatphasen des betreffenden Magnesitsteins unterlagen keiner Veränderung oder Vermehrung. Sie bestanden aus Dikalziumsilikat, welches gegenüber den unter Punkt 3 aufgezeigten Bedingungen beständig bleibt.

Überblickt man diese unvollständige Auswahl von Beispielen, so fallen doch die ganz beträchtlichen Änderungen in der Phasenzusammensetzung und deren Strukturverhältnisse, kurz die beträchtliche Degeneration auf. Die einzelnen Degenerationsarten sind in ihren Folgen nicht gleichartig. Degenerationen treten immer auf, sie verursachen eine völlige Änderung der Steineigenschaften und sind damit zu einem gewissen Anteil an dem Verbrauch der Steine beteiligt. Ihre Bedeutung im einzelnen hängt aber auf das Engste mit der Geschwindigkeit des Ablaufes der Degeneration zusammen. Auf diese Geschwindigkeit haben gerade auch die Verwendungsbedingungen erheblichen Einfluß. Dabei sei auf die Arbeit (12) verwiesen, in der darauf näher eingegangen wird.

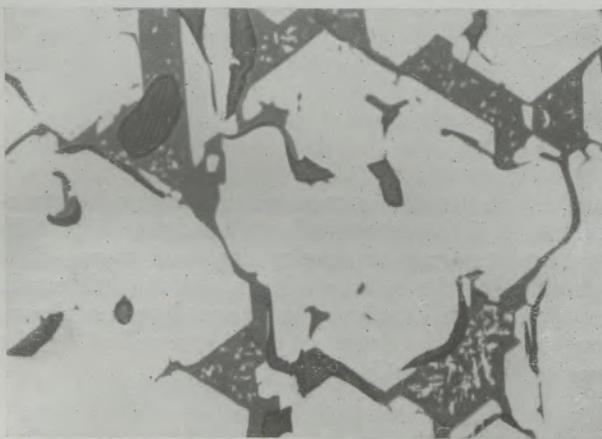


Abb. 17
0 mm Feuerseite

370x

Bezüglich der 4 hier behandelten Fälle wäre daher nur ganz kurz folgendes zu bemerken:

Man achte beim Chargieren auf möglichst staubfreien Kalk und vermeide zu hohe Herde. Der Kalkstaub an das Gewölbe herangebracht, baut den Forsterit ab und erzeugt Monticellit. Hohe Herde ermöglichen der Schlacke während des Kochens des Stahlbades das Gewölbe zu erreichen. Durch Schlackenspritzer wird ebenfalls CaO und noch SiO₂ herangebracht, welche sich zum Einflusse des Kalkstaubes addieren.

Das Ausblasen von Herdlöchern, das Sauerstoffblasen, rostiger Schrott und der Roheisenerz-Prozeß sind ausgiebige Eisenoxydlieferanten. Es wurde gezeigt, daß reine Magnesitsteine keiner Burstingererscheinung unterliegen, dagegen unter Umständen

Natürlichem les particules de MgFe₂O₄ après l'arrêt du four par un refroidissement lent se sont totalement séparées. Les séparations sont dendritiques et orientées dans le Périclase parallèlement à l'axe. Les figures suivantes 15, 16 et 17, les dernières de la surface, reproduisent l'absorption toujours croissante d'oxyde de fer et la formation parallèle de MgFe₂O₄. Il n'est pas rare que les ségrégations, lorsqu'elles sont plus nombreuses, se présentent en lamelles parallèlement (100) au Périclase. A la température d'exploitation (au four) le Périclase pauvre en oxyde de fer est dans tous les cas à environ 4 mm derrière la face au feu des cristaux mixtes homogènes. On ne peut pas admettre cela cependant pour le Périclase très riche en oxyde de fer de la face au feu. Là se forment dans le Périclase au-delà de leur capacité de dissolution un si grand nombre et d'importants types de Ferrite de Magnésium que l'on ne peut plus les qualifier de ségrégations. Dans ces zones on trouve en tous cas à côté des cristaux mixtes de Périclase également déjà du Ferrite libre de Magnésium, qui cependant, par suite de phénomènes de migration, arrivent à cristalliser non seulement à l'extérieur des cristaux de Périclase mais également à l'intérieur de ceux-ci. Les phases silicates de la brique de magnésie en question ne subissent pas d'altération ni augmentation. Elles étaient constituées par un silicate dicalcique qui, selon les circonstances décrites sous le point 3, reste constant.

Si l'on examine ce choix incomplet d'exemples, on est cependant frappé par ces très considérables altérations de l'assemblage des phases et leur rapport structural, en un mot, la dégénération considérable. Ces différentes sortes de dégénération ne sont pas équivalentes dans leurs conséquences. Il y a toujours des altérations; elles sont la cause d'une altération totale des propriétés de la brique et participent en conséquence en partie à l'usure de la brique. L'importance de cette usure en général est cependant très étroitement liée à la rapidité d'évolution de l'altération. Sur cette rapidité les conditions d'utilisation ont précisément une influence remarquable. On se référera à ce sujet à l'ouvrage (12) qui traite de près cette question.

Au sujet des 4 cas traités ici il y a lieu de faire remarquer brièvement: Veiller lors de l'enfournement à l'emploi de chaux exempte de poussières et à éviter un bain trop haut. La poussière de chaux atteignant la brique de voûte détruit la Forsterite et produit la Monticellite. Les bains trop hauts permettent aux laitiers pendant le bouillonnement du bain d'atteindre la voûte. Ces éclaboussements de laitier apportent également du CaO et aussi de la SiO₂ qui ajoutent leur influence à celle de la chaux. Le soufflage des trous de la sole, l'affinage à l'oxygène, riblons oxydés et le procédé minéral-fonte sont des sources très riches d'oxyde de fer. Il a été montré que les briques de magnésie pure ne sont pas soumises au foisonnement, tandis que dans certains cas celles de chrome-magnésie le sont. En ce qui

Chrommagnetitsteine. Von uns, der Seite der Erzeuger, wird der Erscheinung des Burstings weitgehend durch die Verwendung von Magnetitchromsteinen begegnet, d. h. durch Steine mit höheren Gehalten an Sintermagnesia und weiteren Burstingmindernden Maßnahmen, z. B. (9).

Bei einer Reduzierung oder Beseitigung einer Hauptverschleißerscheinung verbleiben aber immer noch verschiedene weniger nachteilige Nebenerscheinungen, so daß auch dann die Lebensdauer derartiger Steine nicht unbeschränkt wäre. Von der hier allein behandelten physikalisch-chemischen und mineralogischen Seite ist es daher stets empfehlenswert, bei der Bedienung der Öfen auf ein möglichst geringes Aufprallen der festen und flüssigen Schwebstoffe aus der Ofenatmosphäre zu achten.

nous concerne, nous producteurs, nous obviions au phénomène du foisonnement de façon efficace par l'emploi de briques de magnésie-chrome, c'est-à-dire par des briques à plus haute composition de magnésie calcinée et par d'autres mesures d'abaissement du foisonnement.

En diminuant ou en supprimant certains phénomènes essentiels d'usure, il restera cependant toujours différents phénomènes secondaires moins nuisibles, de sorte que, même alors, la durabilité de telles briques ne serait pas illimitée. Du seul point de vue physico-chimique et minéralogique traité ici, il est recommandé de toujours veiller lors du chargement du four à provoquer le minimum d'entraînements solides et liquides par les courants gazeux du four.

Zusammenfassung

Mit Hilfe exakter mikroskopischer Methoden lassen sich Einblicke in die Mineralführung und deren Mengenverhältnisse in gebrauchten Steinen erhalten. Ausgeprägte Verdrängungserscheinung an Forsterit und Periklas, sowie charakteristische Oberflächenveränderungen an Chromit zeigen die Richtung der Reaktionsabläufe in den dichten Zonen an und ergeben Anhaltspunkte über die Zuwanderung von

Schwebstoffen aus der Ofenatmosphäre. Es wird empfohlen, nicht staubenden Kalk zu chargieren, den Eisenoxydlieferanten erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken und hohe Herde zu vermeiden. Der bekannten Burstingerscheinung kann durch Verwendung geeigneter Steinqualitäten weitgehend abgeholfen werden.

Summary

By means of accurate microscopic methods insight is gained into the mineral constituents and their relative proportions. Pronounced phenomena of replacement of forsterite and periclase, as well as characteristic surface changes on chromite indicate the direction of the course of the reaction in dense zones, and afford clues to the picking up of solid

and liquid particles suspended in the furnace atmosphere. It is recommended not to charge lime with a strong tendency to develop dust, and to pay close attention to the sources of iron oxide; furthermore, to avoid high hearths. The known bursting phenomenon can, to a large extent, be remedied by the use of suitable brick types.

Résumé

A l'aide de méthodes microscopiques exactes on peut étudier dans les briques usagées l'évolution minérale et le rapport des proportions. Le phénomène caractérisé de déplacements de Forsterite et de Périclase, de même que l'altération caractéristique du Chromite indiquent le sens de l'évolution de la réaction dans les zones denses et fournissent des bases

sur l'infiltration d'entraînements de l'atmosphère du four. Il est donc recommandé de ne pas enfourner de chaux fusée, de veiller davantage aux apports d'oxyde de fer et d'éviter les bains trop hauts. Il peut être efficacement obvié au phénomène connu du foisonnement en utilisant des briques de qualité appropriée.

Literaturverzeichnis

1. Andersen, O., J. Amer. Cer. Soc. 17 (1934) 221—35.
2. Hugill, W., A. T. Green, Refr. Journ. 14 (1938) 551 und J. C. Hayman, Trans. Brit. Cer. Soc. 38 (1939) 536.
3. Rigby, G. R., O. H. B. Lovell u. A. T. Green, Iron & Steel Inst. Spec. Rep. 32 (1946) 257—273.
4. Berry, T. F., W. C. Allen u. R. B. Snow, J. Amer. Cer. Soc. 33 (1950) 121—139.
5. Backforth, G. R., Metallurgia (Manchester) 45 (1952) 12—16.
6. Mackenzie, J., Iron & Steel Inst. Spec. Rep. 46 (1952) 62.
7. Rait, J. R., Basic Refractories, London (1950), Hiffe & Sons Ltd.
8. Trojer, F., Karinthin 19 (1952) 150—153.
9. Trojer, F., Radex-Rundschau 4 (1951) 160—164.
10. Herr Dr. Ing. N. Skalla stellte Probe und Analyse dankenswerter Weise zur Verfügung.
11. Erzeugt nach Verfahren von P. Lanser, N. Skalla und J. Berlek. Ö. P. 172074, Ö. P. 172679 und verschiedene Auslandspatente.
12. Hütter, L., Radex-Rundschau 2 (1953) 66—86.

AUS DER LITERATUR

Hugo Freund, Handbuch der Mikroskopie in der Technik

Band II, Teil 2, Mikroskopie der Erze, Aufbereitungsprodukte und Hüttenschlacken, mit 514 Mikroaufnahmen, Zeichnungen, Tabellen, Porträts und 10 farbigen Mikroaufnahmen, 654 Seiten 23x16 cm, Umschau-Verlag, Frankfurt a. M. 1954.

Von der in der Technik immer bedeutender werdenden Mikroskopie erwirbt man auf den Hochschulen allgemein die Theorie der Mikroskopie und spezielle Kenntnisse in einem begrenzten Gebiet der angewandten Mikroskopie. Mit einem Übertritt in die Industrie ist in der Regel auch ein Wechsel im Arbeitsgebiet verbunden und damit auch die erforderliche Spezialkenntnis noch nicht vorhanden. Dazu kommt, daß eine einschlägige Literatur über die Mikroskopie des neuen Arbeitsgebietes entweder nicht existiert oder sehr verstreut und schwer erhältlich ist. Somit entstehen bei der Einarbeitung erhebliche Schwierigkeiten, die mit viel Lehrgeld überwunden werden müssen. In dieser Erkenntnis haben es sich der Herausgeber und der Verleger zur Aufgabe gemacht, in einer vielbändigen Serie die gesamte Mikroskopie der Technik unter Mitarbeit zahlreicher Fachwissenschaftler zu behandeln. Bisher erschienen die Bände II/1 über die Mikroskopie der Steinkohle, des Koks und der Braunkohle, V/I über die Anatomie des Holzes und V/2 über die Mikroskopie der Holzverarbeitungstechnik. Nunmehr liegt der neue Band II/2 über die Mikroskopie der Erze, Aufbereitungsprodukte und Hüttenschlacken vor.

Der neue Band enthält außer einem geschichtlichen Überblick über die Entwicklung der Erzmikroskopie 8 Beiträge verschiedener Verfasser. Jeder berichtet aus seinem Sachgebiet, unter der Voraussetzung, daß der Leser über die betreffende Materie schon ein bestimmtes Fachwissen besitzt. Deshalb werden auch erfahrene Fachleute mit diesem Handbuch eine willkommene Bereicherung erhalten.

Die einzelnen Beiträge:

1. Rückschau auf die Entwicklung der Erzmikroskopie von Prof. Dr. Ing. O. Friedrich, 30 Seiten. Dieser kurze Beitrag verleiht einem das Gefühl, daß man heute dank der oft selbstlosen Grundlagenforschung bedeutender Erzmikroskopiker, Physiker und optischer Werke ein auf höchsten Stand gebrachtes Instrumentarium für die schwierigen Aufgaben der Auflichtmikroskopie zur Verfügung hat. Auf die außerordentlichen Verdienste M. Berek's wird dabei besonders hingewiesen. Der Verfasser schildert dazu noch die Schwierigkeiten der Anschliffherstellung und bemerkt, daß der heutige Stand der Schliffherstellung höchsten Ansprüchen vollkommen gerecht wird.

2. Die Auflichtmikroskopie bei der Untersuchung der Erzlagerstätten. Eine Einführung und ein Überblick von Prof. Dr. P. Ramdohr, 130 Seiten. Der Titel dieses Aufsatzes spricht nicht nur die Erzmikroskopiker und Lagerstättenkundler, sondern auch die Bergleute und Aufbereiter an. Alle haben sich mit Erzmineralen zu beschäftigen und sind oder sollen daher in gleicher Weise an dem Auftreten, den Gesellschaften der Erzminerale und ihrer Untersuchung interessiert sein. Der Beitrag bringt wichtige Ausschnitte aus dem Arbeitsgebiet des Verfassers und ist bestens geeignet, mit sehr verständlichen Beispielen der Praxis die Bedeutung der Auflichtmikroskopie aufzuzeigen. Die textuellen und strukturellen Merkmale der wichtigsten Minerale und ihre Gesellschaften werden mit einer großen Anzahl von Mikrophotos veranschaulicht. Viele Details lassen sich textlich gar nicht wiedergeben. Das Wesen der geologischen Thermometrie und der Leitminerale dürfte auch den Bergmann und Aufbereiter interessieren. Der Verfasser behandelt die Mineraldiagnose in großen Zügen und weist wieder darauf hin, daß das Ätzverhalten nur mit allem Vorbehalt zur Mineralbestimmung herangezogen werden darf. Die moderne Erzmikroskopie besitzt genügend exakte Methoden, um den unsicheren Ätzeigenschaften aus dem Wege gehen zu können. Ausführlich werden die Schleiffehler und ihre möglichen irrtümlichen Folgen behandelt.

3. Die mikroskopische Untersuchung der Erze des Eisens und der wichtigsten Stahlmetalle von Prof. Dr. Ing. O. M. Friedrich, 92 Seiten. Der Verfasser stellte sich zur Aufgabe, die häufigsten Minerale und Gangarten der Eisenerze, Mangan-, Titan- und Chromerze in ihren optischen Eigenschaften zu besprechen. Die Ausführungen werden mit ausgezeichneten Bildern belegt und enthalten viele eigene Forschungsergebnisse. Wo immer eine Möglichkeit besteht, wird bei den einzelnen Mineralen auf die industrielle Verwendung und allfällige Besonderheiten hingewiesen. Die Verwachsungsarten, die spezifischen Gewichte, Flotationseigenschaften usw. werden zu Aufbereitungsabsichten in Beziehung gebracht. Auf unerwünschte Spurminerale z. B. Apatit, Pyrit, Kupferkies wird hingewiesen. Umfangreiches Literaturverzeichnis.

4. Die Anwendung erzmikroskopischer Untersuchungsmethoden bei der Aufbereitung der Edelmetalle und der Nicht-Eisen-Metallerze von Dipl.-

Berg-Ing. G. Rehwald, 120 Seiten. Rehwald empfiehlt in seinem Aufsatz das, was die Aufbereiter in der Regel viel zu wenig beachten, nämlich eingehende Aufbereitungsmikroskopie im Anschliff. Sehr viele chemische Analysen und Versuche ließen sich mit wenigen mikroskopischen Untersuchungen ersparen. Nicht nur das aufzubereitende Gut, sondern auch die Aufbereitungsprodukte sollen im Auflicht untersucht werden. Man erhält dadurch Einblick in die zweckmäßigste Aufbereitungsart und Einblick in das Verhalten komplexer Erze. Ein Erz, das z. B. aus fünf verschiedenen Kupfermineralen besteht, wie Kupferglanz, Covellin, Enargit, Kupferkies und Buntkupfer, wird als Cu-Verluste in den Flotationsbergen nie die fünf Kupferminerale in denselben Mengenverhältnissen (zueinander!) ergeben. Die Mikroskopie gibt Auskunft über das Flotationsverhalten jedes einzelnen Mineralen. Ganz hervorragend sind die Schliffbilder (Schliffherstellung nach der Vanderwilt-Methode). Nur die häufig beobachtete Porigkeit des Goldes möchte der Referent nicht anerkennen. Seiner Erfahrung nach sind die „Poren“ eingedrückte Poliermittelkörnchen.

5. Methodik der Untersuchung von Lockerprodukten mit Aufbereitungsmikroskopen. Ein Hilfsmittel zur Betriebskontrolle von Aufbereitungsanlagen von Prof. Dr. Ing. H. Ehrenberg, 70 Seiten. Mittels Binokular und Aufbereitungsmikroskop für Durch- und Auflicht angestellte Untersuchungen an Zerkleinerungs- und Flotationsprodukten beschreibt Ehrenberg die Möglichkeiten einer Betriebskontrolle. Auch aus seinen Ausführungen ist zu entnehmen, daß für derartige Arbeiten gewisse Grundkenntnisse der Mineralogie erforderlich sind. Es darf dabei nicht übersehen werden, daß eine Bestimmung opaker Minerale im Pulverpräparat ohne Anschliff bisweilen sehr schwierig oder unmöglich ist. Man muß daher bereits wissen, welche opaken Mineralarten vertreten sind. Diese hat man also vorher mit Hilfe der bekannten exakten Methoden festzustellen.

6. Der Goniograph von Dr. Ph. Siedler, 20 Seiten. Dieses Instrument sollte nicht nur in Forschungslaboratorien, sondern auch in Betriebslaboratorien von Flotationen zu finden sein. Es ist ein von E. Leitz herausgebrachtes, sehr verwendbares Gerät zur Bestimmung der Grenzflächenspannung bzw. des Randwinkels von Luftblasen an oberflächenbehandelten Erzteilden. Also ein für die Flotation wesentlicher Wert. Dieser sehr klare Beitrag wird jedem Flotationsfachmann zum Studium empfohlen.

7. Mikroskopische Untersuchungstechnik der Eisenhüttenschlacken von Dr. K. Obenauer, 57 Seiten. In den letzten Jahrzehnten hat die Schlackenmikroskopie sehr an Bedeutung gewonnen. Zwei Gründe waren es hauptsächlich, einmal, um die Verluste an

Legierungsmetallen verfolgen und zum anderen Male, den Schlacken eine weitere Verwendung sichern zu können. Obenauer behandelt sehr gründlich die verschiedenen Eisenhüttenschlacken, ihre Eigenschaftsprüfung und die Folgerungen daraus. Es werden zahlreiche Dünnschliffbilder gebracht und die Anschliffmöglichkeiten beschrieben, ohne leider Anschliffbilder zu bringen. Sehr am Platze ist hier die Bestimmung des Erweichungspunktes mit Hilfe des Erhitzungsmikroskopes. Die Bedeutung der Werte für die metallurgischen Prozesse und die weitere Verwendung wird offensichtlich.

8. Mikroskopie der Metallhütten-Schlacken von Dr. W. Faber, 73 Seiten. Ein umfangreicher Beitrag über dieses schwierige Kapitel. Hier steht noch ein großes Neuland offen. Mit kombinierten Untersuchungen an Dünnschliffen, Pulverpräparaten und Anschliffen wird die mineralogische Zusammensetzung hauptsächlich der langsam erstarrten Schlacken behandelt. Viel Mühe wird für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Mineralphasen aufgewendet. Rationelle Analyse, Integrationstisch-Messungen, optische Daten und chemische Analyse fraktionierter Anteile werden in den Dienst der Sache gestellt. Hierbei ergeben sich so manche Überraschungen und man gewinnt den Eindruck, daß man aus den optischen Konstanten allein noch nicht auf die chemische Zusammensetzung komplexer Mischkristalle schließen kann.

9. Die wissenschaftlichen Arbeiten zur Bekämpfung der Staublungenkrankheit (Silikose) der Bergleute und Forschungen über die Entstehung der Silikose im Bergbau von Dipl.-Ing. Dr.-Ing. M. Landwehr, 57 Seiten. Der 9. geschlossene Beitrag im Freund'schen Handbuch beschäftigt sich mit dem für Bergbau, Steinbruch, Steinfabriken usw. sehr wichtigen Thema der Silikose. Es werden von der mineralogischen Seite her die Entstehungsorte der silikosegefährlichen Gesteinspartikeln insbesondere Quarz aufgezeigt und Prüfmethode für die Staubbelastung der Luft, die Durchlässigkeit verschiedener Staubmasken und die Staubvernichtung mitgeteilt. An Hand zahlreicher Diagramme kann man sich die Staubentwicklung verschiedener Bohrmethode vorstellen. Verschiedene Gesteinstypen werden nach ihrer Silikosegefährlichkeit klassifiziert.

Der Inhalt dieses Bandes ist also hervorragend. Hervorragend sind auch Druck, Papier und Ausstattung. Der Referent ist überzeugt, daß die erste Auflage sehr bald vergriffen sein wird. Dieser Band des Freund'schen Handbuches überbrückt die eingangs erwähnten Schwierigkeiten, füllt eine arge Lücke und wird allen Fachleuten und denen, die es werden wollen, ein unentbehrlicher Ratgeber sein.

FÜR DEN PRAKTIKER

Über die Verwendung von Magnesit-Steinen in der Leichtmetall-Industrie

(Einleitung; Zustellung der Öfen; Verhalten der Öfen im Betrieb.)

(Introduction. Installation of linings in the furnaces. Performance of the furnaces in actual service.)

(Introduction; construction des fours; comportement des briques dans les fours.)

In der Leichtmetall-Industrie bestand anfänglich kein großes Interesse für die Verwendung von Magnesit-Steinen. Diese Einstellung der Leichtmetall-Industrie war bedingt durch die verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, mit denen in der Leichtmetall-Industrie gearbeitet wird. Die handelsüblichen Schamottesteine hielten bei den angewandten Temperaturen zufriedenstellend lange, und die Verarbeitung des Schamottematerials war allgemein bekannt und zuverlässig.

gen, die an die Qualität der Leichtmetalle, und hier vor allem an das Aluminium und seine Legierungen gestellt wurden, wurden immer größer. Der geforderte Reinheitsgrad erreichte eine Höhe, bei der sich das verwandte Schamottematerial schon nicht mehr als ausreichend erwies. Schon die geringsten Mengen von Silizium, die sich bei der Verwendung von Schamottesteinen im Aluminium anreicherten, erwiesen sich als untragbar. Ebenso war bei einer Umstellung von kupferhaltigen auf kupferfreie Le-

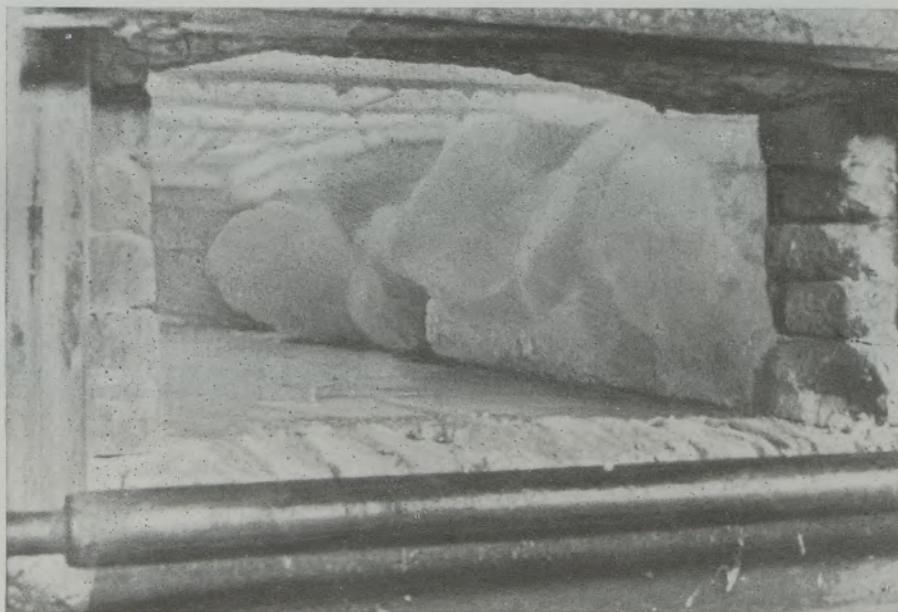


Abb. 1

Oxydansätze im Aluminium-Schmelzofen mit RADEX-Steinen „A“ nach 2jähriger Betriebsdauer

Es war daher durchaus verständlich, daß die Leichtmetall-Industrie zunächst kein anderes feuerfestes Material verwandte, zudem die Kosten einer Magnesitzustellung wesentlich höher waren als die einer Schamottezustellung.

Trotz dieser scheinbar zufriedenstellenden Eigenschaften der Schamottesteine wurde doch in den letzten Jahren nach einem feuerfesten Material gesucht, das bessere Eigenschaften aufwies. Die Anforderun-

gerungen das in dem porösen Schamottestein enthaltene Metall nur durch zeitraubende und kostspielige Reinigungsverfahren zu entfernen.

Diese und andere Erwägungen ließen den Einsatz von Magnesitsteinen in der Leichtmetall-Industrie ratsam erscheinen.

Elektrisch- und gasbeheizte Wannenöfen mit einer Kapazität von 600 bis 5000 kg wurden mit Radex-A-Steinen zugestellt. Dabei wurden lediglich die

Wanne und die Wände mit Radex gemauert, während für die Unter- und Hintermauerung Schamotte verwandt wurde. Bei den ersten mit Radex zugestellten Öfen war es trotz größter Vorsicht beim Zustellen praktisch unmöglich, eine absolut dichte Wanne zu erhalten.

Diese Öfen, mit Bittersalz gemauert, brachen schon bei den ersten Chargen durch. Wenn auch die durchgebrochene Schmelze immer am Ofenmantel zum Stehen gebracht werden konnte, war der Unsicherheitsfaktor doch so groß, daß von der Verwendung von Bittersalz Abstand genommen wurde. Bei der Vermauerung der nächsten Öfen wurde dann Wasserglas als Bindemittel verwendet.

Aber auch das Wasserglas sowie eine trockene Verlegung der Radex-Steine mit Abdichtung der

Um eine dichte Wanne zu erhalten, wurde bei einer Wannlänge von 5 m bewußt auf das Einziehen einer Dehnungsfuge verzichtet. Die Anheizzeit des neu zugestellten Ofens wurde auf 6 bis 7 Tage erhöht. Die ersten Chargen aus den mit Radex zugestellten Öfen waren sofort absolut gasfrei, was auf die praktisch wasserfreie Vermauerung des Ofens zurückzuführen ist. Beim Schmelzen von Aluminium in mit Radex vermauerten elektrischen Widerstandsöfen mit einer Kapazität von 4 bis 5 t Aluminium bilden sich an den Wänden oberhalb der Schmelzwanne, zwischen Metallspiegel und Heizwiderständen, Ansätze von Oxyden. Das Aluminium gelangt über die Dampfphase an die Wände, kondensiert an den kühleren Wänden und oxydiert durch den im Ofenraum befindlichen Luftsauerstoff. Diese Ansätze verbinden sich mit dem Radex-Stein

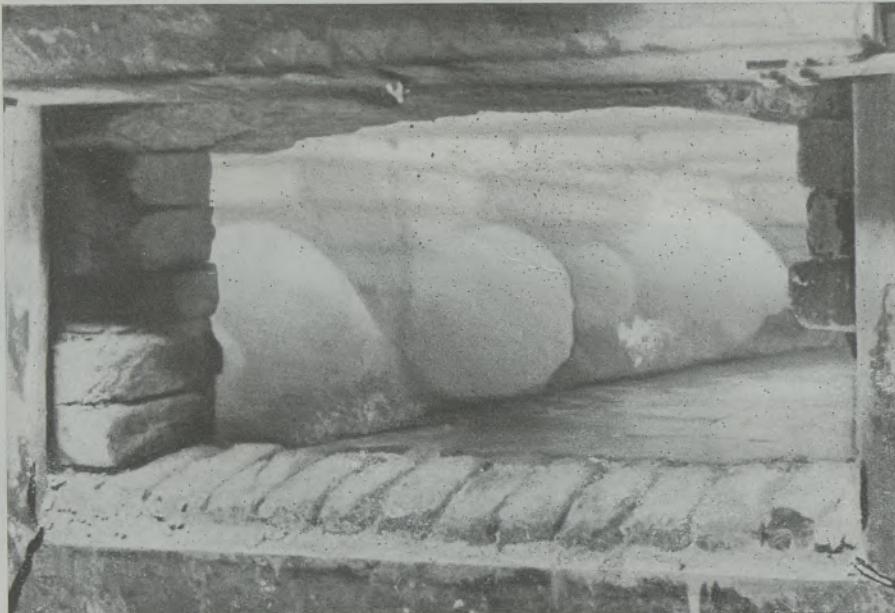


Abb. 2

Fugen mit trockenem Magnesitmehl führten zu keinem vollkommen zufriedenstellenden Resultat. So wurde in Radenthein der Mörtel M 9 entwickelt, der — mit Wasser angerührt — ein gutes Bindungsmittel ergab. Bei den mit Radex-Steinen ausgemauerten Wannen und Wänden ergab sich anfänglich eine schnelle Zerstörung des Mauerwerks von der Hintermauerung aus. Durch eine gute Isolierung der Radex-Steine gegen die Schamottesteine konnte diese Schwierigkeit bald abgestellt werden. Als Isolierung genügt es, die Vermauerung der letzten Schichte Schamottesteine mit Magnesitmörtel durchzuführen, so daß ein direkter Kontakt zwischen Radex- und Schamottesteinen vermieden wird. Bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die in der Leichtmetall-Industrie angewandt werden, ist eine Zerstörung der Radex-Steine an der Kontaktfläche mit dem Schamottestein nicht zu befürchten, wenn als Übergang Magnesit-Mörtel verwendet wird.

so innig, daß ein Loslösen ohne Zerstörung des Mauerwerks nicht möglich ist. Durch geeignete Maßnahmen wie indifferentes Gas oder Isolierung der Wände mit Magnesit-Mörtel u. a. können diese Ansätze vermieden oder leicht entfernt werden, so daß die Wände die gleiche Lebensdauer aufweisen wie die Wanne selbst. Der Abrieb der Radex-Steine ist derart gering, daß bei einer entsprechend guten Pflege und Wartung der Öfen mit einer Lebensdauer gerechnet werden kann, die weit über 6 Jahre hinausgeht. Obwohl die Steine nach einer derart langen Betriebsdauer ihre ursprüngliche Form noch erhalten haben, ist es ratsam, mit dem Ausbrechen der Wanne nicht zu lange zu warten. Der Radex-Stein verhärtet so stark, daß beim Ausbrechen der Zustellung mit Schwierigkeiten gerechnet werden muß und der Ofenmantel selbst Schaden erleiden kann. Abgesehen davon steigen die Wärmeverluste durch die Mantelstrahlung erheblich an.

Bei Rein-Aluminium sowie Legierungen mit Kupfer, Mangan und Magnesium in den handelsüblichen Mengen erwies sich die Haltbarkeit der Radex-Steine als ausgezeichnet. Bei Legierungen, die höheren Silizium- und Zink-Gehalt aufweisen, verkrusteten die Steine schneller, was zu der bekannten Einschnürung der Wanne führt. Diese Verkrustung kann durch ein Auftragen von Magnesit-Mörtel auf die Steine vermieden bzw. verringert werden. Die Auftragungen müssen dann von Fall zu Fall abgestoßen und erneuert werden. Alle Zustellungen wurden nur mit Radex-A-Steinen durchgeführt.

Zusammenfassung

Anhand von praktischen Betriebserfahrungen wird über die Verwendungsmöglichkeit von Radex-Steinen in der Aluminium-Industrie berichtet. Bei verschie-

denen Öfen und Metallen verhalten sich die Steine unterschiedlich.

Summary

On the basis of actual operating experience the possibilities of using Radex brick in different applications in the aluminium industry are reported on. With different furnaces and metals the behavior of the brick is different.

Résumé

Des expériences pratiques de services permettent de discuter l'utilisation des briques Radex dans l'industrie d'aluminium. Le comportement des briques diffère dans les divers systèmes de four et en présence des métaux différents.

E. Dressler, Meschede

424,

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 7/8

RADENTHEIN, IM OKTOBER/NOVEMBER 1954

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Erfahrungen mit einer neueren Methode zur Bestimmung der Basizität von basischen SM-Schlacken <i>Von Gisela und Kurt Schermer, Frederiksvaerk</i> | 233 |
| Stellungnahme zum Aufsatz: zur Strassen „Zur Darstellung und Deutung von Kornverteilungen“ <i>Von E. Feifel, Wien</i> | 237 |
| Fein- und Feinstkorn (Begriffe der Staubtechnik, III.) <i>Von E. Feifel, Wien</i> | 239 |
| Geschichtliche Entwicklung des Eisenhüttenwesens in Kärnten <i>Von K. Dinklage, Krumpendorf</i> | 256 |
| Aus der Literatur: Einfluß von Flammenlänge und Emissionsvermögen auf die Wärmestrahlung in SM-Öfen | 292 |
| Für den Praktiker: Die Prüfung basischer Steine auf Temperaturwechselbeständigkeit, II. | 296 |
| Leserzuschrift: Zum Artikel „Das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren“ | 298 |



18. DEZ. 1954

RADIX

U A H O S O R U

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.



Erfahrungen mit einer neueren Methode zur Bestimmung der Basizität von basischen SM-Schlacken

Von Gisela und Kurt Schermer, Frederiksvaerk

(Abgewandeltes Verfahren nach L. A. Smith und Mitarbeitern zur Bestimmung der Basizität von basischen SM-Schlacken. Arbeitsgang und verwendete Apparatur. Genauigkeit des Verfahrens. Vergleich der Ergebnisse zweier Betriebsmonate im Stahlwerk vor und nach Einführung der Basizitätsbestimmung bezüglich Kalkverbrauch, Mangan- ausbringen und Treffsicherheit.)

(The method of W. A. Smith and coworkers of the determination of the basicity of basic open-hearth slags in modified form. Procedure and equipment used. Accuracy of the method. Comparison of the results regarding lime consumption, manganese recovery and accuracy obtained at a steel plant before and after the adoption of this method.)

(Procédé perfectionné d'après M. L. A. Smith et collaborateurs pour déterminer la basicité des scories basiques de four Martin; opération et dispositif utilisé; précision du procédé; comparaison des résultats obtenus pendant deux mois d'exploitation dans l'aciérie avant et après l'introduction de la détermination de la basicité quant à la consommation de chaux, récupération du manganèse et précision de la méthode.)

Die Tatsache, daß die Entfernung der Begleitelemente aus dem Stahl eng mit der chemischen und physikalischen Natur der Schlacke verknüpft ist, unter welcher der Stahl erschmolzen wird, ist von Forschern und Betriebsleuten bereits um die Jahrhundertwende erkannt worden. Es war zunächst die Basizität der Schlacken, der wegen der Entfernung des Phosphors und Schwefels die größte Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und der Wunsch nach einer Schnellbestimmung dieser, auf die verschiedenste Weise definierbaren Größe, ist bestimmt nicht viel jünger, als die Erkenntnis der genannten Zusammenhänge. Es hat nicht an Versuchen gemangelt, eine reproduzierbare und objektive Methode zur Schnellbestimmung der Basizität der basischen SM-Schlacken zu finden, doch haben diese Versuche erst in allerletzter Zeit zu betriebsmäßig brauchbaren Ergebnissen geführt. In neuerer Zeit ist der Wunsch dazugekommen, den Eisengehalt der Schlacken laufend zu verfolgen, was mit Hilfe verschiedener bekannter Verfahren (z. B. Zimmermann-Reinhardt) ohne weiteres möglich ist. Ihren vollen Wert erhält die Kenntnis des Eisengehaltes der Schlacke für die Schmelzföhrung allerdings erst, wenn man gleichzeitig die Basizität der Schlacke kennt, da der Eisengehalt bekanntlich sehr stark von letzterer abhängt.

Auch bei Det Danske Staalvalsevaerk A/S hatte man sich zunächst damit begnügt, Fe in der Schlacke auf die übliche Weise chemisch zu bestimmen und die Basizität zu schätzen. Nachdem sich im Laufe des vorigen Jahres gezeigt hatte, daß die Treffsicherheit beim Schätzen der Basizität von SM-Schlacken mit Hilfe von Schlackenkuchen nicht genügend groß ist, da dieses Verfahren zu ungenau und vor allem mit zu vielen subjektiven Fehlerquellen behaftet ist, entschloß man sich, die Möglichkeiten zu untersuchen, die für eine objektive Schnellbestimmung der Basizität zur Verfügung standen.

Folgende Verfahren zur Bestimmung der Basizität der Schlacke wurden nicht näher in Betracht gezogen, da bei ihnen entweder die eigentliche Bestimmung subjektiv vorgenommen wird, oder zu lange Zeit zu ihrer Durchführung erforderlich ist, was ihre

Brauchbarkeit für die Überwachung der Schlackenführung stark vermindert:

1. Schätzen der Basizität an gepulverten Schlackenproben.
2. Mikroskopische Untersuchung polierter Schlackenproben.
3. Bestimmung des freien Kalkes in der Schlacke, wie in der Zementindustrie üblich.

Von den verbleibenden zwei Verfahren, die uns bekannt waren, wurde zunächst das Verfahren nach W. O. Philbrock, A. H. Jolly jr. und T. R. Henry versucht, das darauf beruht, daß der Grad der Alkalität einer Aufschlemmung von Schlackenpulver in Wasser gemessen und zur Basizität in Beziehung gebracht wird (3). Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß dieses Verfahren ziemlich ungenau ist, was seine praktische Brauchbarkeit in Frage stellt; eine Tatsache, auf die im Schrifttum bereits früher hingewiesen worden ist. Als letzte Möglichkeit verblieb das Verfahren von W. A. Smith, I. Monaghan und W. Hay, bei dem der spezifische Widerstand der Schlackenaufschlemmung gemessen und zur Basizität in Beziehung gebracht wird (5). Als Basizität wird

der Wert $V = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5}$ bezeichnet, wobei CaO, SiO₂ und P₂O₅ als Gewichtsprozente eingesetzt werden. Messungen der Basizität von basischen SM-Schlacken, die von uns nach diesem Verfahren ausgeführt wurden, brachten Ergebnisse, die voll reproduzierbar waren und in ihrer Genauigkeit den Anforderungen des Stahlwerksbetriebes gut entsprachen. Als äußerst störend wurde die verhältnismäßig lange Zeit von 20 Minuten empfunden, die zur Ausführung der Bestimmung erforderlich ist, wenn man diese in der von A. W. Smith und Mitarbeitern beschriebenen Weise vornimmt.

Von uns durchgeführte Versuche ergaben, daß der spezifische Widerstand einer Schlackensuspension nach bestimmter Rührzeit einen konstanten Wert erreicht, wobei die erforderliche Rührzeit sehr stark von der Temperatur des Suspensionsmittels und der Basizität der Schlacke abhängt. Wie aus Zahlentafel 1

ersichtlich ist, kann man bei Verwendung von kochendem, destilliertem Wasser die Rührzeit auf vier Minuten herabsetzen, da der spezifische Widerstand für alle Basizitäten nach dieser Zeit konstant ist. Außerdem kann durch geeignete Isolation des Becherglases, in dem die Suspension sich befindet, der Wärmeverlust, der während der Bestimmung auftritt, vermindert werden, so daß eine Ablesetemperatur zwischen 78° und 82° C erreicht wird. In diesem Bereich ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes vernachlässigbar klein.

Zahlentafel 1

| Wassertemp. | Führzeit, ab der Konstanz des Widerst. erreicht wird | Basizität d. Schl. |
|-------------|--|--------------------|
| 30° | 9 Min. | 1,40 — 1,72 |
| 50° | 5 „ | |
| über 70° | 4 „ | |
| 30° | 9 Min. | 1,73 — 2,45 |
| 50° | 6 „ | |
| über 70° | 4 „ | |
| 30° | 15 Min. | 2,46 — 3,30 |
| 50° | 9 „ | |
| über 70° | 4 „ | |

Als zweite Maßnahme zur Zeitersparnis wurde untersucht, welche Auswirkungen auf die ermittelte Basizität sich ergeben, wenn man auf das Filtrieren der Suspension verzichtet. Dabei zeigte sich, daß der gefundene Wert der Basizität sich ändert, wenn man nicht filtriert. Nachdem diese Veränderung aber konstant ist, erschien es zulässig auf die Filtration zu verzichten und es ergab sich folgendes Bestim-

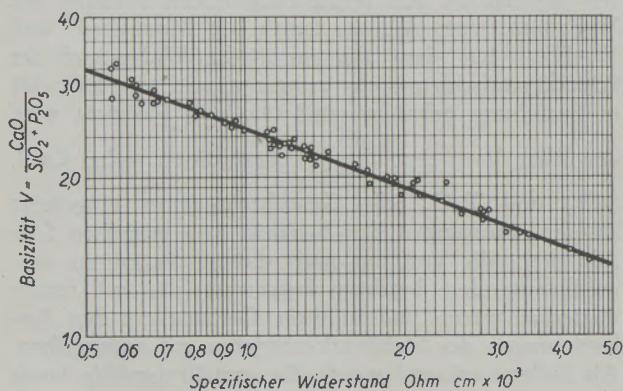


Abb. 1

mungsverfahren, das, als Routinebestimmung ausgeführt, 8—10 Minuten erfordert:

Ein etwa nußgroßes Stück der wie üblich entnommenen Schlackenprobe wird mit einem Preßlufthammer pulverisiert, durch ein Sieb (Din 50) geschickt und die Eisengranalien mit Hilfe eines Ma-

gneten entfernt. Von diesem Schlackenpulver werden 0,2 Gramm abgewogen und in ein 150 ml Becherglas gebracht, mit 100 ml kochendem, destilliertem Wasser übergossen und mittels Rührwerk 4 Minuten gerührt. Hierauf wird die, mit Hilfe eines Wasserbades auf ungefähr 75—85° C vorgewärmte Meßelektrode GM 4221 eingetaucht, durch Umrühren der Flüssigkeit mit der Meßelektrode unter Umständen noch vorhandene Luftblasen entfernt und die Leitfähigkeit mittels der dazugehörigen Philips-Leitfähigkeitsbrücke GM 4249 gemessen. Aus dem abgelesenen Wert und der Elektrodenkonstanten läßt sich der spezifische Widerstand errechnen. Mit Hilfe dieses Wertes kann V aus einem Schaubild abgelesen werden (Abb. 1).

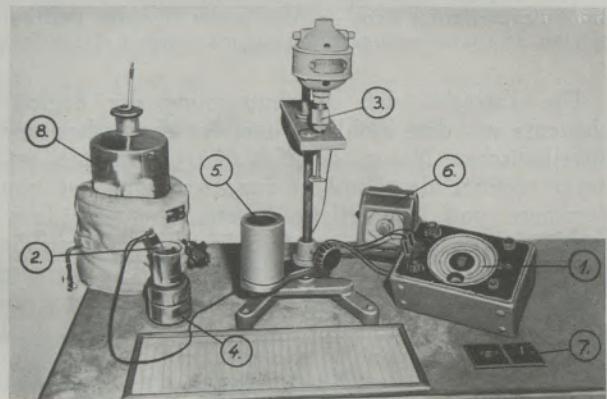


Abb. 2

Zur Aufstellung des in Abb. 1 gezeigten Schaubildes wurden Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes von 60 Schlackenproben, die nach diesem Verfahren bestimmt worden waren, mit den zugehörigen chemisch ermittelten Werten für V in Beziehung gebracht.

Die Anordnung, die von uns zur Bestimmung der Basizität der SM-Schlacke verwendet wird, ist in Abb. 2 gezeigt und besteht aus folgenden Teilen:

1. Philips Leitfähigkeitsmeßbrücke GM 4249
2. Meßzelle GM 4221
3. Rührwerk
4. Elektrisch beheiztes Wasserbad
5. Isoliertes Becherglas
6. Stoppuhr mit Summer
7. Schalter für Uhrwerk und Meßbrücke
8. Elektrisch beheizter Wasserbehälter

Die Genauigkeit des abgeänderten Verfahrens ist durchaus befriedigend: Von 60 untersuchten Schlackenproben liegen 51 (85%) innerhalb des Streubereiches $\pm 0,1$ V und 57 (95%) innerhalb $\pm 0,15$ V.

Die von W. A. Smith und Mitarbeitern gefundene Genauigkeit beträgt für die obengenannten Streubereiche 82 bzw. 95%. Zum Nachweis der im Stahlwerk durch die Einführung der Basizitätsmessung er-

zielten Ersparnisse und Verbesserungen werden die Betriebsergebnisse der Monate November 1952 und April 1953 herangezogen: November 1952 war der letzte Monat, in dem die Basizität noch geschätzt wurde. Es wurden 179 Chargen, entsprechend 14.105 Tonnen guter Blöcke, erschmolzen. Im April 1953

Kalk je Tonne Rohstahl erzielt. Diese Ersparnis führt naturgemäß zu einer Verminderung der spezifischen Schlackenmenge und, unter sonst gleichen Schmelzbedingungen, zu einer Verminderung des Manganabbrandes, sowie zu einer Verbesserung des Schmelzausbringens. Daß dies tatsächlich der Fall war, ist

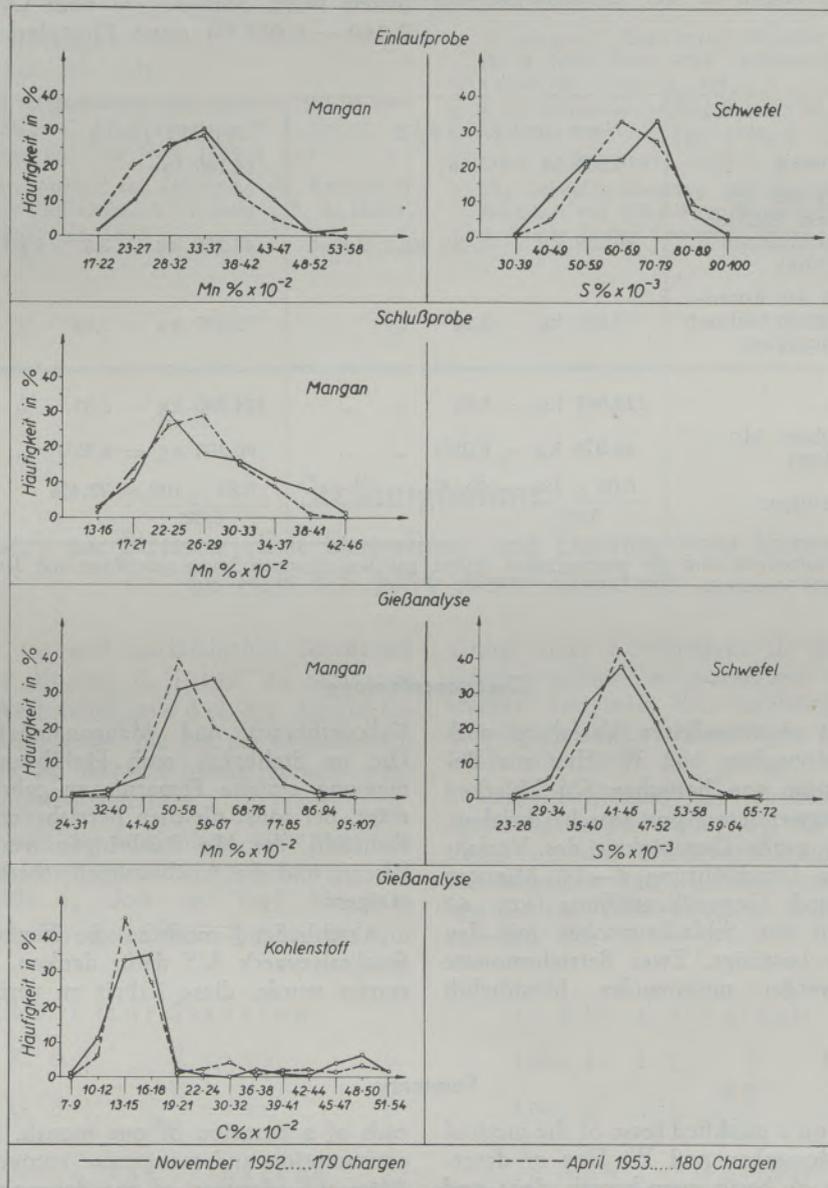


Abb. 3

war die Basizitätsmessung voll eingespielt; in diesem Monat wurden 180 Chargen, gleich 14.140 Tonnen, erzeugt.

Das Schmelzprogramm war in den beiden Monaten hinsichtlich der Kohlenstoff- und Schwefelvorschriften praktisch gleich, wie die Häufigkeitskurven für C und S in der Gießanalyse zeigen, der Einlaufschwefel war im April etwas ungünstiger (Abb. 3). Trotzdem wurde im April eine Ersparnis von 7 kg gebranntem

aus den Häufigkeitskurven für Mn in der Schlußprobe klar ersichtlich (Abb. 3). Der Verbrauch an Ferromangan je Tonne Rohstahl war jedoch im April um 0,6 kg höher als im November. Diese Tatsache läßt sich aus den Häufigkeits-Schaubildern für Mangan in der Einlaufprobe, bzw. in der Gießanalyse, nur zum Teil erklären: Der Manganeinlauf war im April zweifellos niedriger als im November, die Häufigkeit der Manganwerte in der Gießanalyse gibt

jedoch kein so klares Bild. Es wird daher, um das Manganausbringen in den beiden Monaten vergleichen zu können, die nachfolgende Rechnung aufgestellt, aus der hervorgeht, daß dieses im April um 3 % besser war als im November. Der erhöhte Manganverbrauch im April erklärt sich, wie die Rechnung zeigt, aus dem niedrigeren Mangan einlauf und dem höheren Mangan in der Gießanalyse im April.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Zahl der ohne Überschreitung der vorgeschriebenen Analysengrenzen abgestochenen Schmelzen seit November ständig zugenommen hat und im April um 20 % höher lag als im November. (Die Analysengrenzen sind: Kohlenstoff $\pm 0,02$ %, Mangan $\pm 0,05$ %, Silizium bei vollberuhigten Stählen $\pm 0,05$ %, bei halbberuhigten Stählen $\pm 0,02$ % vom vorgeschriebenen Wert. Schwefel, je nach Qualität, Maximum 0,040 — 0,055 % ohne Plus toleranz.)

| | November 1952 | April 1953 |
|--|--|--|
| Erzeugung | 14.105 to | 14.140 to |
| Mn-Gehalt des erschmolzenen Stahles beim Einschmelzen (Einlaufprobe) | 40.259 kg = 3,49 ¹⁾ kg t Rohst. | 46.250 kg = 3,27 ¹⁾ kg/t Rohst. |
| Verbrauch an Ferromangan (umgerechnet auf Reimangan) | 72.808 kg = 5,16 „ „ | 78.400 kg = 5,54 „ „ |
| Summe | 122.067 kg = 8,65 „ „ | 124.650 kg = 8,82 „ „ |
| Ausgebrachtes Mn (Gießanalyse) | 84.976 kg = 6,02 ¹⁾ „ „ | 90.383 kg = 6,39 ¹⁾ „ „ |
| Mn Ausbringen | $\frac{6,02 \times 100}{8,65} = 69,4\%$ | $\frac{6,39 \times 100}{8,82} = 72,4\%$ |

¹⁾ Diese Manganmengen sind als geometrisches Mittel aus den einzelnen Schmelzgewichten und den zugehörigen Analysenwerten errechnet.

Zusammenfassung

Es wird über ein abgewandeltes Verfahren nach W. A. Smith, I. Monaghan und W. Hay zur Bestimmung der Basizität von basischen SM-Schlacken berichtet und die verwendete Apparatur beschrieben. Die verhältnismäßig große Genauigkeit des Verfahrens, das zu seiner Durchführung 8—10 Minuten erfordert, wird durch Gegenüberstellung von 60 chemischen Analysen von Schlackenproben mit den gemessenen Werten bestätigt. Zwei Betriebsmonate des Stahlwerkes werden miteinander hinsichtlich

Kalkverbrauch und Manganausbringen verglichen. Die im Stahlwerk nach Einführung der Basizitätsmessung erzielte Ersparnis an gebranntem Kalk beträgt, bei sonst gleichen Betriebsverhältnissen, 7 kg/t Rohstahl, das Mn Ausbringen wurde um 3 % verbessert und die Analysentreffsicherheit um 20 % gesteigert.

Abschließend möchten die Verfasser Det Danske Staalvalsevaerk A/S dafür danken, daß es ihnen gestattet wurde, diese Arbeit zu veröffentlichen.

Summary

A report is made on a modified form of the method of S. A. Smith, I. Monaghan and W. Hay of determining the basicity of basic open-hearth slags and the equipment used is described. The relatively great accuracy of this method, by which the determination of the basicity is accomplished in from six to eight minutes, is confirmed by comparing the values obtained with the results of sixty chemical analyses of slag specimens. The results of two operations,

each of a duration of one month, in regard to lime consumption and manganese recovery are compared. After the adoption of the determination of the basicity by the steel plant — other conditions being equal — a saving of seven kilos of lime per ton of raw steel was effected, manganese recovery was increased by 3 per cent and the accuracy of the analysis results by 20 per cent.

Résumé

L'auteur discute un procédé perfectionné d'après MM L. A. Smith, J. Monaghan et W. Hay pour déterminer la basicité des scories basiques du four

Martin et décrit l'appareil employé. La précision relativement grande de ce procédé permettant une opération de 8 à 10 minutes est confirmée par la

comparaison de 60 analyses des échantillons de scorie et de leurs valeurs mesurées. La consommation en chaux et la récupération du manganèse pendant deux mois d'exploitation sont comparées. Après l'introduction du mesurage de la basicité, l'aciérie

marchant d'ailleurs aux mêmes conditions de service économisait 7 kg de chaux calcinée par tonne d'acier, récupérait 3 % de plus de manganèse, la précision des analyses augmentait de 20 %.

Literaturverzeichnis

1. Slag Control, C. H. Herty jr. AIME, technical Publ. Nr. 1203.
2. Evaluations of pH Measurements with regard to the Basicity of Metallurgical Slags. C. W. Sherman u. N. J. Grant. Metals Transactions Vol. 185 Nov. 1949 S. 898.
3. A rapid Laboratory Method for Estimating the Basicity of O. H. Slags. W. O. Philbrook, A. H. Jolly u. T. R. Henry, AIME, technical Publ. Nr. 1862.
4. A survey of Slag-control Methods W. O. Philbrook, A. H. Jolly. Proc. 27th Conference National Open-Hearth Committee, 1944, S. 233.
5. Rapid Estimation of Slag Basicity W. A. Smith, I. Monaghan. W. Hay, JISI Vol. 160, 1948, S. 121.
6. Stahl u. Eisen 1952, Heft 3, S. 146.
7. Die Schnellbestimmung der Basizität der basischen SM-Schlacken mit Hilfe ihrer Mineral-Paragenesen. F. Trojer, Radex-Rundschau 1948, H. 1/2 S. 27.

Stellungnahme*

zum Aufsatz: zur Strassen „Zur Darstellung und Deutung von Kornverteilungen“
im Heft 4/5 1954 dieser Zeitschrift

Einheitlich im in- und ausländischen Schrifttum der Kollektivlehre gilt (vgl. II, S. 12)** als dichtester oder häufigster Wert (engl. *mode*) der Argumentwert jener Kollektivglieder, die bei der betreffenden Materie bevorzugt, als *Mode* hervorgebracht werden, also am häufigsten auftreten.

Nach dem Vorgang des Statistikers sucht auch der Staubtechniker diesen wichtigen Argumentwert, die häufigste Korngröße a_d dort, wo (vgl. Abb. I, 5; Abb. II, 1) im regulär geteilten a-R-Netz die auf

Grund einer Kornanalyse als Rückstands- oder als Durchgangslinie aufgezeichnete Körnungslinie ihre steilste Tangente, die zugehörige Differentialkurve (Häufigkeitslinie, Gewichtsverteilungslinie) einen Höchstwert zeigt.

Unter Benützung des ideellen Staubes Nr. 4 als Rechnungsbeispiel schlägt H. zur Strassen demgegenüber vor, das Häufigkeitsmaximum nicht aus der Körnungslinie im a-R-Netz, sondern aus jener im $\lg a$ -R-Netz (Abb. I, 7) zu bestimmen. Dabei entsprechen sich

in Abb. 1 (zur Strassen)

Linie K, d. i. $R = f(a)$

Linie G, d. i. $\frac{dR}{da} = f(a)$

in Abb. 2 (zur Strassen)

Linie K, d. i. $R = f(\ln a)$

Linie G, d. i. $\frac{dR}{d(\ln a)} = f(\ln a)$

Linie O, d. i. $\frac{dR}{da} = f(\ln a)$

in Abb. I, 5 (Feifel)

Linie 4, d. i. $R = f(a)$

Linie 4', d. i. $\frac{dR}{da} = f(a)$

in Abb. I, 7 (Feifel)

Linie 4, d. i. $R = f(\lg a)$

Linie 4'', d. i. $\frac{dR}{d(\lg a)} = f(\lg a)$

Linie 4', d. i. $\frac{dR}{da} = f(\lg a)$

* Eine Erwiderung auf diese Stellungnahme wird im Heft 9 dieser Zeitschrift veröffentlicht werden. Die Redaktion.

** Im folgenden bedeutet die römische Ziffer I oder II vor Seiten-, Abbildungs- oder Gleichungsnummern die Bezugnahme auf „Begriffe der Staubtechnik I“ in Heft 6 (1952) bzw. auf „Begriffe der Staubtechnik II“ in Heft 6 (1953) dieser Zeitschrift.

Die Abb. I, 7 läßt erkennen, wie aus der verzerrten Linie 4 zunächst die Differentialkurve 4' und daraus erst über die Beziehung

$$\frac{dR}{d(\lg a)} = \ln 10 \cdot a \cdot \frac{dR}{da} \dots (I, 3)$$

die Häufigkeitslinie 4' gewonnen wird. Es ergibt sich

| der Höchstwert von | im Punkt | bei | zu |
|--------------------|----------------|-------------------------|-------|
| 4'' | P _s | a _s = 31,6 μ | 170 ‰ |
| 4' | P _d | a _d = 22,4 μ | 2,7 ‰ |

Der zur Strassensche Vorschlag läuft also auf einen Ersatz der Linie 4' durch 4'', des Punktes P_d durch P_s, der steilsten Tangente im a-R-Netz durch die steilste Tangente im lg a-R-Netz hinaus.

Die Divergenz der Ergebnisse, weniger bezüglich der Argumentwerte a_d und a_s als bezüglich der Häufigkeiten selbst (2,7 ‰ gegen 170 ‰!) ist so einschneidend, daß sie zu einer erheblichen Verwirrung in der Staubbeschreibung führen müßte, wenn der Vorschlag Anklang fände. Wie ist er begründet und zu beurteilen?

Von vornherein leuchtet ein, daß die stoffspezifische Eigenschaft des Häufigkeitsmaximums einer Korngröße nicht dadurch verlorengehen kann, daß die Körnungslinie aus irgendwelchen Zweckmäßigkeitsgründen, um z. B. die Lesbarkeit im Feinkorngebiet zu erhöhen, aus dem regulär geteilten Netz in ein solches mit logarithmisch geteilter Abszissenachse übertragen wird.

Trotz einiger nicht ganz eindeutiger Begriffe wie „lineare Gewichtsverteilungskurve“, „Einteilung der linearen Kennlinie in arithmetisch gleiche Intervalle“, „linearer Differentialquotient“ u. a. ist den Ausführungen zur Strassens zu entnehmen, daß eine „Überbewertung der kleinsten Körner“ vermutet wird, weil das Verhältnis

$$\frac{a + \Delta a}{a} \Big| \Delta a = 1 \mu$$

für a = 1 μ den Wert 2 annimmt, während für a = 100 μ „alle Körner praktisch gleich groß sind.“

Dabei ist offenbar übersehen, daß dem Übergang zum Differential für alle endlichen Werte von a der Übergang

$$\frac{a + \Delta a}{a} \Big| \Delta a \rightarrow da \rightarrow 1$$

entspricht, daß also das vermifste gleichbleibende Verhältnis der Intervallgrenzen für alle Kornbereiche bei der Entwicklung der Differentialkurve 4' in Abb. I, 5 streng gewahrt ist.

Damit werden alle von zur Strassen aus der regulären Teilung der Abszissenachse gezogenen Folgerungen hinfällig.

Die Gültigkeit des Exponentialgesetzes „im Bereich kleinster Korngrößen“ wird schließlich mit der Begründung abgelehnt, daß „eine reale Oberfläche nicht unendlich werden kann.“

Nun ist jedem realen oder ideellen Zerkleinerungsvorgang, auch jedem analytischen Zerkleinerungsgesetz zumindest dort eine Grenze gesetzt, wo sich die Partikelchen der Größe des Moleküls nähern. Zu dieser Feststellung bedarf es nicht der Bezugnahme auf die mit dem Dispersitätsgrad zunehmende Gesamtoberfläche, die übrigens schon W. Ostwald („Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“) von 6 cm² auf den verblüffenden Betrag von 6000 m² oder gar auf 6 qkm anwachsen sieht, indem er gedanklich einen Würfel von 1 cm³ Inhalt in Teilwürfel von 1 m μ bzw. von 0,001 m μ Seitenlänge zerfallen läßt.

Der Beobachtung sind solche Zerkleinerungsvorgänge heute noch entzogen. Es erhebt sich also die Frage, wieweit aus dem noch zugänglichen Körnungsbereich heraus ein Vorgehen an Hand einer Wahrscheinlichkeitsrechnung ratsam erscheint, und diese Frage möchte der Verfasser mit den folgenden Betrachtungen über „Fein- und Feinstkorn“ zur Diskussion stellen.

E. Feifel

Fein- und Feinstkorn

Begriffe der Staubtechnik, III.

Von E. Feifel, Wien

(Zur hygienischen Bedeutung zerstäubter fester oder flüssiger Beimengungen der Atemluft betont das Schrifttum der Silikose- und Aerosolforschung zunehmend die Wichtigkeit der Teilchenzahl vor dem Teilchengewicht. Auch bei industriellen Stäuben ist eine solche Verschiebung in der Problemstellung nicht mehr ausgeschlossen. Es wird versucht, ihr in der Betrachtungsweise des Entstaubungstechnikers in jenes Feinkorngebiet zu folgen, das heute noch an oder jenseits der Meßgrenze liegt.)

(Literature on silicosis and dust research stresses increasingly the importance of particle number rather than particle weight when admitting pulverized solid or liquid mixtures in the atmosphere in relation to its significance for hygiene. Such a change in the approach to the problem is not excluded where industrial dusts are concerned. The attempt is made here to follow up this problem in the manner of the specialist in dust removal into the range of particle size which is as yet on or beyond the range of measurable limits.)

(La littérature sur la silicose et les études des poussières soulignent de plus en plus l'importance de l'énumération des particules plutôt que celle du poids pour l'admission des fines particules solides ou liquides dans l'air à respirer, en ce qui concerne leur signification pour l'hygiène. Une telle évolution du problème n'est pas exclue en ce qui concerne les poussières industrielles. L'essai est fait ici de poursuivre ce problème à la manière du technicien du dé-poussiérage dans la domaine des poussières microniques et submicroniques qui est aujourd'hui encore située au delà de la limite mesurable.)

1. Wachsendes Interesse am Feinkorngebiet

Der Schwerpunkt staubtechnischer Aufgaben, also Aufgaben der gewollten oder ungewollten Staubbildung, der Staubbekämpfung und der Staubkunde, verschiebt sich heute mehr und mehr in das Gebiet der Feinstkornungen. Für diese Tatsache, die sich im Fachschrifttum wie im Programm staubtechnischer Tagungen abzeichnet, sind triftige Gründe erkennbar, die teils im wohlverstandenen eigenen Interesse des „staubigen“ Betriebes liegen, teils an diesen von außen herangetragen werden: Rückgewinnung wertvollen Staubes für den Arbeitsprozeß, Rücksichten auf verbesserte Arbeitsbedingungen und Arbeitsfreude der Belegschaft, auf Schonung der Betriebs-einrichtungen und Reinhaltung der Erzeugnisse; daneben in steigendem Maße der Zwang gesetzlicher Vorschriften zu immer wirksameren Maßnahmen mit dem Ziel, möglichst schon die Bildung, zumindest aber die Ausbreitung des Staubes in der näheren und weiteren Umgebung der Staubquelle mit einem wirtschaftlich noch vertretbaren Aufwand einzuschränken.

Gewährleistungen für den Staubgehalt des Reingases einer Entstaubungsanlage können heute nicht mehr so unbekümmert wie in den Frühtagen der Entstaubungstechnik über Fein- und Feinstfraktionen mit der Begründung hinweggehen, daß diese gewichtsmäßig im Gesamtstaub eine verschwindende Rolle spielen und — einmal ins Freie entführt — infolge ihrer weitreichenden Flugfähigkeit und Verteilung zu keiner Belästigung oder Schädigung der organischen Umwelt mehr führen. Fallen doch heute in gewaltigen Anlagen, z. B. der Metallurgie, aus neuartigen Arbeitsprozessen alarmierende Mengen allerfeinsten Staubes an, mit einem Mittelkorn der Größenordnung 1μ ($= \frac{1}{1000}$ mm) und darunter, mit Anteilen von $0,01 \mu$ und weniger.

Andererseits haben die Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Schädlich-

keit eingeatmeten Staubes in den letzten beiden Jahrzehnten eine bemerkenswerte Wandlung erfahren. Faber (1) hat den Erkenntnisstand bezüglich der unteren Grenze der noch schädlichen Korngrößen im Jahre 1936 wie folgt skizziert:

„Die Angaben schwanken in dem Bereich von $0,5$ bis $0,25 \mu$; noch feinere Korngrößen sollen unschädlich sein. Worauf sich die Ansicht der Unschädlichkeit der allerfeinsten Teilchen, also derjenigen unter $0,25 \mu$ stützt, ist m. W. nirgends ausreichend begründet.“

Weiter:

„Zusammenfassend läßt sich also die Grenzziehung von $0,5$ bis $0,25 \mu$ anatomisch oder physiologisch nicht erklären, wenigstens nicht auf Grund der bisher durchgeführten Arbeiten“.

Und endlich:

„Es bleibt also der mögliche Schluß, daß man deshalb von der Unschädlichkeit des feinsten Staubes spricht, weil man ihn mit den angewandten Mitteln nicht mehr feststellen konnte.“

Dieser Schluß hat sich als richtig erwiesen. Auffällig war ja schon die angenäherte Übereinstimmung der KorngröÙe $0,25 \mu$ mit der mittleren Wellenlänge des weißen Lichtes, d. h. etwa mit der Sichtbarkeitsgrenze im Lichtmikroskop. Es bedeutete deshalb keine Überraschung, als verfeinerte Untersuchungsmethoden, als vor allem das Elektronenmikroskop das forschende Auge weit über diese Grenze hinaus vordringen ließen und in „Staublungen“ auch allerfeinste Staubteilchen am Zerstörungswerk beteiligt zeigten*: Nach heutiger Auffassung sogar als maßgebend beteiligt, dank der raschen Vergrößerung der reaktionsbereiten Oberfläche der Staubteilchen mit zunehmendem Dispersionsgrad.

Aber nicht nur eine verbesserte Diagnose, auch der Ausbau der Therapie hat Fragen und Grenzen

* Nach Policard (2) haben Untersuchungen an staubgeschädigten Lungen ergeben, daß 57,7% aller Teilchen $< 0,1 \mu$, 88,7% $< 0,2 \mu$ und 97,8% $< 1 \mu$ waren.

der Feinststäube ins Blickfeld gerückt. Auf dem Übergangsgebiet zwischen Staub- und Aerosolforschung (3) hat sich dem Staubtechniker und dem Mediziner eine Fülle gleich reizvoller wie schwieriger Aufgaben erschlossen. Schon die Ausgangsstellungen einer wirksamen Staubbekämpfung, die Methoden der Staubuntersuchung, waren und sind heute noch den immer weiter gesteckten Zielen entsprechend laufend auszubauen.

Der vorliegende Versuch, den Feinstkornbereich in der Betrachtungsweise des Entstaubungstechnikers zu beleuchten, wurde nicht von der medizinischen Seite des Problems her ausgelöst, sondern durch das Bedürfnis nach weiterer Klärung einer im Elektrofilterbau grundlegenden Frage.

In der Wirkung eines Elektrofilters irgendwelcher Bauart kommt die Gesamtheit der von der Staubwolke zwischen den Niederschlagselektroden getragenen Elementarladungen oder — weil die Ladefähigkeit des einzelnen Staubkorns u. a. durch seine Größe begrenzt ist — letzten Endes die Anzahl der Teilchen zur Geltung.

Der im Fachschrifttum zu findende Rechnungsgang, die Teilchenzahl des zugeführten Staubgewichts unter der Annahme eines mittleren Kornes zu bestimmen, läßt ganz abgesehen von der Mehrdeutigkeit des Begriffs „Mittelkorn“ (4) die Rücksicht auf die fallweise wechselnde Gestalt der Körnungslinie vermissen. Der Tatsache, daß auch die feinsten Fraktionen mit ihren verhältnismäßig großen Teilchenzahlen entscheidende Beiträge zur Gesamtladung liefern können, wenn ihr einzelnes Korn auch nur eine oder wenige Ladungen zu binden vermag, kann stets nur eine den ganzen Körnungsbereich stufenweise überbrückende Rechnung entsprechen.

Für das kleinste als Ladungsträger, nämlich für eine einzige Elementarladung in Betracht kommende Teilchen liefern bekannte, hier nicht weiter zu erörternde Überlegungen (5) unter bestimmten Voraussetzungen einen Durchmesser von rund 0,01 μ . Bis zu diesem unteren Grenzwert sollte bei solchen Ladungsproblemen also die erwähnte Stufenrechnung ausgedehnt werden. Die Möglichkeit seiner zuverlässigen Erfassung ist daneben auch vom Standpunkt der Aerosolforschung aus zu wünschen. Es ergibt sich also die Frage, ob beziehungsweise auf welchem Weg eine Körnungslinie einigermaßen zutreffend soweit vorgetrieben werden kann, wobei erwartet werden muß, daß mit zunehmendem Dispersitätsgrad nicht nur die Schwierigkeiten der Untersuchung, sondern auch schon jene der Sammlung einer repräsentativen, auswertbaren Staubprobe rasch wachsen (6).

2. Kenngleichung und Kennlinie im Feinkorngebiet

Wir kennen die statistische Betrachtungsweise (7), die der ungestörten natürlichen Staubbildung eine dem Gaußschen Fehlergesetz verwandte Körnungslinie $R = f(a)$ zuweist, Abb. 1. In der viel verwendeten, weil vielen industriellen Stäuben erfahrungsgemäß angemessenen Exponentialgleichung

$$R = 100 e^{-x a^y} \quad [1]$$

bedeutet R [%] den gewichtsmäßigen Anteil einer Staubprobe, der auf einem Sieb mit der reellen oder ideellen Maschenweite a [μ] zurückbleibt, den Rückstand der Korngröße a. Die Exponenten x und y mit den Dimensionen [cm^{-y}] beziehungsweise [1], die den besonderen Bedingungen des Einzelfalls Rechnung zu tragen haben, werden aus zwei sorgfältig gemessenen Wertepaaren $(a; R)_\alpha$ und $(a; R)_\beta$ ermittelt.

An Hand von Abb. 1 sei von den Aussagen der Glg. [1] außerdem in Erinnerung gebracht: Im Punkt P_0 ($a = 0; R = 100\%$) münden Körnungslinien mit $y > 1$ (vergl. A) parallel zur Abszissenachse, solche mit $y < 1$ (vergl. C) als Tangenten an die Ordinatenachse. Dem Wert $y = 1$ (vergl. B) entspricht ein noch von x abhängiger Neigungswinkel

$$\delta_0 > 0 < 90^\circ$$

In den zugehörigen Häufigkeitslinien $\frac{dR}{da} = f(a)$ bedingt der Wendepunkt einer Körnungslinie vom Muster A einen Höchstwert bei $a > 0$; Körnungslinien vom Muster B zeigen die größte Häufigkeit bei $a = 0$, während sich die Häufigkeitslinie von C asymptotisch der Ordinatenachse nähert; vergleiche die Linien A', B' und C' in Abb. 1.

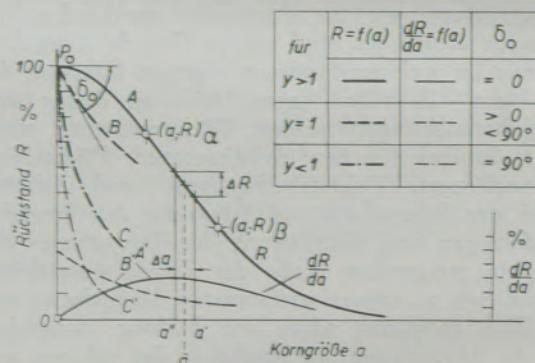


Abb. 1

Kennzeichnende Rückstandslinien (A, B, C) und ihre Häufigkeitslinien (A', B', C') im gleichmäßig geteilten a — R — Netz.

Den Nachteil der regulären Achsenteilung in Abb. 1, dem im vorliegenden Fall überragenden Interesse am Feinkorngebiet nicht entgegenzukommen, vermeidet die Körnungslinie im irregulär, z. B. logarithmisch geteilten Netz. Schon der Übergang zur logarithmischen Teilung der Abszissenachse, Abb. 2, zeigt: Eine Rückstandslinie, z. B. die Linie 4_g^* , strebt nun zwar asymptotisch dem Wert $R = 100\%$ zu; man erkennt aber, daß R für Korngrößen unter rund 1 μ den Grenzwert praktisch schon erreicht hat.

*) Die Linie 4 eines ideellen Staubes mit $x = 0,001$ und $y = 2$ ist als typisch für den Verlauf vieler praktischer Körnungslinien schon in früheren Studien des Verfassers eingeführt (4, 7).

Deutlicher wird dies, wenn auch für die Ordinatenachse die gleichmäßige Teilung verlassen wird. In Abb. 4 ist hierfür die bekannte $\lg \lg \frac{100}{R}$ - Teilung gewählt, die als wichtigstes Ergebnis eine Rückstandslinie gemäß Glg. [1] in eine Gerade überführt und für $a = 1 \mu$ einen Rückstand der Linie 4_g von 99,9 % erkennen läßt.

Noch weiter, allerdings auf Kosten der Ablesegenauigkeit bei den unteren Rückstandswerten, wird das Feinstkorngebiet im $\lg a - \lg(100-R)$ -Netz der

die Punkte α und β). Denn unmittelbare Messungen mit $a < 1 \mu$ erfordern einen großen Aufwand an Zeit und Kosten, ganz abgesehen von den hohen Ansprüchen an die Fähigkeiten des Beobachters und an seine experimentellen Hilfsmittel. Es erscheint deshalb durchaus lohnend, an Hand bekanntgewordener Messungen zu untersuchen, wie weit etwa die Glg [1] berufen ist, eine Staubkörnung über den üblichen Interessenkreis des Entstaubungstechnikers hinaus in jenen der Silikose- und Aerosolforschung zu verfolgen, in deren Schrifttum schon zahlreiche Ergebnisse praktischer Kornzahlmessungen aus dem Feinkorn-

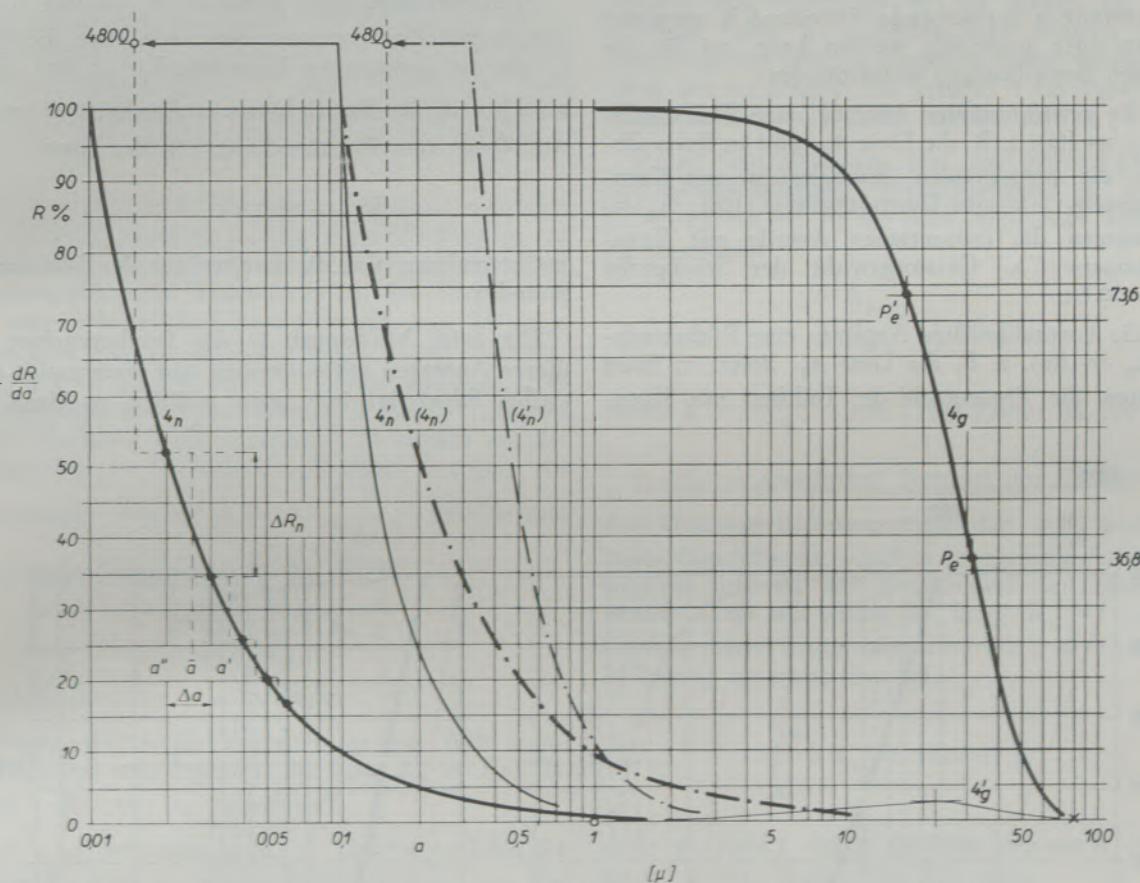


Abb. 2
Staub 4 im $\lg a - R$ - Netz; vgl. Tab. 1

Abb. 5 aufgeschlossen, in dem z. B., falls erforderlich, das Verteilungsgesetz der Glg. [1] zeichnerisch auf verhältnismäßig kleinem Raum geradlinig auch über obengenannte Grenze $0,01 \mu$ hinaus bis zur Größenordnung des Moleküls verfolgt werden könnte.

Es leuchtet ein, daß allen in das Feinkorngebiet eines Staubes übergreifenden Fragen ein wesentlicher Teil ihrer unleugbaren Schwierigkeiten genommen wird, wenn sich seine Zusammensetzung auch dort hinreichend zwanglos einem Gesetz von der Art der Glg. [1] fügt, dessen Exponenten x und y sich auf Beobachtungen in dem der Messung noch leichter zugänglichen Kornbereich stützen können (vgl. Abb. 1;

* Rosin und Rammler (vgl. hierzu O. M. Faber, „Staub“ Heft 7, Seite 372 u. ff.) haben, als sie das Exponentialgesetz in den Dienst der Staubkunde stellten, die Möglichkeit seiner Gültigkeit im Gebiet des „Allerfeinsten, also im kolloidalen Feld“ offen gelassen. Faber glaubte sie verneinen zu müssen: „... denn es bedarf keiner Begründung, daß jede Extrapolation einer gravimetrisch ermittelten Kurve gegen den Nullpunkt durch das kolloidale Gebiet hindurch zu verwerfen ist.“

Inzwischen verfeinerte Untersuchungsmethoden, vor allem Auszählungen unter dem Elektronenmikroskop nach der Art der Abb. 6 und 7, sprechen aber, wie hier gezeigt wird, mehr zu Gunsten des Gesetzes. Bemerkenswert ist auch, daß sich Ergebnisse amerikanischer Ölzerstäubungsversuche durch das Exponentialgesetz beschreiben lassen (Kiesalt, Chemie-Ing.-Techn. 1953, 205).

bereich vorliegen. Auch die in den Abb. 3, 4 und 5 behandelten Stube I und II sind diesen Arbeitsgebieten entnommen.

3. Aufgaben im Feinkorngebiet

Grundsätzlich fallen natürlich bei den Feinstuben — ihre obere Grenze liege etwa bei 1 μ . — ähnliche Aufgaben an wie jenseits dieser Grenze, u. a. also

a) Entnahme einer Staubprobe aus dem ruhenden oder strömenden gasförmigen Staubtrager.

b) Aufschluß der Staubprobe nach Kornfraktionen. Da der auf einem reellen oder ideellen Sieb mit der Maschenweite a verbleibende Rückstand R entweder gewogen oder ausgezählt werden kann, sei für die folgenden Betrachtungen unterschieden:

b₁) die gewichtsmäßige Analyse; eine Rückstandslinie $R_g = f(a)$, z. B. die Linie 4_g , gibt in ihren Ordinaten die prozentualen Staubgewichte mit Korndurchmessern $> a$; eine Durchgangslinie $(100 - R_g) = f(a)$ dagegen die prozentualen Anteile mit Korndurchmessern $< a$; Gesamtgewicht der Staubprobe $G = 100\%$.

b₂) die kornzahlmäßige Analyse; eine Rückstandslinie $R_n = f(a)$, z. B. die Linie 4_n , liefert in ihren Ordinaten die Prozentzahl der Teilchen mit Korn-

durchmessern $> a$, eine Durchgangslinie $(100 - R_n) = f(a)$ die prozentualen Anteile mit Korndurchmessern $< a$; Gesamtzahl aller beobachteten Teilchen $N = 100\%$.

Wo ohne Gefahr eines Mißverständnisses R ohne Index gebraucht wird, sei damit auch hier wie im Schrifttum üblich der gewichtsmäßige Rückstand bezeichnet.

c) Beziehungen zwischen der gewichtsmäßigen und der kornzahlmäßigen Rückstandslinie beziehungsweise Durchgangslinie eines Staubes.

d) Beschreibung einer Kennlinie $R_g = f(a)$, sei sie nun unmittelbar gemessen oder, wie etwa die Linie I_g aus der gemessenen Kennlinie $R_n = f(a)$, d. h. aus I_n^x nach den Beziehungen in Abschnitt c) errechnet, durch eine Kenngleichung von der Form

$$R_g = 100 e^{-x a^y}$$

im besonderen also die Ermittlung der Exponenten x und y .

Die beim Vordringen in das Feinkorngebiet bei diesen Aufgaben auftauchenden und wachsenden speziellen Schwierigkeiten seien zunächst an Hand der

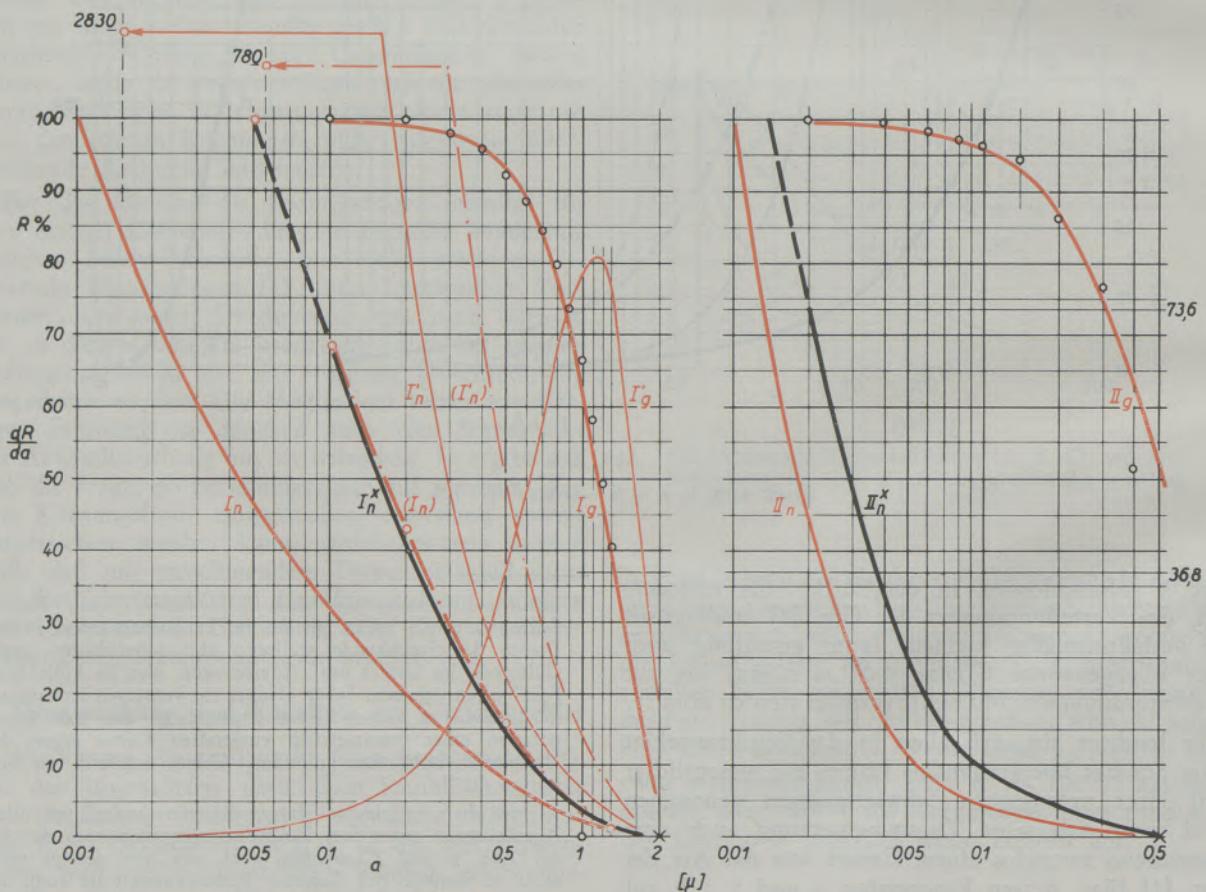


Abb. 3
Staub I und II im $\lg a - R$ - Netz; vgl. Tab. 1

Abb. 2 bis 5 und am Beispiel des Staubes 4 erläutert, dessen Kenngleichung

$$R_g = 100 e^{-0,001 a^3} \quad [1a]$$

schon vorliege.

Zu a). Wo mit dem Auftreten Brownscher Bewegungen die einfache Sedimentation auch bei sehr langen Sedimentationszeiten nicht mehr ausreicht, bleibt man im wesentlichen auf den Niederschlag des feinen Staubes im thermischen oder im elektrischen Feld, weiterhin, wo die gravimetrische Kornanalyse ausscheidet, auf die Auszählung des Niederschlags unter dem Licht- beziehungsweise Elektronenmikroskop angewiesen. Dies gilt vor allem für alle hygienisch orientierten Untersuchungen. Eine Verlegung solcher Feinmessungen aus dem Laboratorium etwa an eine industrielle Staubquelle begegnet nebenbei bemerkt von vornherein verständlichen Schwierigkeiten.

Zu b). Im übrigen erfolgt die mühsame und auch bei teilweiser Automatisierung des Zählvorgangs (8) zeitraubende Auswertung eines Niederschlags nach Teilchengröße und Teilchenzahl in der Weise, daß der ganze erkennbare Körnungsbereich a_{min} bis a_{max} in Streifen von angemessener Breite $a' - a'' = \Delta a$. z. B. $\Delta a = 0,01 \mu, 0,1 \mu \dots$ unterteilt wird. Die zwischen den jeweiligen Grenzen a' und a'' erkennbaren absoluten Teilchenzahlen ΔN werden auf die Gesamtzahl der beobachteten Teilchen bezogen, die prozentualen Anteile $\Delta R_n = \frac{\Delta N}{N_{ges}} \cdot 100 \%$ von a_{min} beginnend addiert und die Werte

$$100 - \sum_{a_{min}}^{a'} \Delta R_n$$

als Ordinaten von a' aufgetragen.

Dieses schrittweise Vorgehen ist aus Abb. 2 ersichtlich und sein Ergebnis, die Linie $R_n = f(a)$ für Staub 4 dort mit 4_n bezeichnet*.

Als a_{min} entsprechend $R_n = 100 \%$ ist dabei die Korngröße $0,01 \mu$ angenommen, als a_{max} auf der Abszissenachse der Abb. 2 der Wert 80μ angekreuzt. Eine solche endliche Begrenzung des auszählenden Körnungsbereichs ist bei realen Stäuben stets gegeben; sie ist natürlich auch bei dem ideellen Objekt einer Kenngleichung von der Form der Glg. [1], also z. B. bei Staub 4 geboten, obgleich hier der Wert $R_g = 100 \%$ erst bei $a = 0$, der Wert $R_g = 0$ erst für $a = \infty$ erreicht wird.

Während die Lesbarkeit der Linie 4_n in Abb. 2 nichts zu wünschen übrig läßt, versagt der unmittelbare Ausdruck der Glg. [1a], die Linie 4_g , diesbezüg-

*) Es ist hier also angenommen, daß eine Staubprobe 4 unter dem Mikroskop ausgezählt wurde. In Wirklichkeit ist, um im Beispiel zu einwandfrei vergleichbaren Rückstandslinien zu gelangen, 4_n punktweise aus der gewichtsmäßigen Rückstandslinie 4_g der Abb. 2 bzw. 5 errechnet, nachdem diese Linie an Hand ihrer Kenngleichung [1a] aufgezeichnet wurde.

lich gerade im Feinkorngebiet. Auch im $\lg a - \lg R_g$ $\frac{100}{R}$ -Netz (Abb. 4) führt die Linie 4_g für $a < 1 \mu$ noch über den Rahmen einer zweckmäßigen Bildgröße hinaus, obgleich die an die Ordinaten bei $a = 0,01 \mu$ und $a = 80 \mu$ asymptotisch anlaufende Linie 4_n schon wesentlich an Deutlichkeit eingebüßt hat. In Abb. 5 endlich, im $\lg a - \lg (100-R)$ -Netz entspricht wohl 4_g den Anforderungen an Lesbarkeit, dagegen sind die kornzahlmäßigen Rückstände R_n aus der Linie 4_n nur noch mit sehr beschränkter Genauigkeit zu entnehmen. Ein Wechsel der Darstellungsart, ihre Anpassung an die jeweils zu beantwortende Frage, ist demnach beim Eintritt in das Feinkorngebiet nicht zu umgehen, zumal wenn gleichzeitig wie im Beispiel des Staubes 4 ein wesentlicher Bereich mit $a > 1 \mu$ erfaßt werden soll.

Zu c). Den Übergang von der kornzahlmäßigen zur gewichtsmäßigen Rückstandslinie, d. h. von $R_n = f(a)$ zu $R_g = f(a)$ oder umgekehrt, vermittelt die Beziehung

$$\frac{\Delta R_g}{\Delta R_n} = C \bar{a}^3 \quad [2]$$

wobei $\bar{a} = \frac{a' + a''}{2}$ und C ein Faktor ist, der neben

$\frac{\pi}{6} \gamma_s$ ($\gamma_s =$ spezifisches Gewicht des Staubes) auch dem Umstand Rechnung trägt, daß ΔR_g und ΔR_n keine Absolutwerte, sondern prozentuale Anteile am Gewicht und an der Teilchenzahl der Staubprobe nennen. Liegt wie üblich die Linie $R_n = f(a)$ als Ergebnis einer Auszählung vor, dann ist C aus der Bedingung zu ermitteln, daß

$$\sum_{a_{min}}^{a_{max}} \Delta R_n = 100 \%$$

und (vgl. Abb. 2 und 5) der Übergang aus $R_n = f(a)$ zu $R_g = f(a)$ liegt in der Beziehung

$$\Delta R_g |_{\bar{a}} = \frac{\Delta R_n \cdot \bar{a}^3}{\sum_{\bar{a}_{min}}^{\bar{a}_{max}} (\Delta R_n \cdot \bar{a}^3)} \cdot 100 \%$$

oder auch

$$R_g |_{a'} = 100 - \frac{\sum_{\bar{a}_{min}}^{\bar{a}} (\Delta R_n \cdot \bar{a}^3)}{\sum_{\bar{a}_{min}}^{\bar{a}_{max}} (\Delta R_n \cdot \bar{a}^3)} \cdot 100 \%$$

$$= 100 - \sum_{\bar{a}_{min}}^{\bar{a}} \Delta R_g$$

Tabelle 1

| Linie | zeigt | |
|------------------------------|--------------------------------------|--|
| 4_g | $R_g = f(a)$ | ideeller Vergleichsstaub mit Kenngleichung $R_g = 100 e^{-0,001 a^2}$ |
| $4'_g$ | $\frac{d R_g}{d a} = f(a)$ | berechnet aus $\frac{d R_g}{d a} = (-) 0,002 a R$ |
| 4_n | $R_n = f(a)$ | berechnet aus 4_g mit Glg (3a); $\bar{a}_{\min} = \frac{0,01+0,02}{2} = 0,015 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{60+80}{2} = 70 \mu$ |
| $4'_n$ | $\frac{\Delta R_n}{\Delta a} = f(a)$ | berechnet aus 4_n ; $\bar{a}_{\min} = 0,015 \mu$; $\bar{a}_{\max} = 70 \mu$ |
| (4_n) | $R_n = f(a)$ | berechnet aus 4_g mit Glg (3a); $\bar{a}_{\min} = \frac{0,1+0,2}{2} = 0,15 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{60+80}{2} = 70 \mu$ |
| $(4'_n)$ | $\frac{\Delta R_n}{\Delta a} = f(a)$ | berechnet aus (4_n) ; $\bar{a}_{\min} = 0,15 \mu$; $\bar{a}_{\max} = 70 \mu$ |
| I_n^x | $R_n = f(a)$ | übertragen aus Abb. 6 |
| I_g schwarze Punkte | $R_g = f(a)$ | berechnet aus I_n^x mit Glg (3); $\bar{a}_{\min} = \frac{0+0,1}{2} = 0,05 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{1,3+2,0}{2} = 1,65 \mu$ |
| I_g rote Linie | $R_g = f(a)$ | ausmittelnde Kennlinie mit der Kenngleichung $R_g = 100 e^{-0,473 a^{2,7}}$ |
| I'_g | $\frac{d R_g}{d a} = f(a)$ | berechnet aus $\frac{d R_g}{d a} = (-) 1,276 a^{1,7} R$ |
| I_n | $R_n = f(a)$ | berechnet aus I_g rot mit Glg (3a); $\bar{a}_{\min} = \frac{0,01+0,02}{2} = 0,015 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{1,3+2,0}{2} = 1,65 \mu$ |
| I'_n | $\frac{\Delta R_n}{\Delta a} = f(a)$ | berechnet aus I_n ; $\bar{a}_{\min} = 0,015 \mu$; $\bar{a}_{\max} = 1,65 \mu$ |
| (I_n) | $R_n = f(a)$ | berechnet aus I_g rot mit Glg (3a); $\bar{a}_{\min} = \frac{0,05+0,06}{2} = 0,055 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{1,3+2,0}{2} = 1,65 \mu$ |
| (I'_n) | $\frac{\Delta R_n}{\Delta a} = f(a)$ | berechnet aus (I_n) ; $\bar{a}_{\min} = 0,055 \mu$; $\bar{a}_{\max} = 1,65 \mu$ |
| II_n^x | $R_n = f(a)$ | übertragen aus Abb. 7 |
| II_g schwarze Punkte | $R_g = f(a)$ | berechnet aus II_n^x mit Glg (3); $\bar{a}_{\min} = \frac{0+0,02}{2} = 0,01 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{0,4+0,5}{2} = 0,45 \mu$ |
| II_g rote Linie | $R_g = f(a)$ | ausmittelnde Kennlinie mit der Kenngleichung $R_g = 100 e^{-2,36 a^{1,8}}$ |
| II_n | $R_n = f(a)$ | berechnet aus II_g rot mit Glg (3a); $\bar{a}_{\min} = \frac{0,01+0,02}{2} = 0,015 \mu$; $\bar{a}_{\max} = \frac{0,4+0,5}{2} = 0,45 \mu$ |

Analoge Beziehungen ergeben sich aus Glg. [2] umgekehrt für den Übergang aus $R_g = f(a)$ zu $R_n = f(a)$; es tritt z. B. an die Stelle von Glg. [3]

$$\Delta R_n |_{\bar{a}} = \frac{\Delta R_g}{\bar{a}^3} \cdot 100\% \quad [3a]$$

$$\frac{\Delta R_g}{\bar{a}^3} = \frac{\sum_{\bar{a}_{\min}}^{\bar{a}_{\max}} (\Delta R_g)}{\bar{a}^3}$$

Um von der Größenordnung des Beiwertes C eine Vorstellung zu gewinnen, entnehmen wir für Staub 4 beispielsweise

für die Stufe 0,02—0,03 μ , d. h. für $\bar{a} = 0,025 \mu$
 aus Abb. 5 $\Delta R_g \approx 0,000\ 05\ \%$,
 aus Abb. 2 $\Delta R_n \approx 17,4\ \%$, also nach Glg. [2]
 $C \approx 0,185$,

oder

für die Stufe 0,1 bis 0,2 μ , d. h. für $\bar{a} = 0,15 \mu$
 aus Abb. 5 $\Delta R_g \approx 0,003\ \%$,
 aus Abb. 2 $\Delta R_n \approx 4,8\ \%$, also wieder
 $C \approx 0,185$.

Es sei hier vorweggenommen, daß sich C für den Zusammenhang zwischen I_n und I_g zu ≈ 13 , für II_n und II_g zu ≈ 800 ergibt.

In Abb. 2 sind auch einige Häufigkeitslinien eingezeichnet und mit einem zusätzlichen Indexstrich nach ihren Summenlinien benannt; es ist also z. B. $4'_g$, d. h. $\frac{dR_g}{da} = f(a)$, die Differentiallinie von 4_g , und $4'_n$ jene von 4_n .

Über den Verlauf dieser Häufigkeitslinien ist, sofern die Gleichung ihrer Summenlinie vorliegt, allgemein auszusagen:

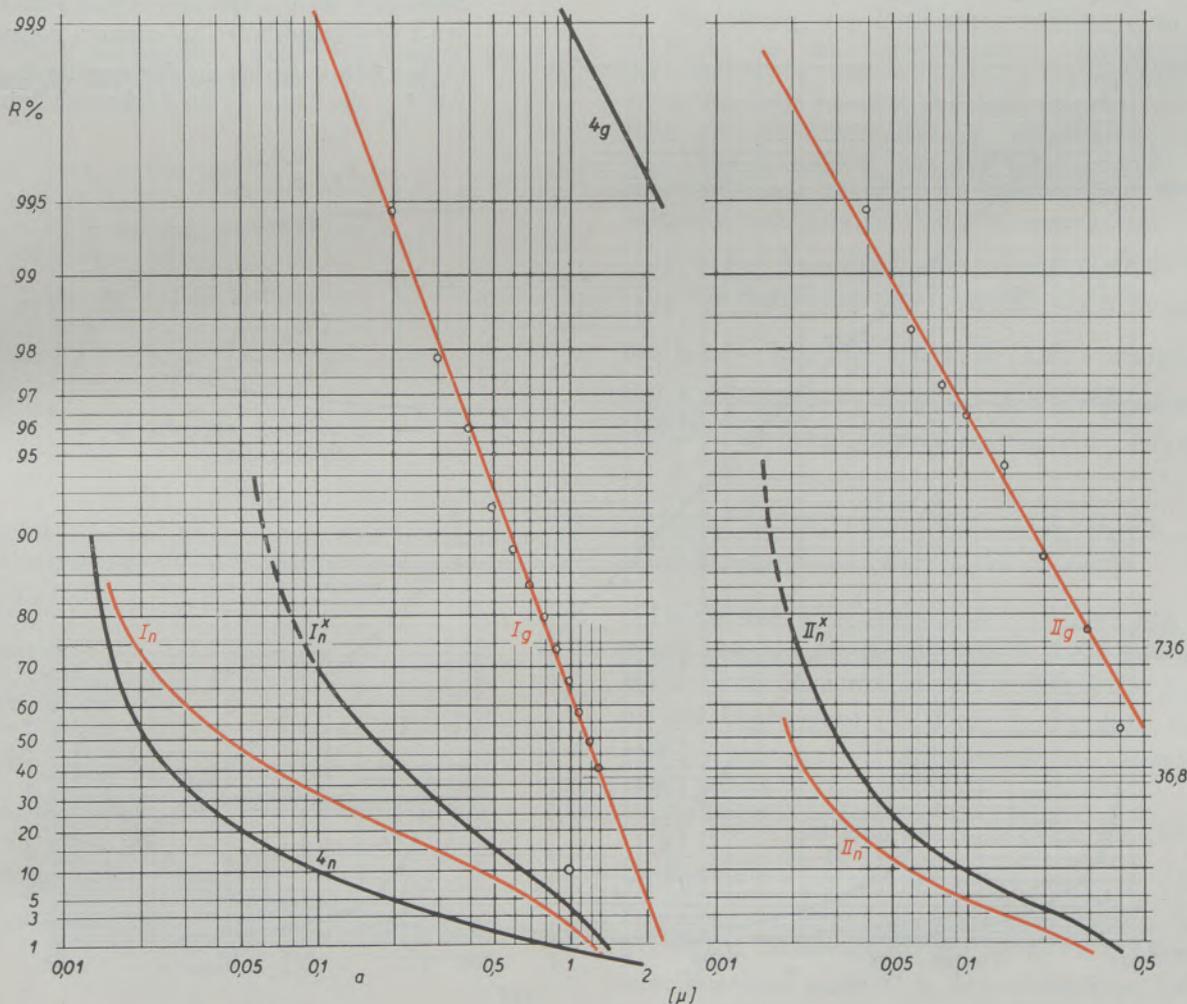


Abb. 4
 Staub I, II und 4 im $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ - Netz; vgl. Tab. 1

Aus Glg. [1] folgt

$$\begin{aligned} \frac{dR_g}{da} &= (-) x y a^{y-1} \cdot 100 e^{-x a^y} = \\ &= (-) x y a^{y-1} R_g \end{aligned} \quad [5]$$

Ein Höchstwert der Häufigkeit ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \frac{d}{da} \left(\frac{dR_g}{da} \right) &= 0 \text{ bei der Korngröße} \\ a_{d_g} &= \left(\frac{y-1}{x y} \right)^{\frac{1}{y}} \end{aligned} \quad [6]$$

Beispielsweise ist für den Staub 4 (s. Linie 4_g in Abb. 2)

$$\begin{aligned} a_{d_g} &= \left(\frac{2-1}{0,001 \cdot 2} \right)^{\frac{1}{2}} = 22,4 \mu, \text{ und} \\ \left(\frac{dR_g}{da} \right)_{\max} &= - 2,7 \text{ ‰.} \end{aligned}$$

Für die kornzahlmäßige Rückstandslinie aber folgt aus Glg. [2] zunächst

$$\frac{dR_n}{da} = \frac{1}{C} \frac{dR_g}{da} \frac{1}{a^3}, \text{ also mit Glg. [5]}$$

$$\frac{dR_n}{da} = (-) \frac{1}{C} x y a^{y-4} R_g \quad [7]$$

Ein Höchstwert dieser Linie folgt aus

$$\begin{aligned} \frac{d}{da} \left(\frac{dR_n}{da} \right) &= 0 \text{ für} \\ a_{d_n} &= \left(\frac{y-4}{x y} \right)^{\frac{1}{y}} \end{aligned} \quad [8],$$

er rückt also erst für $y > 4$ ins reelle Gebiet und liegt für $y = 4$ auf der Ordinatenachse entsprechend $a_{d_n} = 0$. Dementsprechend ist für die Rückstandslinie $R_n = f(a)$, deren Gleichung im übrigen dahingestellt bleibe, kein Wendepunkt zu erwarten, sofern y den Wert 4 nicht überschreitet, während der entsprechende kritische Wert bei der gewichtsmäßigen Linie $R_g = f(a)$ schon bei $y = 1$ liegt (vgl. Abb. 1). Wir werden uns dieser Zusammenhänge bei der späteren Kritik gemessener Rückstandslinien zu erinnern haben.

Aus Abb. 2 ist bei der Stufenmitte $\bar{a} = 0,015 \mu$ der Linie 4_n der Rückstandsschritt

$$\begin{aligned} \Delta R_n \Big|_{0,01 \mu}^{0,02 \mu} &\approx 100 - 52 \\ &= 48 \text{ ‰ zu entnehmen,} \end{aligned}$$

so daß

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_n}{\Delta a} \Big|_{\bar{a} = 0,015} &\approx \frac{48}{0,01} \approx 4800 \text{ ‰ ist.} \end{aligned}$$

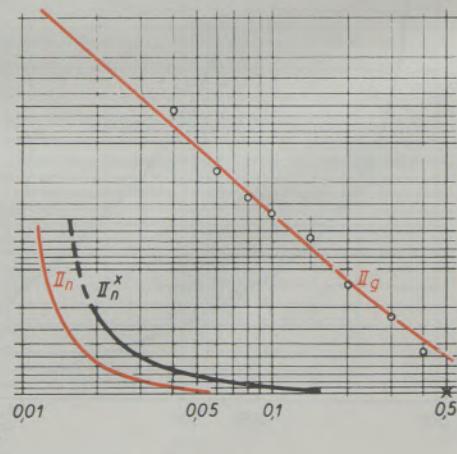
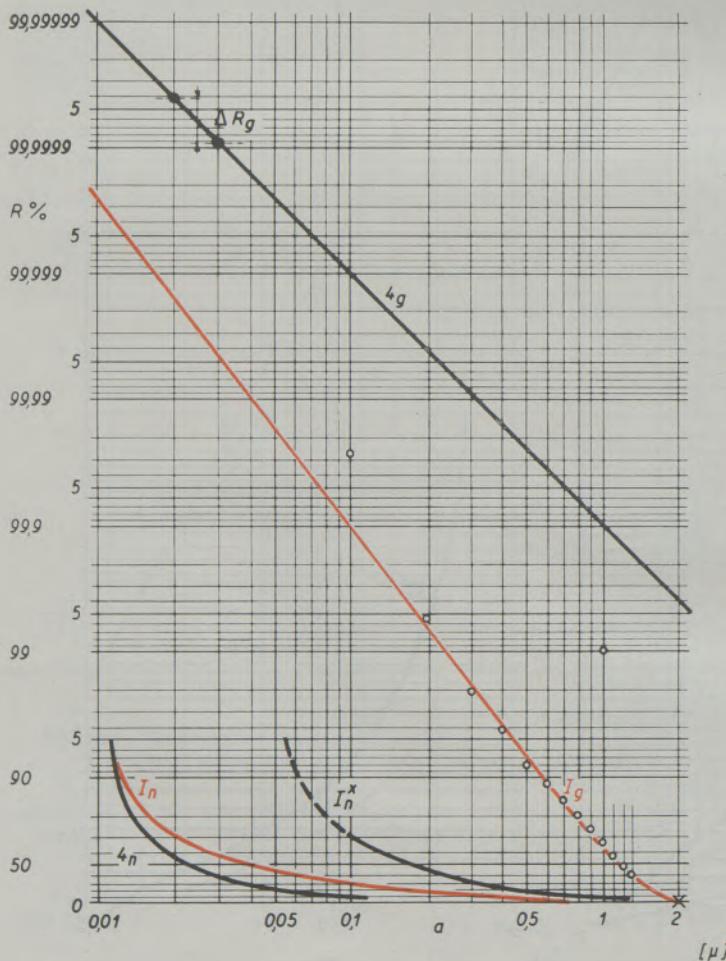


Abb. 5

Staub I, II und 4 im $\lg a - \lg(100-R)$ - Netz vgl. Tab. 1

Dies entspricht übrigens auch der Aussage der Glg. [7], die mit $C = 0,185$ und $R_g|_{0,015} \approx 100\%$ (s. Abb. 2; genauer $\approx 99,999\ 98\%$, siehe Abb. 5) ebenfalls

$$\frac{dR_n}{da} \Big|_{0,015} = (-) \frac{1}{0,185} \cdot 0,001 \cdot 2 \cdot 0,015^{-2} \cdot 100 = 4800\% \text{ ergibt.}$$

In Abb. 2 ist schließlich auch noch eine Rückstandslinie (4_n) mit ihrer Häufigkeitslinie ($4'_r$) enthalten. Sie ergibt sich, wenn die aus der Kornzahllinie 4_n abgeleitete Gewichtslinie 4_g dazu dient, im umgekehrten Rechnungsgang, also aus Stufen ΔR_g mit Hilfe der Glg. [3a], wieder eine Kornzahllinie herzuleiten, wobei aber die zwischen $0,1\ \mu$ und $0,01\ \mu$ liegenden Fraktionen außer Betracht bleiben, oder mit anderen Worten der Wert $R_n = 100\%$ schon bei $a_{\min} = 0,1\ \mu$ angenommen ist.

Als Quotient $\frac{\Delta R_n}{\Delta a} \Big|_{0,15\ \mu}$ folgt dann

$$\approx \frac{48}{0,1} \approx 480\%.$$

Durch verschieden weite Erstreckung der Summierung ins Feinkorngebiet, d. h. durch verschie-

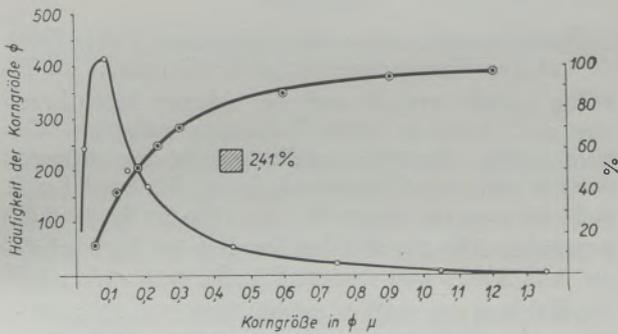


Abb. 6

Durchgangs- und Häufigkeitslinie eines trocken erbohrten Ruhrsandsteins; elektrischer Staubbiederschlag; entsprechend Abb. 17 in „Walkenhorst (9)“

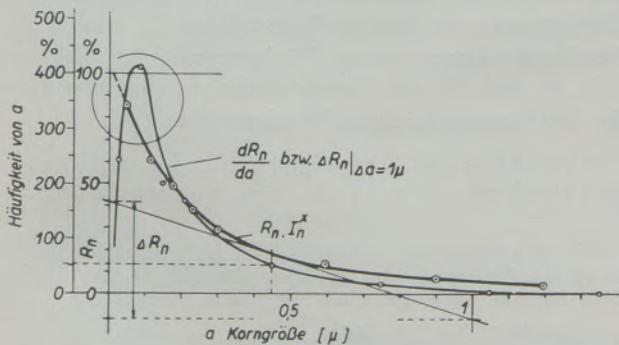


Abb. 6a

Die Durchgangslinie des Staubes I aus Abb. 6 als Rückstandslinie $R_n = f(a)$.

dene Annahmen von \bar{a}_{\min} , ergeben sich demnach zu einer gewichtsmäßigen Rückstandslinie $R_g = f(a)$ beliebig viele prozentuale Kornzahllinien $R_n = f(a)$.

Liegt für R_g etwa die Kenngleichung [1] vor, so läßt sich in der Tat die Grenze a_{\min} rechnerisch oder mit Hilfe des Netzes der Abb. 5 beliebig tief ansetzen. Entsteht andererseits $R_n = f(a)$ unmittelbar als Ergebnis einer Auszählung, so ist \bar{a}_{\min} , wenn nicht einfach durch Zweck und Ziel der Untersuchung, so zumindest durch deren experimentelle Hilfsmittel festgelegt.

4. Meßergebnisse aus dem Feinkorngebiet

Die vorstehend am ideellen Staub 4 geübten Beziehungen seien nun auf zwei wirkliche Stäube angewandt, nachdem die der Silikose- bzw. der Aerosolforschung entstammenden Meßergebnisse (9), nämlich die kornzahlmäßigen Durchgangslinien der Abb. 6 und 7 zunächst unserer oben gewählten Darstellungsart angepaßt wurden: An Stelle der mit wachsendem a steigenden Durchgangslinien treten wieder die fallenden Rückstandslinien (vgl. z. B. Abb. 6a). Wichtiger aber als dieses Zugeständnis an die Übung des Entstaubungstechnikers ist der Übergang zu den logarithmischen Achsenteilungen der Abb. 3, 4 und 5 an Stelle der regelmäßigen Netze der Abb. 6 und 7, bei denen mit der Annäherung an den Achsenursprung Bedenken bezüglich der Ablesegenauigkeit und vor allem bezüglich des Zusammenhangs zwischen Summenlinie und Häufigkeitslinie nicht von der Hand zu weisen sind.

In diesem Sinne werde die prozentuale Kornzahllinie der Abb. 6 mit aller Sorgfalt als Linie I_n^x in das $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz der Abb. 4 übertragen, wobei z. B. für $a = 0,1\ \mu$ aus dem Durchgangswert $\frac{100 N}{N_{\text{ges}}} = 31,2\%$ ein Rückstandswert $R_n = 100 - 31,2 = 68,8\%$, oder für $a = 0,5\ \mu$ aus $100 \frac{N}{N_{\text{ges}}} = 85\%$ ein $R_n = 15\%$ wird.

Da die Abb. 6 die Frage nach a_{\min} nicht ganz eindeutig beantwortet, ist für $a = 2\ \mu$ der Rückstand $R_n = 0$ angenommen, so daß in Abb. 4 das Ergebnis der Übertragung, die Linie I_n^x für diese Korngröße asymptotisch an die Parallele zur Ordinatenachse anläuft.

Die Abb. 6 läßt auch die Frage offen, wie sich die Durchgangslinie $\frac{N}{N_{\text{ges}}} = f(a)$ unterhalb $a \approx 0,07\ \mu$ dem Ursprung nähert; für diese Korngröße ist noch mit einiger Sicherheit ein $R_n \approx 85\%$ zu entnehmen. Weiterhin strebt I_n^x in Abb. 4 den Wert 100% asymptotisch an, und zwar auf einer Parallelen zur Ordinatenachse, deren zunächst unbekanntes Abszissen sich aus Abb. 3 zu $\approx 0,05\ \mu$ abschätzen läßt.

Wird dann I_n^x , so wie oben die Linie 4_n in 4_g , mit Hilfe der Glg. [3] in einer von $\bar{a}_{\min} = \frac{0 + 0,1}{2} = 0,05 \mu$ bis $\bar{a}_{\max} = \frac{1,3 + 2}{2} = 1,65 \mu$ reichenden Stufenrechnung punktweise in die gewichtsmäßige Rückstandslinie I_g übergeführt, so lassen sich die schwarz umrandeten Punkte mit überraschender, guter Näherung, zumindest in dem vertrauenswürdigsten Bereich der Auszählung zwischen 0,2 und 1,3 μ , d. h. mit Ausschluß der Randwerte, durch eine Gerade ausmitteln und diese durch die Kenngleichung

$$R_{gI} = 100 e^{-0,473 a^{2,7}} \quad [9]$$

oder durch den Kennbruch

$$K_I = \frac{a'e}{ae} = \frac{0,85}{1,32} \quad [10]$$

beschreiben.

In gleicher Weise wie hier die Kornzahlen eines Gesteinstaubes aus Abb. 6 ist die Tropfenzahllinie einer zerstäubten 1%igen NaCl-Lösung aus Abb. 7 zur Aufzeichnung der Linie II_n^x und II_g (Abb. 4) benützt. Als versuchsmäßig wohl besonders sicherer Bereich ist dabei jener zwischen 0,04 μ und 0,4 μ anzusehen, während sich die Stufenrechnung von

$$\bar{a}_{\min} = \frac{0 + 0,02}{2} = 0,01 \mu \text{ bis } \bar{a}_{\max} = \frac{0,4 + 0,5}{2} = 0,45 \mu \text{ erstreckt. Es ergibt sich}$$

$$R_{gII} = 100 e^{-2,36 a^{1,8}} \quad [11]$$

und

$$K_{II} = \frac{0,32}{0,62} \quad [12]$$

Weiterhin (vgl. Tab. 1) sind die Linien I_n^x und II_n^x auch in die Abb. 3 und 5 übertragen, ebenso ihre Folgerungen I_g und II_g . Den Abschluß bildet in allen drei Netzen die Aufzeichnung der Linien I_n und II_n , das sind die aus I_g und II_g mit Hilfe der Glg. [3a] rückwärts errechneten Kornzahlkurven $R_n = f(a)$ mit den Grenzwerten

$$\left. \begin{array}{l} R_n = 100 \% \text{ für } a_{\min} = 0,01 \mu, \\ R_n = 0 \quad \quad \quad \text{„ } a_{\max} = 2 \mu, \end{array} \right\} \text{ für Linie } I_n$$

und

$$\left. \begin{array}{l} R_n = 100 \% \text{ „ } a_{\min} = 0,01 \mu, \\ R_n = 0 \quad \quad \quad \text{„ } a_{\max} = 0,5 \mu, \end{array} \right\} \text{ für Linie } II_n$$

5. Diskussion der Meßergebnisse im Feinkorngebiet

a) Nach der oben am Beispiel des Staubes 4 in Abb. 2 gewonnenen Erkenntnis, daß einer Summenlinie $R_g = f(a)$ je nach ihrer Spannweite verschiedene Kornzahlkurven $R_n = f(a)$ zugeordnet sind,

kann in Abb. 3 die Divergenz der Linien I_n^x und I_n — beide gehören zu I_g — nicht überraschen. Erfasst doch I_n^x den Kornbereich 0,05 bis 2 μ , I_n aber den Bereich 0,01 bis 2 μ .

Erwartungsgemäß verschwindet diese Divergenz, d. h. I_n^x fällt praktisch mit (I_n) zusammen, wenn die aus Glg. [9] errechenbaren oder aus Abb. 5 zu entnehmenden Stufen ΔR_g der Linie I_g in die Glg. [3a] eingeführt werden und die Stufenrechnung mit $R_n = 100 \%$ bei $a_{\min} = 0,05 \mu$ begonnen und bis $a_{\max} = 2 \mu$ durchgeführt wird.

Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen II_g einerseits, II_n^x und II_n andererseits.

Wenn nun der kornzahlmäßige Prozentsatz beispielsweise über der Abszisse 0,1 μ je nach a_{\min} folgende Zahlenwerte (abgerundet) zeigt:

| bei Staub 4 (Abb. 2) | bei Staub I (Abb. 3) | bei Staub II (Abb. 3) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 100 % oder 10 % | 70 % oder 30 % | 10 % oder 5 % |

so erhellt die Bedeutung der richtigen Erfassung der unteren Korngrenze a_{\min} für gewisse technische Zwecke, vor allem aber für alle Staubuntersuchungen mit medizinischer Zielsetzung.

Demgegenüber treten die Fraktionen in der Nähe der oberen Korngrenze mit ihren Beiträgen zu R_n völlig zurück, weshalb auch der sicheren Beobachtung von a_{\max} keine so große Bedeutung zukommt. Gewichtsmäßig allerdings spielen gerade die größeren Anteile eine ausschlaggebende Rolle: Bei Staub I z. B. steht für $a = 1 \mu$ einem $R_n \approx 2 \%$ ein $R_g \approx 60 \%$ gegenüber (Abb. 3), und bei Staub 4 ist das Verhältnis laut Abb. 2 und 4 sogar $R_n : R_g \approx 1 : 99,9$, falls die Zählung bis 0,01 μ reicht, bzw. $\approx 10 : 99,9$, wenn die Fraktionen zwischen 0,01 μ und 0,1 μ außer Betracht bleiben.*

b) Sowohl für Staub I wie für Staub II bleibt der Exponent γ der Kenngleichung [9] bzw. [10] wie schon beim ideellen Staub 4 unter dem kritischen Wert 4, so daß nach den an Glg. [8] anknüpfenden Überlegungen für die Häufigkeitslinien I_n' und (I_n') die Voraussetzung eines Höchstwertes im Gebiet $a > 0$, und für die Summenlinien I_n , (I_n) und II_n die Voraussetzung eines Wendepunktes fehlt.

Mit diesem Ergebnis steht unsere Betrachtungsweise in grundsätz-

*) Einen Hinweis, daß vielfach die Zahl der Teilchen wichtiger ist als das Teilchengewicht, illustriert Dautrebande (10) u. a. durch folgende Messungen: In 1 cm³ Luft:

| Anzahl der Teilchen | Größe der Teilchen | Beitrag zum Staubgewicht je m ³ |
|---------------------|--------------------|--|
| 3300 | 0,15 bis 1 μ | 0,36 mg |
| 217 | 1 bis 5,5 μ | 4,09 mg |
| 9 | 5,5 bis 11 μ | 7,85 mg |

lichem Gegensatz zu den Abb. 6 und 7, darüber hinaus zu zahlreichen anderen im Fachschrifttum wiedergegebenen Untersuchungen an Feinstäuben.

Für einen jähen Abfall der Häufigkeitslinien zum Achsenursprung hin, nach dem Durchgang durch einen Höchstwert bei $a \approx 0,08 \mu$ in Abb. 6, bei $a \approx 0,02 \mu$ in Abb. 7, bei ähnlichen Korngrößen in vielen anderen Meßergebnissen (vgl. Abb. 8), ist nach Ansicht des Verfassers kein zwingender Grund ersichtlich, wenn auch gelegentlich die Anschauung vertreten wird, daß er „notwendigerweise zu erwarten“ sei.

An sich ist natürlich die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, manche Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, daß mit fortschreitender Verkleinerung der Teilchen, im kolloidalen Gebiet oder an seinen

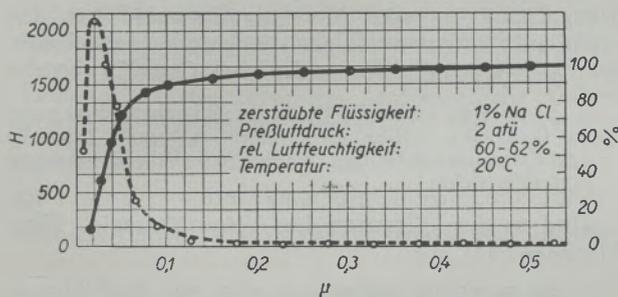


Abb. 7

Durchgangs- und Häufigkeitslinie einer zerstäubten NaCl-Lösung; entsprechend Abb. 3 in „Beckmann (9)“

Grenzen, Maxima und Minima in den Eigenschaften eines Stoffes auftreten. Erwähnt sei z. B. Graphit, dem nach Koch-Holm (Veröff. Siemens-Konz. 6, 1927, 188) bei etwa $250 \text{ m } \mu$ Korngröße ein Höchstwert der Härte eigen sein soll.

Immerhin rechtfertigt der oben erwähnte Widerspruch die vom Standpunkt des Technikers wie des Mediziners gleich wichtige Frage, ob in diesem Grenzgebiet der unmittelbaren Beobachtung oder der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Führung zukommt; oder auch, mit welchem Grad von Sicherheit z. B. die Gerade I_g in Abb. 4 und 5 unter $a \approx 0,2 \mu$ herunter verlängert und die Glg. [9] als Ausdruck der Verteilung auch im Feinstkorngebiet beibehalten werden darf.

c) Von subjektiven Fehlern abgesehen, die sich heute dank einer gewissen Mechanisierung und Automatisierung der Auszählung immerhin einschränken lassen, stößt letztere mit abnehmender Korngröße auf wachsende Schwierigkeiten, einmal bei der Sammlung, sodann bei der Auswertung der Staubprobe.

Bezüglich der Wahl des Sammelgerätes, insbesondere bezüglich der Entscheidung zwischen thermischem und elektrischem Niederschlagsfeld, und bezüglich geeigneter Maßnahmen, um auf dem elek-

tronenmikroskopischen Objektträger ein nicht schon vom Niederschlagsverfahren selbst verfälschtes, sondern ein das wirkliche Staubspektrum repräsentierendes Bild zu gewinnen, ist auf das Schrifttum zu verweisen.

Als Vergrößerungsgerät mit hinreichender Auflösung auch der feinsten Anteile kommt nur das Elektronenmikroskop in Frage. Mit seinem das Lichtmikroskop hundertfach übertreffenden, an die Größenordnung der größten Moleküle heranreichenden Auflösungsvermögen entspricht es zwar den Anforderungen der vorliegenden Probleme in idealer Weise, dieser seiner Sonderstellung entspricht aber auch sein Preis, seine Seltenheit und die Tatsache, daß der Einblick in „die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ (Ostwald) erst in neuerer Zeit und bislang nur auf wenigen Spezialgebieten ermöglicht ist und systematisch versucht wird.

Es muß im Beispiel der Abb. 6 und 7 dahingestellt bleiben, welche Überlegungen oder Hindernisse einer feiner abgestuften Verfolgung der Kornzahllinien vor dem Achsenursprung Halt geboten haben. Immerhin liegt die Frage nahe, ob hier — vorläufig — nicht eine ähnliche meßtechnische Schranke aufgerichtet ist wie einst bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen: In bedenklicher Verkennung der Wirklichkeit haben dort, wie eingangs erwähnt, lange Zeit Teilchen unter rund $0,25 \mu$, weil in der Lunge nicht nachweisbar, als dort nicht vorhanden, als ungefährlich gegolten.

Heute würde allerdings eine etwaige Schranke wohl nicht am Beobachtungsgerät, sondern am Sammelgerät liegen. Wie Abb. 8 zeigt, gelingt die Auszählung auch unterhalb der in Abb. 2 bis 5 angenommenen Korngrenze $0,01 \mu = 100 \text{ \AA}$; die Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskops ist an dieser Grenze in der Tat noch nicht erschöpft, was weiterhin vermuten läßt, daß der Niederschlag in seinem winzigen Gesichtsfeld kein ganz unverfälschtes Bild des Staubspektrums wiedergibt. Korngrößen unter einem dem Niederschlagsgerät und auch dem Staubmaterial eigentümlichen Grenzwert dürften nicht mehr entsprechend ihrer wahren zahlenmäßigen Stärke vertreten sein oder ganz fehlen.

Dieser kritische Wert von a ist jeweils dort zu sehen, wo die Häufigkeitslinie $\frac{dR}{da}$ (Abb. 6 und 7) mit abnehmendem a zu einem steilen Abfall ansetzt, bei zerstäubten Flüssigkeiten nach Dautrebande, Beckmann u. a. also etwa bei $0,02 \mu$, bei festen Teilchen etwas höher. Physikalisch ist das Auftreten eines solchen Maximums in der Häufigkeitslinie bzw. eines Wendepunktes in der Summenlinie kaum eindeutig zu erklären. Bei der Besprechung einer der Abb. 6 ähnlichen Kennlinie führt Walkenhorst (9) aus:

„Die Kornverteilung weist, wie es notwendigerweise sein muß, ein ausgesprochenes Maximum auf mit einem steilen Abfall nach kleinen Teilchen, einem flacheren nach der Seite der größeren Teilchen. Das Häufigkeitsmaximum selbst liegt etwa bei $0,2 \mu$. Praktisch alle Teilchen liegen unterhalb 3μ , unterhalb 1μ noch 84%.“

Und an anderer Stelle, bei der Besprechung eines Reststaubes aus einer Naßbohrung:

„Vom Häufigkeitsmaximum bei $0,037 \mu$ fällt die Kurve sehr steil ab, erreicht aber die Abszissenachse nicht im Nullpunkt, d. h. unterhalb einer Kleinstgröße treten praktisch keine Teilchen mehr auf. Eine sorgfältige Auswertung bei hoher Vergrößerung ergibt einen Grenzwert von etwa $0,009 \mu = 9 \text{ m}\mu$. Diese Tatsache erscheint an sich nicht überraschend. Sie dürfte mit dem Aufbau von Realkristallen zusammenhängen, die immer Fehlstellen im Gitter aufweisen, die als Lockerstellen wirken. Aus diesem Grunde liegen die Festigkeitswerte solcher Realkristalle wesentlich unter den aus den Kohäsionskräften errechneten, wenn man einen völlig ungestörten Aufbau eines solchen Kristalles annimmt. Bei einer mechanischen Beanspruchung eines Realkristalls mit Gitterfehlern wird immer an diesen Fehlstellen, die eine Art Kerbwirkung aufweisen, ein Zerreißen eintreten. Bei zunehmender Feinheit der Einzelteilchen wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer solchen Fehlstelle immer geringer, bis sie schließlich praktisch verschwindet und dann wesentlich größere mechanische Kräfte zu einer weiteren Zerkleinerung notwendig sind. Aus diesem Grunde dürfte eine untere Grenze wahrscheinlich sein, die in dem hier vorliegenden Beispiel bei $9 \text{ m}\mu$ liegt.“

Daß mit abnehmender Größe, mit zunehmender Homogenität des Einzelteilchens neben anderen Veränderungen an physikalischen Eigenschaften des chemischen Grundstoffes auch eine volle Ausnutzung der Molekularkräfte und ein Höchstmaß des Trennwiderstandes näherrückt, darf als feststehend gelten (11), wenn auch heute noch kaum übersehbar ist, unter welchen äußeren Bedingungen dieser Widerstand schließlich doch überwunden wird

und das Staubspektrum im Idealfall an das Molekül — niemals natürlich an den Achsenursprung einer Kennlinie — heranreicht.

Mit solchen bei der Staubbildung aus der festen Phase durchaus plausiblen Einflüssen kann aber zumindest bei zerstäubtem flüssigem Material kaum überzeugend entschieden werden, ob das völlige oder teilweise Fehlen kleinster Teilchen im Niederschlag z. B. der Abb. 7 naturgegeben oder im Niederschlagsvorgang begründet ist. Es liegt mit anderen Worten kein zwingender Grund vor, das gesetzmäßige Auftreten von Tröpfchen dort als beendet anzusehen, wo sie aus dem Gesichtsfeld des Elektronenmikroskops verschwinden.

Die Möglichkeit eines stetigen Übergangs zum Kolloid unter dem Einfluß chemischer, mechanischer, elektrischer oder anderer Energien, sei es von der Seite des groben Dispersoids her oder — durch Koagulation — vom Molekulardispersoid her, ist, wenn auch schwer verfolgbar, jedenfalls anzunehmen. Von den Himmelsdispersoiden sagt Ostwald (12):

„Es ist nicht leicht, die Größe der Wassertropfen genau zu bestimmen, welche die Wolken aufbauen. Jedenfalls handelt es sich um Teilchen, die den kolloidalen Dimensionen sehr nahe stehen.“

Und zu den „Grenzen der Aerosoltherapie“ führt Heubner (13) aus:

„Bis zu welcher Feinheit nach unten man Partikelchen in einem bestimmten Nebel findet, hängt vermutlich im wesentlichen von der Grenze ab, bis zu der man sie wahrnehmbar machen kann. Je nach der Methodik des Festhaltens der untersuchten Teilchen und der angewandten optischen Apparatur verschiebt sich tatsächlich die Grenze der erkennbaren Teilchen. Wenn die Möglichkeit bestünde, auch Teilchengrößen unterhalb des Auflösungsvermögens des besten, also auch des Elektronenmikroskops nachzuweisen, würde man wahrscheinlich solche finden. Bei flüchtigen Substanzen, wie z. B. Wasser, sind ja laufend alle Übergänge von Regentropfengröße bis zur molekularen Verteilung des Wasserdampfes gegeben; es sind also bestimmt zeitweise Teilchen mit 1000, 100, 10 Molekülen usw. gegenwärtig, die natürlich nie beobachtbar sind. Analogien in allen möglichen Abstufungen finden sich vermutlich auch bei andersartigen Materien.“

Zwischen Anschauungen, nach denen kolloidale Staubanteile zumindest als wahrscheinlich gelten dürfen, einerseits und Kennlinien von der Art der Abb. 6, 7 und 8 andererseits, besteht also ein Widerspruch, den vielleicht einmal noch weiter verfeinerte Untersuchungsarten beheben werden.

Einstweilen aber erscheint es durchaus vertretbar, die Häufigkeitslinien in diesen Abbildungen über ihre versuchsmäßig nicht überzeugend unterbauten Höchstwerte hinaus „wahrscheinlich“ zu extrapolieren, also z. B. die Gerade I_g im Wahrscheinlichkeitsnetz der Abb. 4 über $0,2 \mu$ hinaus zu verlängern oder, wie in Abb. 5, belie-

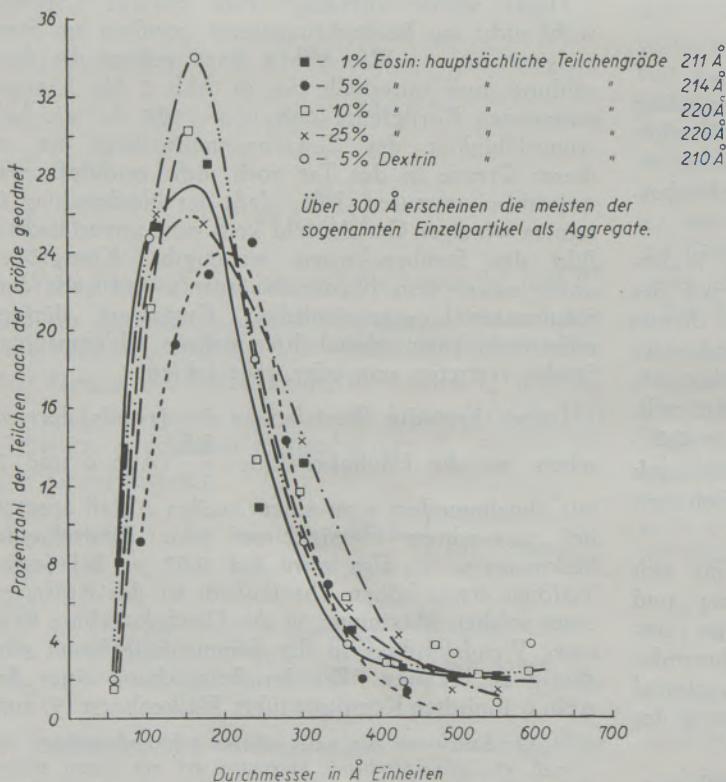


Abb. 8

Aerosolkennlinien verschiedener Ausgangslösungen; entsprechend Abb. 7 in „Beckmann (9)“

big weit in das kolloidale Gebiet zu verfolgen. Dies deckt sich auch Dautrebandes (14) Rat, „Geräte zu entwickeln, die das Sammeln einer auswertbaren Probe der Teilchen $\leq 1 \mu$ erlauben. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Annahme eines hohen Anteiles Feinststaubes dienlicher als Vernachlässigung der noch nicht meßbaren realen Werte.“

Damit aber einer solchen Annahme auch zahlenmäßig eine gewisse Berechtigung zukommt, hat sie an das meßtechnisch zugängliche, zuverlässig ausgemessene Körnungsgebiet anzuknüpfen. Für die praktische Durchführung ergeben sich deshalb aus Vorstehendem

6. Einige Folgerungen

Alle obigen Überlegungen, auch die zuletzt erwähnte Dautrebandesche Forderung münden in der Aufgabe, den mit der Unterschreitung der 1μ -Grenze meßtechnisch und im regulär geteilten Netz auch zeichnerisch unsicheren Körnungsbereich „wahrscheinlich“ zu erschließen. Für das Beispiel des Staubes I ist das besonders problematische Gebiet in Abb. 6a kreisförmig umrandet. Die gestrichelt angedeutete Verlängerung der Meßkurve I_n^x d. h. der Linie $R_n = f(a)$, kann den Wert $R_n = 100\%$ nicht erst bei $a = 0$ erreichen, weil ja a_{min} minde-

stens der Größe des Moleküls entsprechen muß. Ob die genannte Linie zuvor noch einen Wendepunkt durchläuft, wie es der Höchstwert der Häufigkeitslinie bei $a \approx 0,08 \mu$ stillschweigend voraussetzt, kann weder mit den heutigen Mitteln versuchsmäßig nachgewiesen noch in Abb. 6a durch die Kennlinie I_n^x geklärt, wohl aber von einer Kenngleichung nach dem Muster von Glg. [1] oder [9] beantwortet werden, falls sich die Meßwerte des zuverlässigeren Meßbereichs hinreichend zwanglos einem solchen analytischen Gesetz fügen.

Ein diesbezügliches Kriterium ist im $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R_g}$ -Netz zu suchen und gegeben, wenn dort die aus I_n^x mit Hilfe von Glg. [3] errechneten, schwarz umrahmten Punkte durch eine (rote) Gerade ausgemittelt werden können. Daneben aber empfiehlt sich die Übertragung der Linie I_n^x und ihrer Folgerungen (vgl. Tab. 1) auch in die Netze der Abb. 3 und 5. Das $\lg a$ -R-Netz (Abb. 3) erleichtert die Abschätzung eines zu den Meßwerten passenden Ausgangswertes a_{min} (bei I_n^x beispielsweise $0,05 \mu$) für die stufenweise Umrechnung $I_n^x \rightarrow I_g$. Das $\lg a - \lg(100 -$

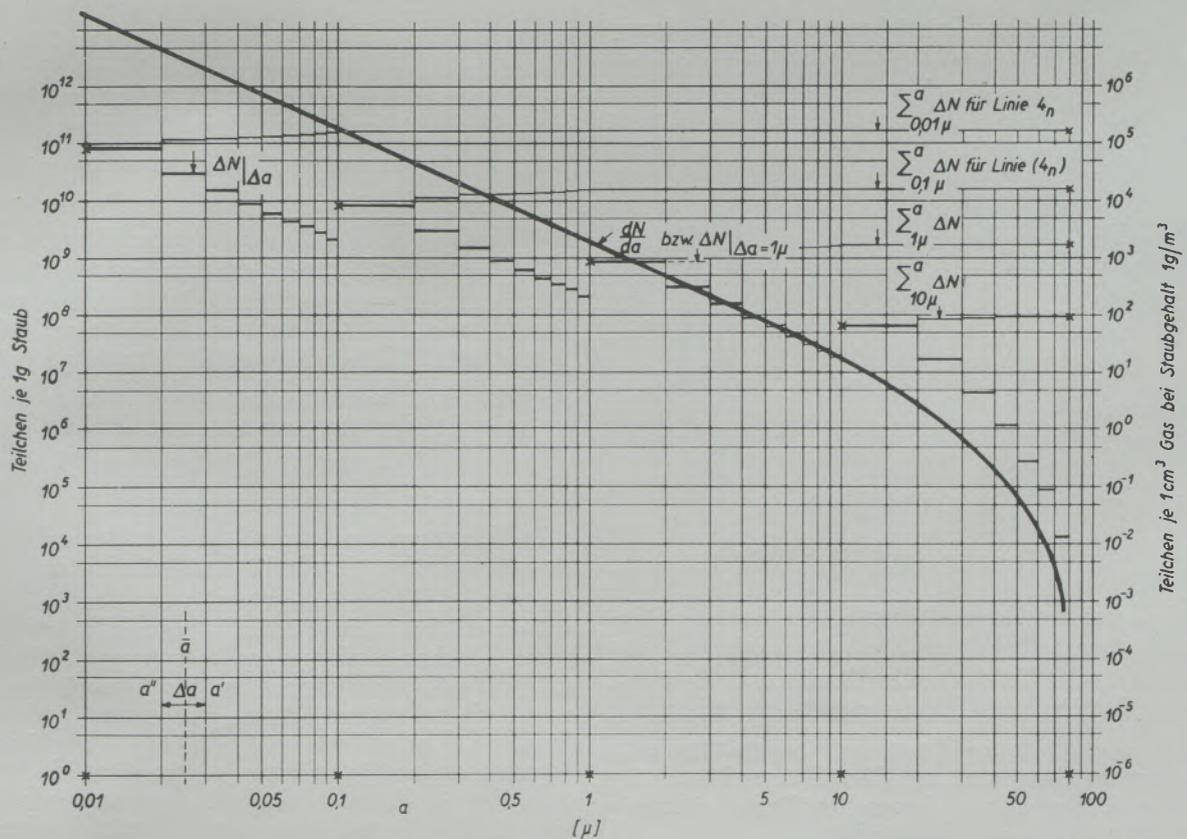


Abb. 9
Kornzahlstufen und Kornzahlsummen von Staub 4 im $\lg a - \lg N$ -Netz

R)-Netz (Abb. 5) aber läßt aus der ins Feinstkorngebiet verlängerten roten Rückstandslinie I_g bequem auch kleinste Differenzbeträge ΔR_g entnehmen, die rechnerisch aus der Kenngleichung nicht ganz einfach zu bestimmen sind, deren Kenntnis andererseits zur Beantwortung mancher Fragen erwünscht ist. Hierher gehört u. a.

Die absolute Teilchenzahl N je Gramm Staub oder je Volumeneinheit des Gases.

In der Glg. [3a] zur Berechnung von $\Delta R_n = \frac{\Delta N}{N_{ges}} \cdot 100$, d. h. des verhältnismäßigen Beitrages einer Fraktion \bar{a} zur gesamten Kornzahl eines Staubgewichts G , ist ebenso wie in Glg. [7] das spezifische Gewicht des Staubes nicht enthalten. Zur Bestimmung der absoluten Beträge ΔN und N_{ges} ist es einzuführen gemäß

$$\frac{\pi}{6} \gamma_s \bar{a}^3 \Delta N = \frac{\Delta R_g}{100} G \quad [13]$$

bzw.

$$N_{ges} = \sum_{\bar{a}_{min}}^{\bar{a}_{max}} \Delta N \quad [14]$$

Liegt die Linie $R_n = f(a)$ schon vor, so ist natürlich eine neue Stufenrechnung entbehrlich; N_{ges} ergibt sich dann, indem für irgend ein Teilgewicht ΔR_g die zugeordnete absolute Kornzahl nach Glg. [13] bestimmt wird. Beispielsweise folgt für Staub Nr. 4, mit $G = 1$ g, mit $\gamma_s = 2$ g/cm³, $\bar{a} = 0,025 \mu$ $\approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ cm, aus Abb. 5

$$\Delta R_g \left| \begin{array}{l} 0,03\mu \\ 0,02\mu \end{array} \right. \approx 99,999\ 96 - 99,999\ 91 \approx 0,000\ 05\ 0/0$$

und

$$\Delta N \left| \begin{array}{l} 0,03\mu \\ 0,02\mu \end{array} \right. \approx \frac{0,000\ 05}{100} \cdot 1 \cdot \frac{6}{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(2,5 \cdot 10^{-6})^3} \approx 3,05 \cdot 10^{10} \text{ Teilchen je 1 g.}$$

Da aber nach Abb. 2

$$\Delta R_n \left| \begin{array}{l} 0,03\mu \\ 0,02\mu \end{array} \right. \approx 51,9 - 34,6 \approx 17,3\ 0/0,$$

$$\text{wird } N_{ges} = N \left| \begin{array}{l} 80\mu \\ 0,01\mu \end{array} \right. \approx 3,05 \cdot 10^{10} \cdot \frac{100}{17,3} \approx 1,76 \cdot 10^{11} \text{ T/g.}$$

Also eine ungeheure Kornzahl, an der u. a. bemerkenswert ist, daß (vgl. Abb. 2, Linie 4_n) nur etwa 10 % der Teilchen einen Durchmesser $> 0,1 \mu$, nur rund 1 % einen Durchmesser $> 1 \mu$ zeigen.

Mit der absoluten Kornzahl N_{ges} gelangt man übrigens zu einem weiteren Begriff eines Mittelwertes der Körnung, zum kornzahlmäßigen arithmetischen Mittel a_n ; es folgt nämlich

$$a_n = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\gamma_s} \frac{1}{N_{ges}}}$$

also im Beispiel des Staubes Nr. 4 im Bereich $0,01 \mu$ bis 80μ

$$a_n = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{2 \cdot 10^{-12}} \frac{1}{1,76 \cdot 10^{11}}} = 1,75 \mu.$$

Bleiben dagegen bei dieser Mittelwertbildung alle Teilchen $a < 1 \mu$ außer Betracht, so ergibt sich der Mittelwert der restlichen $1,67 \cdot 10^{10}$ Teilchen zu $8,2 \mu$.

Diese aus N_{ges} errechnete durchschnittliche Korngröße a_n entspricht zwar der geläufigen Vorstellung eines „Mittelwertes“ mehr als etwa ein aus der Rückstandslinie $R_g = f(a)$ oder aus der Häufigkeitslinie $dR_g = f(a)$ abzuleitendes arithmetisches Mittel (vgl. II, Abb. 1). Ihrer Einführung als Element der praktischen Staubb Beschreibung steht aber der erhebliche rechnerische Aufwand bei der Bestimmung des Kollektivumfangs N_{ges} entgegen, der — bei a_n noch mehr als bei a_m — der Czuberschen Forderung nach Einfachheit der Mittelwertbildung widerspricht (4).

Für viele staubtechnische Rechnungen ist es üblich, den „Staubgehalt“ in g/m³, die Kornzahl in Teilchen je cm³ des Gases anzugeben. Aus je 1 g/m³ entfallen dabei $10^{-6} \cdot N_{ges}$ Teilchen auf 1 cm³, für den Staub Nr. 4 also beispielsweise $1,76 \cdot 10^5$ T/cm³.

Es ist schließlich nicht ohne Interesse, diese Beziehungen einmal auf das Gesichtsfeld des Mikroskops unter der Annahme zu übertragen, daß dort ein unverfälschtes Staubspektrum, z. B. von Staub I anfällt und insgesamt 1000 Teilchen ausgezählt werden, eine jedenfalls reichliche Schätzung.

Gemäß Abb. 6 und in Übereinstimmung mit der Linie I_n^x in Abb. 3 hätte dann die Zählung rund 31 % oder 310 Teilchen mit einem Durchmesser $< 0,1 \mu$ erfaßt, während die Linie I_n , mit anderen Worten die bis $0,01 \mu$ als maßgebend angenommene Glg. [9] aus Abb. 3 den „wahrscheinlichen“ Wert 68 % oder 680 Teilchen unter $0,1 \mu$ entnehmen läßt.

Andererseits liegen in der Nähe der oberen Korngrenze, z. B. oberhalb $a = 1 \mu$, laut Zählung (Linie I_n^x) etwa 4 % oder 40 Teilchen, laut Rechnung (Linie I_n) etwa 2 % oder 20 Teilchen.

Zufälligkeiten im Anfall des zahlenmäßig so schwach vertretenen „Grobkorns“ können die Linie $R_g = f(a)$, im Beispiel die Linie I_g , erheblich beeinflussen. Es bedarf deshalb jedenfalls mehrerer unter gleichen Bedingungen gewonnener Niederschläge und Auszählungen, um das Ergebnis jeweils statistisch zu sichern. Auch muß heute noch die Frage offenbleiben, wie sich ein etwaiger höherer Prozentsatz des Feinstkorns — im Beispiel 68 % gegenüber 31 % — der Beobachtung entzogen haben könnte. Die Antwort hat u. a. die mit abnehmendem a wachsende Schwierigkeit zu beachten, aus dem Gasstrom auch allerfeinsten Teilchen auf der Niederschlagsfläche auszuscheiden, festzuhalten und schließlich auch als Einzelpartikelchen zu erkennen, d. h.

ihre Neigung und Fähigkeit zur Aggregatbildung bei der Auszählung richtig abzuschätzen.

Sobald die Kenngleichung des Staubes vorliegt, gestalten sich auch die Überlegungen bezüglich der absoluten Kornzahlen besonders einfach. In einer Staubprobe von 1 g Gewicht kommt auf die Stufe von a bis $(a+da)$ der Gewichtsanteil

$$\frac{1}{100} \frac{dR_g}{da} da = \frac{\pi}{6} \gamma_s a^3 dN, \text{ so daß}$$

$$\frac{dN}{da} = \frac{1}{100} \frac{6}{\pi} \frac{1}{\gamma_s a^3} \frac{dR_g}{da}, \text{ oder mit Glg. [5]}$$

$$\frac{dN}{da} = (-) \frac{6}{\pi} \frac{1}{\gamma_s} x y a^{y-4} e^{-x a^y}, \text{ bzw.}$$

$$\Delta N = (-) \frac{6}{\pi} \frac{1}{\gamma_s} x y \bar{a}^{y-4} e^{-x \bar{a}^y} \Delta a \quad [15]$$

In dem für N_{ges} maßgebenden Kornbereich, z. B. bei Staub Nr. 4 unterhalb 1μ , oder für Staub I unterhalb $0,1\mu$, ist

$$e^{-x a^y} = \frac{R_g}{100} \approx 1,$$

so daß in diesem Gebiet je 1 g Staub

$$\Delta N \approx (-) \frac{6}{\pi} \frac{1}{\gamma_s} x y \bar{a}^{y-4} \Delta a \quad [15a]$$

wobei \bar{a} und Δa in μ , das spezifische Gewicht γ_s in g/μ^3 einzusetzen ist.

Beispiel: Staub Nr. 4, $\bar{a} = 0,025 \mu$,
 $\Delta a = 0,01 \mu$,
 $\gamma_s = 2 \cdot 10^{-12} g/\mu^3$

$$\Delta N \Big|_{0,02\mu}^{0,03\mu} \approx (-) \frac{6}{\pi} \frac{1}{2 \cdot 10^{-12}} \cdot 0,001 \cdot 2 \cdot 0,025^{2-4} \cdot 0,01$$

$$\approx 3,05 \cdot 10^{10} \text{ T/g bzw. wie oben}$$

$$\approx 3,05 \cdot 10^4 \text{ T/cm}^3 \text{ bei einem Staubgehalt } 1 \text{ g/m}^3.$$

Zusammenfassung

An Fein- und Feinststäuben gemessene, im Schrifttum vorliegende Kornverteilungen können nicht restlos überzeugen, wenn ihre Häufigkeitslinien nach Überschreitung eines Höchstwertes einen jähen Abfall nach dem Achsenursprung hin aufweisen und damit einen Teilchenmangel zwischen dem Molekül und einem Kleinstkorn a_{min} andeuten.

Mit abnehmender Korngröße wachsender Trennwiderstand der Molekularkräfte vermag die Entstehung einer bevorzugten Kornfraktion mit $a > a_{min}$ vielleicht bei festem, aber kaum bei flüssigem Ausgangsmaterial verständlich zu machen.

Am Beispiel eines trocken gewonnenen Gesteinbohrstaubs und einer zerstäubten NaCl-Lösung wird gezeigt, daß sich die unter dem Elektronenmikroskop ausgezählten, kugelförmig angenommenen Teilchen gewichtsmäßig befriedigend dem bekannten Exponentialgesetz fügen.

Sinkt R_g mit wachsendem a merklich unter 100% , so ist auf Glg. [15] zurückzugreifen. Die von $a_{min} = 0,01 \mu$ bis $a_{max} = 80 \mu$ für Staub Nr. 4 durchgeführte Stufenrechnung ergibt dann

| in der Gruppe | Teilchen je 1 g | Teilchen je 1 cm ³ |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 0,01 μ bis 0,1 μ | $1,592 \cdot 10^{11}$ | $= 1,592 \cdot 10^5$ |
| 0,1 μ bis 1 μ | $0,1592 \cdot 10^{11}$ | $= 0,1592 \cdot 10^5$ |
| 1 μ bis 10 μ | $0,0158 \cdot 10^{11}$ | $= 0,0158 \cdot 10^5$ |
| 10 μ bis 80 μ | $0,0009 \cdot 10^{11}$ | $= 0,0009 \cdot 10^5$ |
| Sa $\approx 1,768 \cdot 10^{11}$ | | $\approx 1,768 \cdot 10^5$ |

Die zeichnerische Darstellung dieser Verteilung in Abb. 9 ist in verschiedener Hinsicht aufschlußreich. Dort sind aus den Stufenbeiträgen ΔN vier Summenlinien gebildet, und zwar

$$\sum_{0,01\mu}^{80\mu}, \sum_{0,1\mu}^{80\mu}, \sum_{1\mu}^{80\mu}, \text{ und } \sum_{10\mu}^{80\mu}.$$

Vor allem zeigt sich, daß die Größenordnung der gesamten Teilchenzahl $N_{ges} = \frac{a_{max}}{a_{min}} \Delta N$ praktisch durch die jeweils feinste Fraktion bestimmt wird.

So gibt z. B. in $\sum_{0,1\mu}^{80\mu} \Delta N \approx 1,76 \cdot 10^{10} \text{ T/g} = 1,76 \cdot 10^4 \text{ T/cm}^3$ der Beitrag der Stufe $0,1\mu$ bis $0,2\mu$ mit $8,48 \cdot 10^9 \text{ T/g} = 8,48 \cdot 10^3 \text{ T/cm}^3$ den Ausschlag.

Dies schließt natürlich nicht aus, daß oft auch andere Fraktionen, z. B. $0,9\mu$ bis $1,0\mu$ mit immerhin noch $2,12 \cdot 10^8 \text{ T/g}$ mitsprechen, wenn nicht die Anzahl sondern irgendwelche von a abhängige Eigenschaft der Teilchen die Bewertung der Fraktionen im Rahmen einer staubtechnischen Aufgabe bestimmt, z. B. die Größe ihrer reaktionsbereiten Oberfläche oder ihre elektrische Ladefähigkeit.

Andererseits kennzeichnet die relative Seltenheit des „Grobkorns“, z. B. zwischen 70μ und 80μ rund 10^{-2} T/cm^3 oder 1 Teilchen in etwa 100 cm^3 Gas, die Schwierigkeit, in einer Staubprobe auch die obere Korngrenze richtig zu erfassen.

Anhand dieses Gesetzes wird im derzeit maßtechnisch noch ungeklärten Körnungsgebiet eine „wahrscheinliche“ Kornverteilung angenommen und auch die absolute Kornzahl der einzelnen Fraktionen berechnet.

Durch den Kennbruch $K = \frac{a'e}{ae}$ z. B.

$$K_I = \frac{0,85}{1,32} \text{ bei Staub I,}$$

$$K_{II} = \frac{0,32}{0,62} \text{ bei Staub II, gegenüber}$$

$$K_4 = \frac{17,5}{31,6} \text{ bei Staub 4,}$$

sind die verschiedenen Stäube auch im Feinkorngebiet auf ebenso bequeme wie aufschlußreiche Weise zu unterscheiden.

Summary

Dust grading results as published in the relevant literature and which are referring to particles of micron and submicron size do not seem quite convincing when their frequency curves after going beyond a maximum take a sudden down turn towards the starting point of the coordinates.

These results would suggest that there is a deficiency of particles in the range between the molecule size and a particle size of maximum frequency a_d .

The molecular force of resistance to separation which increases with decreasing particle size may perhaps explain the occurrence of a favoured size frequency $a > a_{\min}$ where solid particles are concerned but can hardly do so where liquid material is concerned.

Taking as an example dry drilling rock dust and a pulverized NaCl-solution it is shown that the assumed sphere shaped particles counted by means of the electron microscope are by weight following

the well known exponential law in a satisfactory manner.

According to this law a „probable“ particle size distribution is being assumed for the range of particle sizes which is for the time being not fully measurable and a calculation is made of the absolute number for each size fraction.

The characteristic quotient $K = \frac{a'_e}{a_e}$, for example

$$K_I = \frac{0,85}{1,32} \quad \text{for the dust I,}$$

$$K_{II} = \frac{0,32}{0,62} \quad \text{„ „ „ II,}$$

$$K_4 = \frac{17,5}{31,6} \quad \text{„ „ „ 4,}$$

makes possible to differentiate the various dusts also in the range of micron and submicron size in a complete and easy manner.

Résumé

Les résultats de granulométrie de poussières publiés dans la littérature et qui se rapportent aux particules microniques et submicroniques ne semblent pas entièrement convaincants lorsque leurs courbes de fréquence, après avoir dépassé un maximum tournent soudainement en bas vers le commencement des coordonnées. Ces résultats indiqueraient un manque de particules entre le molécule et une grandeur de particule de fréquence maximum a_d .

La force moléculaire de résistance de séparation qui grandit avec la diminution de la grandeur de la particule peut expliquer peut-être une fraction favorisée de particules $a > a_{\min}$ pour une matière solide de départ mais ne le peut guère pour une matière liquide.

Prenant pour exemple de la poussière de rocher obtenue par la foration à sec et une solution de NaCl pulvérisée il est démontré que les particules supposées de forme sphérique et comptées à l'aide du microscope électronique se comportent au point

de vue du poids suivant la loi exponentielle bien connue.

D'après cette loi une distribution „probable“ de grandeur de particule est supposée pour les grandeurs de particules situées entre les limites pour lesquelles la détermination par mesure ne peut encore être faite, et le nombre absolu des particules pour les fractions individuelles est calculé.

Le quotient caractéristique $K = \frac{a'_e}{a_e}$, par exemple

$$K_I = \frac{0,85}{1,32} \quad \text{pour la poussière I,}$$

$$K_{II} = \frac{0,32}{0,62} \quad \text{„ „ „ II,}$$

$$K_4 = \frac{17,5}{31,6} \quad \text{„ „ „ 4,}$$

rend possible de différencier des poussières variées également dans les limites de grandeur du micron et submicron d'une manière complète et facile.

Literaturverzeichnis

1. Faber, O. W., „Die Staubteilchen unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze“. Z. Staub, Heft 1 (1936) 26/40.
2. Walkenhorst, W., „Verfahren zur elektronen-mikroskopischen Untersuchung von Gewerbestäuben und ihre Ergebnisse“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 3 (1954) 96.
3. Schmidt, K. G., „Staub und Aerosol“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 2 (1953) 640/652.
4. Feifel, E., „Mittleres Korn. Begriffe der Staubtechnik, II“. Radex-Rundschau, Heft 6 (1953) 8/26.
5. Engel, A. v., und M. Steenbeck, „Elektrische Gasentladungen“. II. Band. S. 227. Julius Springer, Berlin (1934).
6. Faber, O. W., „Gravimetrisches, tyndallometrisches oder konimetrisches Meßverfahren“. Z. Staub, Heft 7 (1937) 372/408.
- Löwe, F., „Staubmeßgeräte und -verfahren für Aufgaben der Gewerbehygiene und der Meteorologie“. Jenaer Jahrb. (1951) 156/184. G. Fischer, Jena.
- Gessner, H., „Die Ergebnisse der Staubuntersuchungen in silikosegefährdeten Betrieben“. Vierteljahrsz. Naturforsch. Ges. Zürich, 92 (1947) 13/82.
- Gessner, H., „Leistung und Grenzen verschiedener Staubuntersuchungsmethoden in der Praxis“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 2 (1953) 677/696.

7. Feifel, E., „Kennlinie, Kenngleichung, Kennbruch. Begriffe der Staubtechnik, I“. Radex-Rundschau, Heft 6 (1952) 235/254.
8. le Bouffant, L., et Soulé, J.-L. „Angewandte Mikroskopie. Automatisches Verfahren einer granulometrischen Analyse“. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 235 (1952) 1207/10.
Hawksley, P. G. W., „Automatische Ermittlung von Teilchengrößen durch aufeinanderfolgende Zählungen“. Nature (London), 170 (1952) 984/5.
Dawes, J. G., „Die Schnittlängen-Methode zur selbsttätigen Auswertung von Staubproben“. Min. of Fuel and Powder ... Res. Rep. Nr. 54 (1952) 1/29.
9. Walkenhorst, W., „Koagulation von Staub durch feinteilige Aerosole“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 2 (1953) 602/614, Abb. 2.
Walkenhorst, W., „Elektronenmikroskopische Untersuchung von Stäuben, Methoden und Ergebnisse“. Beiträge zur Silikoseforschung, Heft 18 (1952) Abb. 17.
- Beckmann, H., „Untersuchungen über die Teilchengröße“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 2 (1953) 59/5/601, Abb. 3 und 7.
10. Dautrebande, L., „Aspects nouveaux de la lutte contre les poussières“. Libr. de l'assoc. des Industriels de Belgique (1952) S. 17.
11. Smekal, A., „Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper“. Ergebn. exakt. Naturw. 15 (1936) 106/188.
Nassenstein, H., „Zur Physik der Pulverdispersoide“. Chemie-Ing.-Techn. 24 (1952) 272/277.
12. Ostwald, W., „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“. Dresden & Leipzig, Verl. Theod. Steinkopf (1927).
13. Heubner, W., „Grenzen der Aerosol-Therapie“. Z. Aerosol-Forsch. und -Therapie, 2 (1953) 553/563.
14. Dautrebande, L., „Das Problem der schädlichen Stäube“. Z. Staub. Heft 32 (1953) Ref. 3683.

Geschichtliche Entwicklung des Eisenhüttenwesens in Kärnten

Von K. Dinklage, Krumpendorf

(3000 Jahre Kärntner Eisenhüttenwesen. Stahlerfindung durch die Kelten im 2. Jahrhundert v. Chr. Erzverhüttung in Vor- und Frühzeit mittels Schmelzgruben und Windöfen. Balgantrieb in der Römerzeit. Stucköfen mit wasserbetriebenen Blasebälgen erzeugen seit dem 13. Jahrhundert „Maße“. Die Stucköfen werden ab 1541 durch Floßöfen aus Deutschland ersetzt, die Floßen, Gußwaren und später Blattel produzieren. Verbesserung der Öfen und Vergrößerung ihrer Kapazität unter Maria Theresia. Anwendung von Kastengebläsen, Zylindergebläsen, Verwertung der Gichtgase. Schachtöfen statt Röststadel. Zustellung der Hochöfen mit künstlichen feuerfesten Steinen. Puddlingsfrischerei 1830, Bessemererei 1864. Erster Kokshochofen der Alpenländer 1870. Erliegen des Kärntner Eisenhüttenwesens seit 1880.)

(Three thousand years of Carinthian iron industry. Invention of the steel by the Celts in the second century B. C. Iron smelting in prehistoric and ancient times in pits and air furnaces. Use of bellows in the Roman Era. In block furnaces with bellows actuated by water power loops were produced since the thirteenth century. The block furnaces were replaced by blast furnaces from Germany from 1541 on, in which pigs and castings, and later „Blattel“ were produced. Improvements in furnace design and increases in furnace capacities during the reign of the empress Maria Theresia. Adoption of chest bellows and blowing cylinders, utilization of blast furnace gases. Replacement of the roasting stalls by shaft furnaces. Lining blast furnaces with artificial refractory brick. Adoption of the puddling process in 1830. Installation of a Bessemer shop in 1864. Erection of the first coke blast furnace in the Austrian Alpine region in 1870. The end of the Carinthian iron industry about the year 1880.)

(3000 ans de sidérurgie en Carinthie (Autriche); invention de l'acier par les Celtes au second siècle avant J. Ch.; fosses à fusion et fourneaux à vent étaient utilisés dans l'antiquité pour produire des fers et des aciers; la commande à soufflet fut introduite pendant l'époque romaine; production des loupes au 13^e siècle dans les moyens fourneaux avec dessoufflets opérés par force hydraulique; depuis 1541 les moyens fourneaux furent remplacés par les hauts-fourneaux introduits de l'Allemagne; ils produisent de fonte et des minces disques de fonte dits blattel; amélioration des fours et agrandissement de leur capacité pendant le règne de l'impératrice Marie Thérèse de la maison d'Habsbourg, utilisation des soufflets à caisse et des souffleries à piston cylindriques; récupérations des gaz du gueulard; des fours à cuve au lieu du grillage en stalles; maçonnerie des fours avec des briques réfractaires; procédé du puddlage en 1830, installation des aciéries de Bessemer en 1864; installation du premier haut-fourneaux au coke dans les régions alpestres de l'Autriche en 1870; déclin de la sidérurgie carinthienne vers 1880.)

Für den Hüttenmann von heute bildet Kärnten keinen Begriff, es sei denn als Erzeugungsland der Radex-Steine zur feuerfesten Auskleidung von Hochtemperaturöfen. Denn während vor 100 Jahren in dem kleinen Land noch 20 Holzkohlenhochöfen die Verhüttung der Kärntner Eisenerzförderung besorgten, wird heutzutage das Hauwerk des allein noch betriebenen Hüttenberger Eisenbergbaues im jährlichen Ausmaße von rund 200.000 t ungeröstet mit der Eisenbahn aus dem Land geführt. Und von den über 100 Werken der eisenverarbeitenden Industrie, die vor einem Jahrhundert werktätiges Leben bis ins letzte Tal des Landes brachten, ist jetzt nur mehr ein Zehntel übrig geblieben.

Kärntens Bedeutung auf dem Gebiete des Eisenwesens liegt also vornehmlich in der Vergangenheit. Für deren Erkenntnis, für die Aufhellung so mancher Fragen, über welche die eisengeschichtliche Forschung bis in die jüngste Zeit noch keinen vollen Aufschluß erlangt hat, liegt hier beachtliches Material vor. Es mag daher lohnend sein darzulegen, was sich aus Kärntner Quellen speziell für die Entwicklung der Eisenverhüttung entnehmen läßt, zumal diese hier auf ein Alter von bald 3000 Jahren zurückblicken kann.

Denn es besteht aller Grund zu der Annahme, daß bereits die wohlhabenden Hallstätter Salinenbesitzer des 8. und 7. Jahrhunderts v. Chr. ihre eisernen Waffen und Gerätschaften aus dem Eisenland Kärnten bezogen, nachdem das weit eisenärmere Krain dafür weniger in Frage kommen konnte und der steirische Erzberg erst in römischer Zeit bekannt wurde. Analysen von Eisenbarren und -gerätschaften aus Grabungen in der Gegend von Silberberg nörd-

lich Hüttenberg lassen in der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes unter den Beimengungen des Eisens erkennen, wie bereits die Kelten des 2. und 1. Jahrhunderts v. Chr. hier Stahl zu erzeugen verstanden, während man das in der Hallstattzeit noch nicht vermocht hatte.

Ein Schwertbarren dieser älteren Periode zeigte folgende hier interessierenden Analysenwerte: 0,12 C; 0,02 Mn; 0,02 Si; 0,017 P; 0,004 S; Ti-Spuren, während ein Eisenbarren der zweiten Hälfte des 1. Jahrhunderts v. Chr. sich mit 3,75 C; 2,00 Mn; 0,35 Si; 0,08 P; 0,046 S und Spuren von Ti wesentlich kohlenstoffreicher erwies. Eine ähnliche Analyse ergab das Bruchstück eines eisernen Gegenstandes aus der Zeit um 100 v. Chr. mit: 3,68 C; 0,08 Mn; 0,25 Si; 0,02 P; 0,023 S. Auch die Untersuchung einer Schlacke älterer Zeit vom gleichen Fundplatz läßt die ursprüngliche Primitivität des Schmelzprozesses mit großen Eisenverlusten und verhältnismäßig hohem Schwefel- und Phosphorgehalt erkennen, während eine Schlacke des 1. Jahrhunderts v. Chr. die inzwischen erzielten Fortschritte dartut. Erstere zeigte folgende Zusammensetzung: 14,78 SiO₂; 48,26 FeO; 24,29 Fe₂O₃; 3,65 Al₂O₃; 1,29 MnO; 2,13 CaO; 0,9 MgO; 3,54 K₂O+Na₂O; 0,1 P; 0,12 S; letztere ergab folgendes Bild: 21,48 SiO₂; 55,39 FeO; 12,62 Fe₂O₃; 2,54 Al₂O₃; 2,46 MnO; 1,99 CaO; 1,33 MgO; 1,78 K₂O+Na₂O; 0,06 P; 0,03 S; (1). Die Kelten hatten auch allen Anlaß, ihre Waffen zu härten, denn Polybius berichtet, daß sich deren Schwerter im Kampfe mit den Römern verbogen und mit dem Fuße erst wieder gerade gebogen werden mußten, was die Römer geschickt zur Erringung des Sieges ausnützten (2).

In der Hüttenberger Gegend hat man nicht nur Hinweise auf vorgeschichtlichen Eisenbergbau und klare Nachweise eines solchen in römischer Zeit gefunden — in der Knichtegrube am Scharfenstein entdeckte man die Skelette zweier bei einem Grubenunglück umgekommener Bergleute des 3. Jahrhunderts n. Chr. samt Grubenlampe und einer Barschaft von 4 Silbermünzen der Zeit von 251 bis 268 sowie Eisenkeile als Arbeitsgeräte und römische Grubenzimmerung (3) — man hat durch gelegentliche Ausgrabungen dort auch die ältesten Formen der Eisenverhüttung kennen gelernt, wenngleich deren Datierung nicht immer so eindeutig ist, weil hier die Eisenschmelzung von den Bauern in urtümlichster Weise gelegentlich bis ins 19. Jahrhundert geübt wurde.

Die Schmelzstätten befanden sich ursprünglich an Bergrücken, die beständig wehenden Winden ausgesetzt waren, welche den Verbrennungs- und

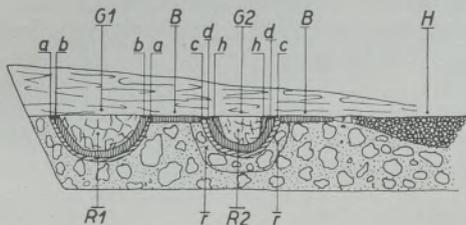


Abb. 1

Vorgeschichtliche Eisenschmelzgruben beim Preisenhof nächst Hüttenberg (nach Münichsdorfer)

Schmelzprozeß förderten. Das Erz wurde zuerst im Kohlenfeuer geröstet. Als Verhüttungsstätten dienten dann tief aufgeworfene Gruben, deren Innenwand mit Lehm ausgekleidet war. Die Grube wurde mit abwechselnden Lagen von Holzkohlen und Erzen aufgefüllt und dann der Grubenhinhalt angezündet. Mit Ästen fächelte man noch Wind zu. Bei diesen Öfen ältester Art wurde keine große Hitze erzeugt und als Produkt ergab sich ein unreines, weiches Schmiedeeisen, das sich auf der Grubensohle mit Schlacken vermischt absetzte. In Gruben dieser Art, die am Pragerriegel sowie im Jahre 1860 beim Bau des Bremsberges in Heft 1,90 m tief unter der Lehm-schichte entdeckt wurden, fanden sich halbgefrittete, halbgeschmolzene Eisensteine, Schlacken und rotgebrannte, verschlackte Bruchstücke der Grubenwände aus Lehm (4).

Beim Bau der Mösel—Hüttenberger Eisenbahn im Jahre 1878 wurden zwei besonders gut erhaltene Eisenschmelzgruben bloßgelegt (Abb. 1), die im gleichen Niveau unter einer 1,26 bis 1,90 m starken Schichte Dammerde lagen. Die obere Grube G_1 , 63 cm hoch und 1,58 m breit, war an der Sohle mit einer 4 cm starken Schichte Kohllösche a—a, darüber mit einer 26 cm starken Lehm-schichte b—b mit blauem, in der Nähe anstehenden Ton ausgestampft; die Lehm-schichte war an der Oberfläche 8 cm stark rotgebrannt. Im Grubenraume R_1 lagen Bruchstücke der eingestürzten Grubenwand aus rotgebranntem und mit Quarzkörnern gemengtem Lehm. In einer

Entfernung von 5 m lag die zweite Grube G_2 , die an der Sohle mit einer 16 cm starken, vom Feuer rotgebrannten Lehm-schichte c—c ausgekleidet war; die unter ihr liegende Schotterschichte war 23,5 cm tief rotgebrannt. Über der ersten Lehm-schichte c—c lag eine zweite mit Quarzkörnern gemengte, bereits ziegelhart gebrannte, 31,5 cm starke Lehm-schichte d—d, welche vom Rande 8 cm herab (h—h) vollständig verkrustet und verschlackt war. Der Raum der Grube R_2 , 95 cm hoch, 1,26 m breit, war mit der eingestürzten Lehmverkleidung der Grubenwand und mit verschlackter Masse angefüllt.

In einer Entfernung von 5,70 m von der Grube G_2 lag die Schlackenhalde H; die Schlacken befanden sich bereits im Zustande der Verwitterung und waren reichlich mit Holzkohlenstücken vermengt. Nach ihrem Aussehen ließ sich schließen, daß aus den 50 bis 60 % Eisen enthaltenden Erzen kaum mehr als 15 bis 20 % Eisen ausgebracht worden waren. Zwischen den beiden Gruben und der Schlackenhalde befand sich ein 31,6 cm starkes gemörteltes Bruchsteinpflaster. Dieses sowie ein in der Nähe gefundenes römisches Kapitell datierten die Gruben in die römische Periode. Die abweichende Bauart der Gruben, besonders aber das Fehlen der Verschlackung an der Innenwand der Grube G_1 , läßt die Annahme zu, daß Grube G_1 zur Erzvorbereitung, zur Röstung, gedient haben mag, daß dagegen in der unteren Grube G_2 das Garschmelzen vorgenommen wurde.

Graf Gundaker Wurmbrand hat an Hand dieser Schmelzgruben eine Schmelzprobe nach alter Art ausgeführt. Er nahm an, daß die Lehmwand der Grube 30 cm über das Niveau herausgeragt hat, und hat nach dem alten Muster in Hüttenberg zwei Gruben ausführen lassen; in der kleineren wurden die Erze

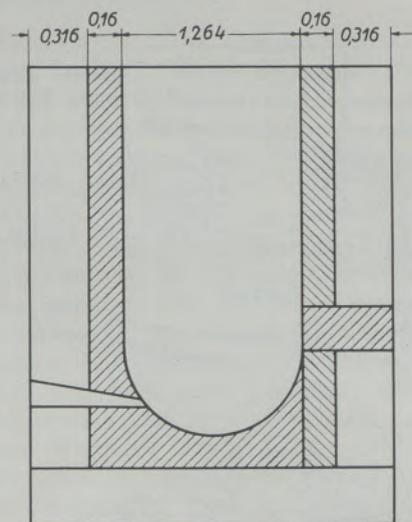


Abb. 2

Römischer Windofen bei Hüttenberg (nach Münichsdorfer)

geröstet, in der tieferen Grube in abwechselnden Lagen von Holzkohlen und gerösteten Erzen das Eisen ohne Zusatz von Flußmitteln geschmolzen. Nach 26 Stunden langsamer Reduktion gewann

Wurmbrand nach Abzug der Schlacken ungefähr 7 kg Eisen, welches nicht die Eigenschaften des Roheisens, sondern jene eines guten Schmiedeeisens zeigte, so daß er ohne einen weiteren Frischprozeß Waffen, Lanzen und Werkzeuge ausschmieden lassen konnte (5).

Verschiedene Funde in der Umgebung von Hüttenberg lassen auch den vollkommeneren Verhüttungsprozeß erkennen, den die Römer in Windöfen angewendet haben. Münichsdorfer und Wurmbrand berichteten, daß in alten Schlackenhalden an gebirgigen, heftigen Winden stark ausgesetzten Stellen Reste von Schachtofen und neben ihnen manchmal römische Gefäßscherben und Münzen gefunden wurden. Die Öfen waren 1,90 bis 2,20 m hoch und 1,60 bis 1,90 m breit, zuweilen auch in den Berghang hineingebaut und mit einer Stützmauer versehen (Abb. 2). Die rechteckigen oder runden Schächte waren aus Steinen aufgebaut, die Innenwände mit Lehm verkleidet. Am Boden befand sich eine Grube, der Sumpf, zum Ansammeln des Eisens; in einer Seitenwand diente ein Schürloch, eine Öffnung, die während des Schmelzprozesses mit Lehm verschmiert wurde, zum Aufbrechen des Schmelzgutes und zum Ausnehmen der Eisenluppe. Für die nötige Luftzufuhr waren ein oder mehrere Kanäle angebracht, in die Düsen eingesetzt werden konnten, um durch Verengung des Windloches den Luftzug zu regeln. Wenn der natürliche Wind stark war, fachte er das Feuer an; sonst mußte man in die Düsen Blasebälge einsetzen, um durch deren Luftzug den Verbrennungsprozeß zu beschleunigen. Aus einer solchen Nachhilfe entwickelte sich bereits in römischer Zeit der Übergang vom Zugofen zu dem mit einem Blasebalg betriebenen Windofen.

In dieser einfachen Weise haben nach einem Berichte von Herrn Pachlinger noch im 19. Jahrhundert

die Bauern in Lölling auf ihrem eigenen Grunde Erz geschmolzen. Die Windöfen, 2 m und höher; waren mit Steinen ausgekleidet, im Lichten 1,20 m breit, die Mauern 30 bis 35 cm stark; der Zugkanal war 4 bis 5 m lang und 30 cm breit. Bei der vorderen Öffnung wurde das Feuer angelegt, Kohle und Erz in abwechselnden Lagen aufgeschichtet; man ließ den Ofen ausbrennen, und nach Abschluß des Schmelzprozesses lag eine kleine Eisenplatte am Boden, die man am Eisenmarkt in Althofen an die Italiener verkaufte (6).

Eine gute Ergänzung erfuhren die älteren Feststellungen über die frühen Methoden der Eisenverhüttung im Hüttenberger Raum durch die Ausgrabung eines Schachtofens in Lölling (Abb. 3) nächst der Kreuztratten durch Ing. W. Schuster im Jahre 1929. Der Ofen wurde neben einer großen Schlackenhalde aufgedeckt, in welcher auch Reste von angeschlackten Tondüsen und Gefäßscherben gefunden wurden. Die Analyse einiger Schlacken dieser Halde, die besonders durch den starken Mangangehalt auffallen, hatte folgendes Ergebnis:

| | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|--|---------------------------|----------------------|
| | dichte, wenig blasige Abstichschlacke | stark blasige Schlacke | Schlacken- zapfen |
| SiO ₂ | 27,23 | 22,26 | 23,26 |
| FeO | 47,74 | 45,15 | 51,12 |
| Fe ₂ O ₃ . . . | 3,36 | 14,00 | 6,48 |
| Al ₂ O ₃ . . . | 6,62 | 6,43 | 5,60 |
| MnO | 11,51 | 8,41 | 9,53 |
| CaO | 2,24 | 1,62 | 2,74 |
| MgO | 1,08 | 1,16 | 1,02 |
| P | 0,068 | 0,092 | 0,078 |
| S | 0,030 | 0,050 | 0,036 |

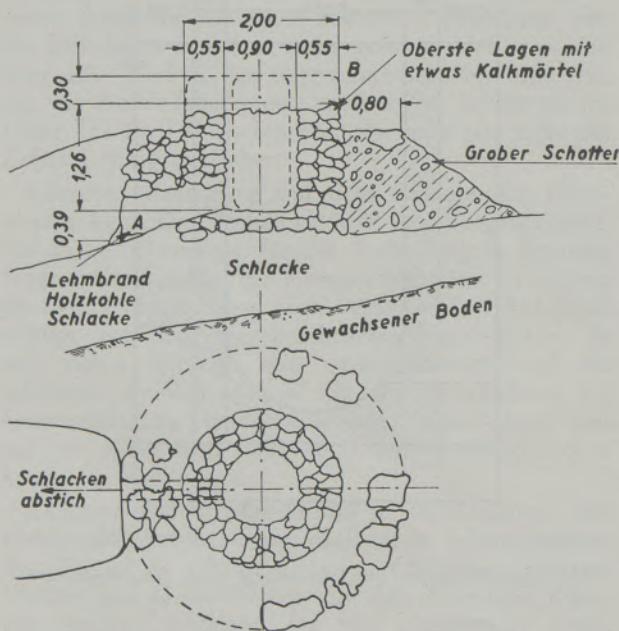


Abb. 3

Römischer Schachtofen an der Kreuztratte bei Lölling
(nach Ing. W. Schuster)

Der Schacht des Ofens an der Kreuztratte saß auf Schlackenschutt auf, der ungefähr 1 m mächtig sein dürfte. Die Lage auf Schutt wurde wahrscheinlich absichtlich gewählt, um den Ofen vollkommen trocken zu halten. Der regelmäßig kreisrunde, trocken gemauerte Schacht von 90 cm lichter Weite und 55 cm Wandstärke dürfte nach der Menge des in den Schacht hereingebrochenen Steinmaterials im ganzen 1,60 m hoch gewesen sein. Die noch erhaltene Schachthöhe vom Boden bis zum höchsten Stein betrug 1,26 m. Die höchsten Steinlagen zeigten Spuren von Kalkmörtel. Der Boden war mit einer Steinpflasterung versehen, die unter das Mauerwerk griff. Am Boden des Ofens war noch ein rotgebrannter Lehmbeleg vorhanden; an den Wänden fehlte eine Lehmausschmierung. Auf der dem Tale abgekehrten Seite befand sich eine dem normalen Schachtmauerwerk vorgelagerte künstliche Steinlage, unter welcher sich ein mit Schlacken- und Holzkohlenresten gefüllter Kanal hinzog, der im Innern der Schachtwand eine rechteckige Form von 20 cm Höhe und 12 cm Breite besaß.

Der Ofen war mit einer Schüttung aus grobem Schotter umgeben, die wahrscheinlich den Zweck hatte, die Wärmeverluste des Ofens herabzusetzen, dem Mauerwerk nach außen einen Halt zu geben und

die Begichtung zu erleichtern. Da der Ofen allseitig fast bis zum oberen Rande von Schotter umgeben und nur von einer Seite zugänglich war, an welcher jedoch kein natürlicher Windanfall möglich ist, kann es sich bei diesem Ofen nur um einen solchen mit Balgbetrieb gehandelt haben. Die Düsen waren aus rötlichem, meist aber aus schwarzem, mit weißem Quarzsand gemengten Graphitton gearbeitet. Ihre Länge betrug 8 bis 10 cm, die lichte Weite 3,7 cm und die Wandstärke 0,9 cm. Das äußere Ende war abgebrochen, das innere abgeschmolzen (Abb. 4). In einiger Entfernung vom Ofen deuteten Holzkohlen-



Abb. 4

Düsen vom Schachtofen an der Kreuztratte bei Lölling

spuren, die 1,20 m unter den jetzigen Boden reichen, den Kohlplatz an. Die mehrfache, deutlich durch Streifen von Humus und sandigem Lehm getrennte Schichtung ließ erkennen, daß der Betrieb in Zeitabständen immer wieder aufgenommen wurde (7).

Mögen die vom Hüttenberger Erzberg geschilderten ältesten Verhüttungsanlagen auch nicht immer durch Beifunde zeitlich genauer bestimmt sein, so bilden sie doch gute Beispiele des vorgeschichtlichen und römischen Eisenhüttenwesens, da sie in Röst- und Schmelzanlagen aus der keltischen Siedlung von Baldersdorf bei Spittal ihre zwar stets mit rechteckigem Grundriß versehenen Parallelen finden, die H. Dolenz ausgegraben hat (8). Ebenso hat F. Trojer jüngst in dieser Zeitschrift eine Darstellung über den Phasenaufbau einer Eisenhüttenschlacke vom Magdalensberg vorgelegt, auf dem sich ungefähr zwischen 50 vor und 50 n. Chr. die Hauptstadt des keltischen Norikum erhob, das im Jahre 15 v. Chr. dem römischen Reiche einverleibt wurde. Er stellt fest, daß sie sich aus etwa 25% Wüstit, 50% Fayalit, 1—5% Ferrit, 10—15% Glas, geringen Mengen einer Kristallphase X und Hercynit-Entmischungen in den Wüstitkristallen zusammensetzt. Die Eisenluppe besteht aus eutektischem grauem Roheisen und enthält die Phasen: Graphit, Sekundär-Zementit und Perlit. Als Ausbringungsziffern des metallischen Fe nach damaligem Rennfeuer-Verfahren wurden ungefähr 54% ermittelt (9), was freilich ziemlich hoch erscheint.

Auch durch Inschriften ist man darüber unterrichtet, welche Bedeutung Kärntens Eisenbergwerke im römischen Reiche besaßen. In Friesach, unweit Hüttenberg, nennt eine solche aus dem 1. Jahrhundert n. Chr. den Pächter aller norischen Eisenbergwerke (conductor ferrariarum Noricarum) Quintus Calpurnius Phoebianus (10), in Hohenstein-Pulst an der alten Eisenstraße von Hüttenberg nach Italien ein Altar des 2. Jahrhunderts den Verwalter der Eisenbergwerke (procurator ferrariarum) der norischen Provinz Quintus Septueius Valens und dessen zwei Kollegen für Pannonien und Dalmatien, die alle dem Pächter der Eisenbergwerke (conductor ferrariarum) in sämtlichen drei Provinzen Quintus Septueius Clemens unterstanden (11). Die Pächter der norischen Eisengruben hatten zeitweise ihren Sitz und ihre Zentralkanzlei in Aquileia, wie eine Inschrift im Jupiterheiligtum zu Tiffen bei Feldkirchen an der alten Eisenstraße erkennen läßt (12). Von den Tagen des Horaz (65 vor bis 7 nach Chr.) und Ovid (43 vor bis 17 nach Chr.) bis auf Sidonius Appollinaris († 482) rühmen römische Schriftsteller die Härte und Güte des norischen Stahls (13), der vornehmlich in Kärnten erzeugt wurde. „Härter als Eisen, das norisches

Feuer erschmilzt“, („Durior et ferro, quod Noricus excoquit ignis“), gibt es kaum etwas, sagt Ovid in seinen Metamorphosen (14).

Die Fortdauer antiker Eisenschmelzmethode bei den Bauern der Hüttenberger Gegend bis ins 19. Jahrhundert, die wir oben erwähnten, sichert die Kontinuität des dortigen Hüttenbetriebs über die Völkerwanderungszeit hinweg. Einen Windofen zum Eisenschmelzen („flatum ferri“) im Bergbaubezirk St. Leonhard i. L. östlich von Hüttenberg nennt übrigens auch eine frühmittelalterliche Tauschurkunde vom 27. 6. 931 (15) als Erwerbung Erzbischof Odalberts von Salzburg. Das Verfahren in diesen Öfen schildert der 1874 verstorbene Hüttenberger Oberbergverwalter Friedrich Münichsdorfer, dem reiches, heute zum Teil nicht mehr erhaltenes archivalisches Quellenmaterial vorlag, folgendermaßen: „In die angewärmten Windöfen wurde Kohle gegichtet, Feuer angefacht, Erze daraufgeworfen, abermals Brennstoff und Erze aufgegeben, das halbgefrittete Produkt unter erneuter Kohlengichtung mehrmals an die Oberfläche gebracht, Schlacken abgelassen und dies solange fortgesetzt, bis das wenige aus den Erzen geschmolzene Eisen, etwa 2 bis 3 Zentner, sich am Boden des Ofens in einem teigartigen Klumpen sammelte, den man nach Heraus-schaffung durch die Bodenöffnung von den anhaftenden Schlacken reinigte und in den Handel brachte. Eine Schmelzung dürfte 10 bis 12 Stunden gedauert haben. Nach dem Aus-

sehen der Schlacken hat man aus den besten Hüttenberger Erzen kaum 20 bis 25% Eisen ausgebracht“ (16).

Um die Mitte des 13. Jahrhunderts, wo ja die gesamte gewerbliche Wirtschaft auf allen Gebieten mannigfachen Auftrieb erfuhr, namentlich durch den Ausbau der Straßen und des Städtewesens, wurde auch in der Eisenverhüttung ein grundsätzlicher Fortschritt erzielt, wie H. Pirchegger dargetan hat (17). Während man schon im 12. Jahrhundert dazu übergegangen war, die Windöfen durch ausschließlich mit Blasbälgen betriebene Blähöfen zu ersetzen, wurden nun die Radwerke und Stuckhütten eingeführt. Wasserräder, nicht mehr Balgtreter, bewegten die Blasbälge dieser Öfen. Die dadurch bewirkte stärkere Luftzufuhr gestattete die Erzeugung viel größerer Eisenmaße. Im 16. Jahrhundert kannte man die alten Hüttenwerke auf den Höhen, deren Bälge von Hand oder durch Pferdekraft bewegt worden waren, nur mehr vom Hörensagen, wie ein Lavanttaler Bericht aus Waldenstein vom 16. 10. 1545 dartut (17a).

Die Stucköfen hatten nach Münichsdorfer (18) auf der Vorderseite (Brustseite) unmittelbar vom Boden herauf eine Öffnung von 2 Fuß (63,2 cm) im Quadrat, die beim Betrieb mit einem Lehmkuchen verschmiert war. Diese Öffnung diente zum Heraus-schaffen des Schmelzgutes; auch wurde daselbst der Wind eingeblasen. Man bohrte mit einem Holzkeil in den Lehm ein Loch und setzte die Düsen der Blasbälge an, welche letztere auf Rollen beweglich waren, um sie leicht wegnehmen zu können. In der der Brustseite gegenüber liegenden Seite war ein Spalt von 63,2 cm Höhe und 10,4 bis 15,6 cm Breite angebracht und mit Lehm verschmiert; er diente zum Ablassen der Schlacke. Die innere Ofenwand war mit Lehm ausgeschmiert oder aus feuerfesten Steinen hergestellt. Die Öfen wurden angewärmt, sodann mit Kohle gefüllt, das Blasrohr der Spitzbälge ganz am Boden des Ofens durch die oben beschriebene Öffnung in dem mit Lehm verschmierten Raume der Brustseite angesetzt, an der Gicht fortwährend Lagen von Erzen und Kohlen aufgegeben und so lange geblasen, bis Funken durch die genannte Formöffnung herauskamen; nun wurde diese Öffnung verschmiert und etwas höher eine zweite angebracht. Die Formöffnung für den Blasbalg und das Schlackenloch wurden im Laufe des Prozesses immer höher gesetzt, je höher das Eisen im Ofen stieg; das Schlackenauge wurde stets offen gehalten. Stieg das Stuck bis gegen die Höhe des Formgewölbes, so wurde der Prozeß abgebrochen und die Kohle niedergebrannt; dann wurden die Blasbälge entfernt, die Brust eingerannt und das halberstarre Produkt, Stuck, Maß oder Wolf genannt, mit Stangen und Haken herausgezogen. Ein derartiger Prozeß dauerte 19 bis 20 Stunden.

Darauf, daß solche Stuckhütten um die Mitte des 13. Jahrhunderts offenbar auch nächst der kärntnerischen Haupteisenwurz an der oberen Görttschitz und ihren Nebenbächen errichtet worden waren, weist der in einer Urkunde vom 7. 6. 1266 (19) erstmals auftauchende Ortsname Hüttenberg hin. Das Stift St. Peter zu Salzburg erhielt damals das Patronatsrecht der Kirche „in Chirchperch apud Huttenberch“, in Kirchberg bei Hüttenberg. Das am Zu-

sammenfluß zweier in alten Zeiten an vielen Stellen zur Gewinnung der Wasserkraft benutzter Bäche unten im Tal gelegene Hüttenberg hatte also bereits eine zentrale Bedeutung, so daß die Lage Kirchbergs nach diesem Orte bestimmt wurde. Mit der Einführung von Stuckhütten oder Radwerken hatte man demnach wohl hier schon um 1250 begonnen; denn wenn auch der Ortsname seinen Ursprung in dem ursprünglich von Schmelzhütten mit Windöfen besäten dortigen Erzberg haben wird, dessen einzelne Bergbaustätten und Knappensiedlungen in Urkunden des 12. Jahrhunderts aufscheinen, die Gründung des Ortes im Tal deutet darauf, daß man nun hier zum Hüttenbetrieb die rädertreibenden Wässer aufsuchte. Man errichtete in Hüttenberg auch einen eigenen Burgfried, der deutlich die Ortschaft im Tal zum Mittelpunkt hatte und die alten Bergbauorte auf den Höhen wie Zosen und Gossen mit umfaßte. Der Hüttenberger Burggraf ist erstmals 1301 nachweisbar (20).

Die Stucköfen besaßen nach Agricola, auf den sich Münichsdorfer (21) bezieht, im 16. Jahrhundert eine Höhe von 2 bis 3 m und eine Kohlensackweite von 1 bis 1½ m, was auch mit den weiter unten aus Hüttenberg mitgeteilten Maßen von etwa 1620 gut übereinstimmt, nahmen aber bis ins 18. Jahrhundert auf 4 bis 5 m Höhe und etwa 2 m Kohlensackweite zu. Die in Kärnten geläufigste Bezeichnung für das Produkt dieser Öfen war Maß. Daneben tritt Stuck in den Hintergrund, während Wolf oder Luppe so gut wie ungebräuchlich sind. Ein Eisenniederlagsprivileg Erzbischof Pilgrims von Salzburg für den Markt Althofen vom 2. 4. 1381 (22) nennt sogar den Erzeuger der Maße, den Stuckhüttenbesitzer oder Radmeister, Mäßer.

Auch in den Stucköfen kam es gleichermaßen wie in den Windöfen und Schmelzgruben, die wir bereits betrachtet haben, nicht zu einem vollständigen Schmelzprozeß, sondern das Eisen gelangte lediglich bei seiner Ausfällung aus den Erzen vermöge der Verbindung des Kohlenstoffs der Holzkohle mit dem Sauerstoff der Erze in einen teigigen Zustand; seine Kohlung blieb im allgemeinen unvollständig. Nur erfuhr in den Stucköfen, in denen doch höhere Temperaturen erzielt wurden als in den älteren Ofengattungen, ein Teil des Erzes eine stärkere Reduzierung und floß als sogenanntes Graglach ab. Der Rauscher'sche Eisenwerksdirektor Balthasar Mayr äußerte sich anläßlich einer Kommissionssitzung im Jahre 1756 dahin, daß in einem Stuckofen der spröde und etwas herber flüssige Eisenstein nur halb geschmolzen oder gar noch roh in den weicher flüssigen eingebacken werde. Man müsse daher bei der Auswahl des zu schmelzenden Erzes von vornherein vieles ausscheiden und obendrein in Kauf nehmen, daß sich bei der Weiterverarbeitung große Abfälle ergäben, weil das Eisen sich manchmal rotbrüchig erzeuge (23). G. Agricola, der auf Seite 341 seines Werkes „De re metallica“ einen solchen Stuckofenbetrieb abbildet, läßt erkennen, wie das Stuck nach Umfluß des Schmelzprozesses mit Holzschlegeln noch von Schlacken gesäubert werden mußte, ehe es unter den Hammer kam (24). Der dort wiedergegebene, etwa 2½ m

hohe Stuckofen besitzt rechteckige Form. Ob der Ofenschacht runden Querschnitt zeigte, wie das in Kärnten in der Regel der Fall war, oder rechteckigen, läßt sich aus der Abbildung nicht entnehmen.

Ein ausführliches Nachlaßinventar, das am 10. 10. 1588 nach dem Tode des Hüttenberger Radmeisters und Althofener Eisenhändlers Matthias Lattacher aufgenommen wurde (25), zeigt, daß die Erze vor ihrer Verarbeitung im Stuckofen zuerst in Röststadeln „gebrannt“ oder, wie eine Beschreibung des Stuckofen- und Hammerwerks im Pressinggraben bei Frantschach von 1655 (26) sagt, „geröstet“ wurden. Letztere Quelle läßt auch erkennen, daß die gerösteten Erze dann noch im Pocher zerkleinert („gepocht“) wurden, ehe sie in den Stuckofen kamen. Das Rösten geschah zur Auflockerung der Masse für die darauf folgende Zerkleinerung in den Pochwerken. Außerdem förderte es die Oxydation und reinigte das Erz von Schwefel und ähnlichen Beimengungen. Die innere Ofenwand war bei den Stucköfen der Hüttenberger Gegend, welche das Lattacher'sche Inventar nennt, mit Lehm ausgekleidet, von dem erhebliche Vorräte erwähnt werden, während sie bei den hochstiftisch bambergischen Stucköfen des Lavanttales laut Rechnungen von 1638 (27) und 1655 (26) offenbar aus feuerfesten roten Sandsteinen bestand, die von fernher über das Langegg aus einem Steinbruch bei Weißenegg bezogen wurden und sich durch einen erheblichen Gehalt an SiO_2 auszeichneten.

In dem Inventar Matthias Lattacher's von 1588 erscheinen in dessen Nachlaß neben den zwei Stuckhütten zu Meixen und in der Neidluckhen auch der Hinterberg- und der Steinbruckhammer bei Hüttenberg, die ebenfalls lehmausgekleidete Stucköfen besaßen und „gebranntes“ Erz verschmolzen, daraus aber dann „geschlagenes Eisen“ herstellten. Es handelt sich dabei um den Typ des Deutschhammers, der bisher in der Literatur keine gut zutreffende Beschreibung gefunden hat. Dabei gibt die von der Kaiserin Maria Theresia am 24. 4. 1759 erlassene Berg-, Deutschhammer- und Radwerksordnung zu Hüttenberg, Mosinz und Lölling (28) darüber hinreichende Auskunft. In den Stuckhütten erzeugte der Bläher aus dem Erz das Rauheisenstück oder -maß und der Gragler gewann den durch stärkere Kohlung verflüssigten Teil des Stuckeisens, das sogenannte Graglach. Die Schlacke wurde in den Bach gelassen, um das ihr noch anhaftende Eisen als Niederschlag zu gewinnen. Auch dieses sogenannte Waschwerk zu sammeln war eine Aufgabe des Graglers, wobei Frauen und Kinder mithalfen.

Zu den genannten Arbeitsvorgängen trat in den Deutschhämmern ein Glühen des Maßes durch den Nachbläher, das dann der Vorhammerschmied unter dem wasserbetriebenen, 7 bis 8 Zentner schweren Deutschhammer in 4 bis 6 kleinere Stücke zerschrotoete, aus denen der Nachhammerschmied nach der Hüttenberger Eisenbergwerksordnung von 1567, die noch 1720 im Gebrauch war (29), pro Zentner wenigstens 8 Stangen ausschmiedete, während er nach der Ordnung Maria Theresias von 1759 höchstens 4 oder allenfalls 5 oder 6 Stangen pro Zentner (56 kg) geschlagenes Eisen herstellen sollte. Diese nach der

jüngeren Ordnung 14 oder wenigstens 10 kg, nach der älteren höchstens 7 kg wiegenden Stangen oder „Breiteisen“ wurden aber erst als ein halbrauhs Gut bezeichnet, das anschließend in den Streck- und Brescianhämmern zu Handelsware, nämlich zu verschiedenen Gattungen von Flach- und Rundeisen, daneben auch Pflugblechen ausgeschmiedet werden mußte. Für die Weiterverarbeitung in den Streckhämmern war durch die für Kärnten erlassene Hammer-, Nagelschmied- und Drahtordnung der Kaiserin Maria Theresia vom 24. 4. 1759 (30) vorgeschrieben, daß aus 1030 Pfund geschlagenem Deutschhammerereisen 1000 Pfund oder 1 Meiler (560 kg) Streckware erzeugt werden sollten, während bei der Verarbeitung von Graglach und Waschwerk der Kalo beim Meiler 150 Pfund ausmachen durfte.

Die Welschhämmer hingegen, die von Italien nach Kärnten gekommen waren, erzeugten laut der eben erwähnten Drahtordnung aus dem Rauheisen andere halbrauhs Produkte, nämlich Wallascheisen, das in den Zainhämmern weiter zu Drahtzainen und „Nagelprügeln“ für die Draht- und Nägelherstellung verarbeitet wurde, ferner Blechflammen, Büchsen- und Pfanneneisen, welches die Blech-, Büchsen- und Pfannenhämmer ihrer Bestimmung entsprechend zu Schwarzblechen, Flintenläufen und Bratpfannen verschmiedeten. Dabei zeigt der Erzeugungsausweis des Welschhammers im Pressinggraben bei Wolfsberg für das Jahr 1637 (31), daß aus 54.460 kg in Maßen produziertem Rauheisen 45.080 kg geschlagenes Eisen hergestellt wurden, sich dabei also ein Verlust von 17% ergab. Mögen auch die Verordnungen von 1759 einen gewissen Abschluß der älteren Entwicklung des Hammerwesens in Kärnten bedeuten und manche Verhältnisse sich erst im Laufe der Zeit herausgebildet haben, so wird doch der grundsätzliche Unterschied zwischen Deutsch- und Welschhämmern auch 1759 noch richtig zum Ausdruck gebracht.

Als Gewicht eines Stucks oder Maßes, wie es in den Stucköfen erzeugt wurde, erschließt Pirchegger (32) aus dem Althofener Eisenwaageprivileg vom 2. 4. 1381 (22) etwa 3,3 Zentner, weil vom Meiler (= 10 Zentner) gewogenes Rauheisen 3 Pfennig, von dem ungewogenen Maß aber 1 Pfennig Waaggeld entrichtet werden mußten. Ebenso nimmt Pirchegger an, daß im Jahre 1508, wo eine neue Vereinbarung über die Waage in Althofen getroffen wurde (33), das normale Stuckgewicht 5 Zentner betrug, weil damals geeichte 5-Zentner-Stücke zur Gewichtsüberprüfung des Rauheisens sowohl in Althofen wie in St. Veit angewendet wurden. Andererseits sagt ein sehr eingehender Bericht von etwa 1620 (34), daß in Hüttenberg um jene Zeit in den Deutschhämmern Stücke oder Maße von zweieinhalb Zentnern Gewicht hergestellt wurden. Eine Rechnung des Verwesers des Eisenwerks im Pressinggraben, Hans Herrschl, von 1637 (31) berichtet ferner, daß dort im genannten Jahre in 176 Maßen 924 Zentner Rauheisen hergestellt worden seien, so daß auf 1 Maß im Durchschnitt $5\frac{1}{4}$ Zentner entfielen. Aus allen diesen Angaben ist ersichtlich, daß in älterer Zeit das Stuck oder Maß, das in den Stucköfen erzeugt

wurde, $2\frac{1}{2}$ bis 5 Zentner schwer war. Später stiegen die Maßgewichte mit der zunehmenden Erhöhung der Stucköfen an, so daß Graf Rosenberg in einer Beschreibung der Kärntner Montanverhältnisse aus dem Jahre 1777 (35) solche von 5 bis 8 Zentnern erwähnt, eine Hüttenberger Stuckhüttenrechnung vom Jahre 1767 (36) Gewichte von 8,88 bis 12,76 Zentner nennt und bereits aus Rechnungen des Eisenwerks im Pressinggraben bei Wolfsberg von 1662 (30) und 1671 (37) hervorgeht, daß hier für die Erzeugung von 82 Maßen im ersten Halbjahr 1662 beziehungsweise 128 Maßen im Jahre 1671 je 30 Zentner Erze verbraucht wurden, was bei einem Ausbringen von etwa 30 % ein Maßgewicht von ungefähr 9 Zentnern ergeben würde.

Da man nach Beendigung des Kohlensackens Ofen und Maß erkalten lassen mußte, bis man das Maß herausholen konnte, stellte man zwecks Rationalisierung des Betriebes schon in älterer Zeit mehrere Stucköfen nebeneinander auf, um in einem anderen Ofen weiterarbeiten zu können, während der eine erkaltete. Ein aus dem Rosental stammender Bericht von etwa 1620 (34), der auch die Einrichtung eines Deutschhammers im Hüttenberger Bereich beschreibt, schildert diesen mit 3 Stucköfen, dazu einem Zerrennfeuer („Eßfeuer“) zur Weiterverarbeitung der Stücke ausgestattet. Zur Herstellung eines Stucks von $2\frac{1}{2}$ Zentnern benötigte man damals 28 Tröge oder $1\frac{3}{4}$ Bergfuder, also wohl 875 Pfund Erz und 56 Körbe oder $18\frac{2}{3}$ Sack oder $4\frac{5}{6}$ Krippen Kohle. Es wurde pro Stuck 14 mal aufgegichtet, und zwar jedesmal 4 Körbe Kohle und 2 Tröge oder 62 Pfund Erz, was zusammen 1 Haufen genannt wurde. Binnen 24 Stunden wurden in 3 Stucköfen 6 Maße à $2\frac{1}{2}$ Zentner gemacht und zum Zurichten der Öfen wurde dabei $\frac{1}{3}$ Fuder Lehm verbraucht. Das Ausbringen aus den Erzen betrug nach dieser Rechnung ungefähr 28 %, vorausgesetzt daß man das Erzgewicht eines Bergfuders mit rund 5 Zentnern richtig annehmen kann. Ein Bericht über das Eisenbergwerk in der Krems bei Gmünd in Oberkärnten vom Jahre 1648 gibt das Gewicht eines Fuders Eisenerz mit nahezu 6 Zentnern an, während am gleichen Ort durchgeführte Abwaagen verschiedener Fuder von Eisenerzen im Jahre 1701 ein durchschnittliches Fudergewicht von 330 Pfund ergaben (38). Dieser Wert ist also nur als annähernd zu betrachten; doch dürfte die Angabe von 1648 für obige Quelle von etwa 1620 eher maßgebend sein als die jüngere von 1701. Zur Schätzung des Kohlenverbrauchs fehlen verlässliche Anhaltspunkte über den Kubikinhalt der genannten Körbe, Säcke oder Krippen. Wie verschieden dieser sein konnte, zeigt G. Jars in der Beschreibung seiner im Jahre 1758 in Kärnten und Steiermark durchgeführten „Metallurgischen Reisen“, indem er 1 Korb im Steirischen mit $8\frac{1}{2}$ Kubikfuß ($0,26860 \text{ m}^3$) und im Kärntnerischen mit 13 Kubikfuß ($0,4108 \text{ m}^3$) angibt (39). Dem gegenüber umfaßt ein Korb Holzkohlen im Oberkärntnerischen heute ungefähr 1 hl oder etwa 3 Kubikfuß und 4 solche Körbe ergeben 1 Sack, während die Quelle von etwa 1620 einen Sack aus 3 Körben bestehen läßt. Ebenso rechnet man heute 10 Sack auf eine Krippe, während im frühen

17. Jahrhundert 4 Sack mit 1 Krippe gleichgesetzt wurden. 1 Sack gewöhnlicher Fichtenholzkohle wiegt heute im Oberkärntnerischen 70 bis 80 kg, 1 Sack Holzkohle aus Hartholz 145 bis 160 kg. Da in Kärnten zu ungefähr 80 % Holzkohle aus Fichtenholz und zu etwa 20 % aus Hartholz hergestellt wurde, kommt man zu einem Durchschnittsgewicht des Kohlensackes von 90 kg. Die Ausmaße von Säcken,

Körben und Krippen in der Rosentaler Quelle von etwa 1620, die in der Gegend von Kremsbrücke um die Mitte des 17. Jahrhunderts gültigen und die eben wiedergegebenen der Neuzeit, welche schon um 1900 in der Gegend um Eisentratten und Kremsbrücke so galten, zeigen untereinander derartige Verschiedenheiten, daß eine Umrechnung von Krippen-, Korb- oder Sackangaben älterer Zeit in heutige Maße nicht ratsam erscheint.

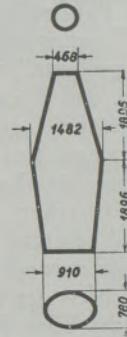


Abb. 5

Stuckofen der Kaiserstuckhütte zu Lölling im Jahre 1775 (Schnitt des Ofenschachtes nach Münichsdorfer)

Gichten in 24 Stunden: 32
 Erzmengung in 24 Stunden: 3154 kg
 Durchschnittliche Produktion in 24 Stunden: 1049 kg
 Kohlenverbrauch: 143 %*)
 Ausbringen: 33 %

Genauer ist man über die Leistung des Kaiserstuckofens im Löllinger Graben bei Hüttenberg während des Jahres 1775 im Bilde. Oberbergamtsdirektor F. A. v. Marcher beschreibt ihn im Jahre 1806 in seinen „Beiträgen zur Eisenhüttenkunde“ (40) auf Grund der Angaben des Oberverwesers Sittenberger, der die letzten Stuckhütten in Kärnten verwaltete, und betont, daß dieser Ofen die höchste Produktion unter seinesgleichen aufwies. Ein Längsschnitt durch denselben ist hier in Abb. 5 wiedergegeben. Er zeigt, daß Gestalt und Maße des Ofenschachtes schon denen der Floß- oder Hochöfen sehr nahe kamen, mit denen sich diese Abhandlung weiter unten beschäftigen wird. Der Ofenschacht bestand aus zwei mit der Standfläche aufeinander stehenden Kegelstümpfen und besaß eine Höhe von rund 4 m, der elliptische Boden Durchmesser von 78 und 91 cm, die runde Gicht einen solchen von 47 cm und der Kohlensack eine Weite von 148 cm. Aufgegeben wurden in 24 Stunden 32 Gichten à 1 Schaff = $0,4469 \text{ m}^3$ Holzkohle und 176 Pfund (98,56 kg) Erz, mithin in 24 Stunden $14,66 \text{ m}^3$ Kohle und 5632 Pfund (3254 kg) Erz. Ausgebracht wurden binnen 24 Stunden 1874 Pfund (1051 kg) Stuckeisen, wovon in zwei Abstichen 2 Stücke oder Maße gemacht wurden. Das Ausbringen aus den Erzen ergab 33 % Eisen. Der Kohlenverbrauch einschließlich Einrieb, d.

*) Den Verhältniszahlen über den Holzkohlenverbrauch der Öfen ist ein Mischungsverhältnis von $\frac{2}{3}$ Weichholzkohle und $\frac{1}{3}$ Hartholzkohle zugrundegelegt, wie es etwa für Heft bezuget ist (vgl. Statist. Bericht über d. volkswirtsch. Zustände Kärntens i. d. Jahren 1871—1878, S. 47), woraus sich ein Durchschnittsgewicht von 240 kg für 1 m^3 Holzkohle errechnet.

h. mit Einschluß des durch die Reibung der Holzkohlen beim Transport eintretenden Verlustes, betrug $1,01 \text{ m}^3$ per Zentner Stuckeisen, wahrscheinlich deshalb für damalige Verhältnisse so wenig, weil bei diesem Stuckofen die tönernerne Form bis in die Mitte des Ofens reichte. Als Gebläse wirkten zwei lederne Spitzbälge von 2,50 m Länge, hinten 96,5 cm und vorn 24 cm breit, deren Hub 55 cm betrug. Sie wechselten 16mal in der Minute und gaben beide in dieser Zeiteinheit $7,6 \text{ m}^3$ Wind. Das erzeugte Stuck wurde anschließend bei schwachem Gebläse 4 Stunden geglüht, wozu 4 Schaff ($1,78 \text{ m}^3$) Kohlen erforder-

Noch größer muß die Produktion eines mit Stucköfen ausgestatteten Werkes gewesen sein, in dem zwei Öfen von ähnlichen Ausmaßen wie der Kaiserstuckofen nebeneinander betrieben wurden. Ein solches erblicken wir auf einer St. Veiter Schützenscheibe aus dem dritten Viertel des 18. Jahrhunderts (Abb. 6) (41) im Hintergrund. Links von den zwei wasserbetriebenen Stucköfen ist noch ein Hammergebäude zu sehen. Es handelt sich bei dem hier dargestellten Betrieb also um einen Deutschhammer und zwar um die einzige erhaltene zeitgenössische Darstellung eines solchen aus Kärnten. Diese stammt

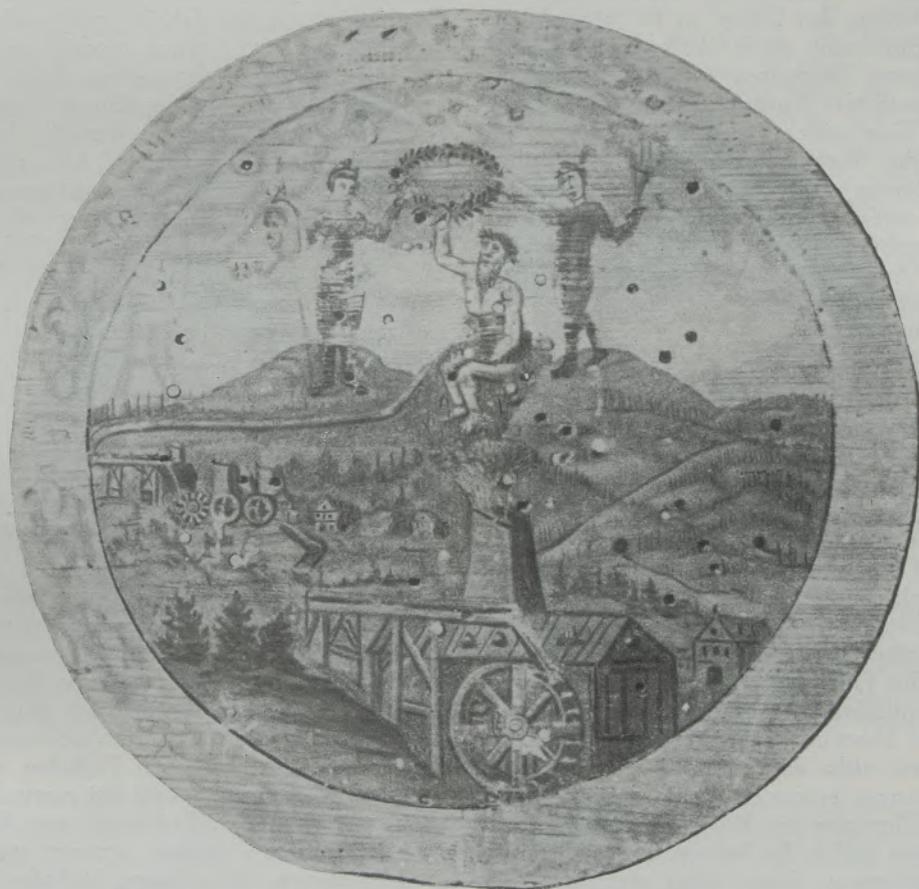


Abb. 6

Kompaniefloßöfen im Bayrischhammer und (im Hintergrund) Steinbruck-Deutschhammer bei Hüttenberg im Jahre 1768. Schützenscheibe im Heimatmuseum St. Veit a. d. Glan

lich waren, und dann unter dem Deutschhammer in 4 Maßel zerstückt, die hernach auf eigenen Herden ausgeheizt und zu Großhammerware gestreckt wurden. Aus 1160 Pfund Stuckeisen erzeugte man 1000 Pfund Hammerware und benötigte dafür 33 Schaff oder $14,75 \text{ m}^3$ Kohle. Die tägliche Erzeugung lag bei 14 bis 15 Zentner (784 bis 840 kg) Hammerware. Diese Zahlen zeigen gegenüber denen von 1620, die oben mitgeteilt wurden, daß ein Hüttenberger Stuckofen der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts infolge seiner anderen Ausmaße dasselbe leistete wie drei solche der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts.

aber bereits aus einer Zeit, in der die Stucköfen infolge der energischen Maßnahmen der Kaiserin Maria Theresia zum Aussterben kamen. Darum erheben sie sich auch im Hintergrund des Bildes, während vorn im Blickpunkt ein Hochofenwerk seine Feuergarben zum Himmel schickt. Es wird unten gezeigt werden, daß es sich hier offenbar um eine Darstellung der Kompaniehütte und des Steinbruckhammers (im Hintergrund) bei Hüttenberg aus dem Jahre 1768 handelt.

Wegen ihres starken Kohlenverbrauchs legte man die Stucköfen und Deutschhammer in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts allmählich still. Denn

Kaiserin Maria Theresia hatte sich 1759 sogar gezwungen gesehen, trotz ihres Bemühens um die Erhöhung der industriellen Produktion Österreichs das Erzeugungsquantum der Kärntner Eisenwerke zwecks Kohlenersparung zu beschränken (42). Der oben von der Kaiserstuckhütte mitgeteilte Kohlenverbrauch war für Stucköfen außergewöhnlich gering. Es ist z. B. von der Hinterbergstuckhütte der Stadt St. Veit (bei Hüttenberg) eine Produktionsübersicht aus dem Jahre 1767 (36) vorhanden, wo diese 2604 Zentner (2460 Zentner Stuckeisen und 144 Zentner Graglach) hervorbrachte. Gegenüber der Jahreskapazität des Stuckofens im Pressinggraben von 1637 mit nur 924 Zentnern (31) war das zweifellos erheblich, bedingt durch den größeren Umfang des Ofens im 18. Jahrhundert. Aber für die Schmelzung im Stuckofen wurden samt Einrieb pro Zentner Stuckeisen 1,35 m³ Kohle aufgewendet, während das Ausbringen aus den Erzen 32 % betrug. Eine andere von Münichsdorfer aus dem Archive der Berghauptmannschaft Klagenfurt mitgeteilte Rechnung etwa derselben Zeit bringt für die Erzeugung eines Zentners Stuckeisen 3 Zentner 15 Pfund Hüttenberger Erze und 3 Schaff Kohle in Anschlag. Das Ausbringen aus diesen Erzen betrug 31,7 %, der Kohlenverbrauch samt Einrieb 1,32 m³ pro Zentner Stuckeisen.

Eine in das Hüttenberger Revier entsandte Regierungskommission hatte im Jahre 1756 gar festgestellt, daß zur Erzeugung von 1 Meiler oder 10 Zentnern (560 kg) Stuckeisen 39 Zentner (2184 kg) Erz und 34 Schaff = 15,16 m³ Holzkohle samt Einrieb erforderlich seien, für 1 Meiler in Floßöfen hergestelltes Rauheisen nur 33 Zentner (1848 kg) Erz und 25 Schaff = 11,22 m³ Kohle (43). Oben wurde gezeigt, daß solch hohe Zahlen in gut geleiteten Stuckofenbetrieben nicht erreicht wurden, ja, daß der Löllinger Stuckofen der Kaiserhütte im Ausbringen dem hier für die Floßöfen genannten Wert gleichkam, im Kohlenverbrauch diese gar noch unterbot. Aber das mögen besonders günstige Zahlen gewesen sein. Sonst hätte nicht der Stuckofenbetrieb in der auf Kohlenersparung besonders stark ausgerichteten Epoche Maria Theresias in Kärnten gänzlich aufgehört und wären selbst die letzten Deutschhämmer bis 1784 abgekommen. Sonst hätte nicht der Gewerke von Pfeilheim die Stucköfen im Bayrischhammer und Steinbruckhammer, die Stadt St. Veit ihre Hinterbergstuckhütte und der Gewerke Josef Riegler die Marktstuckhütte zu Hüttenberg mit Ende des Jahres 1767 aufgegeben, um von nun an ihre Erzeugung gemeinsam in dem auf dem Gelände des Bayrischhammers errichteten Kompaniefloßofen zu verhütten und es wäre nicht schließlich noch am 17. 6. 1783 nach Auflösung des mit Josef von Pfeilheim gemeinsam betriebenen Wietinger Deutschhammers die Propstei Wieting dieser Union beigetreten (44).

Diesen durch den St. Veiter Eisenindustriellen Josef von Pfeilheim 1767 errichteten Floßofen mit dem hier als noch in Gang befindlich dargestellten, demselben Besitzer gehörigen Steinbruck-Deutschhammer im Hintergrund zeigt offenbar die oben erwähnte St. Veiter Schützenscheibe (Abb. 6), deren Inschrift

zwar nicht mehr leserlich ist, die aber kein passenderes Ereignis zum Anlaß ihrer Darstellung nehmen konnte als die Errichtung der erwähnten Kompanie am 27. 1. 1768. Herr von Pfeilheim als der Hauptunternehmer war St. Veiter und die Stadt St. Veit selbst war dabei beteiligt. Zwei andere mit dem Montanwesen zusammenhängende St. Veiter Schützenscheiben, von denen eine dem Bergbau und die andere der Holzverkohlung (45) gewidmet ist, sind auf 1766 beziehungsweise 1771 inschriftlich datiert. Auch dies paßt gut zu obiger Identifizierung. Überdies ist die Lage der Floßhütte und des Deutschhammers, ihre Stellung zum Görttschitzbache und das Herkommen eines Zuflusses desselben von rechts hinten aus der Mosinz auf der Scheibe gut wiedergegeben und die einzelnen zwar etwas niedrig geratenen Höhen des Hüttenberger Erzberges mit ihren Stolleneingängen passen als Staffage des Ganzen gleichfalls zu obiger Erklärung. Wenn also hier die Darstellung der St. Veiter Schützenscheibe auf Abb. 6 als Kompaniefloßhütte und Steinbruck-Deutschhammer bei Hüttenberg aus dem Jahre 1768 angesprochen werden, so kommt dem ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu. Köstlich, aber für den Geist des Rokoko kennzeichnend ist übrigens die Einführung antiker Götter als Beschützer des Kärntner Eisenhüttenwesens, des Mars, der für sein Kriegswesen eiserne Kanonen, Kugeln, Büchsen und andere Waffen brauchte, des Neptun in der Mitte, der Wasser zum Antrieb der Hütten- und Hammerwerke spendete, und links des Hephäst mit Bergmannshammer und einer Fackel zur Erhellung der Stollen in der Rechten als des eigentlichen Schutzherren der Montanindustrie.

Die Notwendigkeit der Ersetzung der veralteten Stuckhütten durch Floßöfen, für welche die St. Veiter Schützenscheibe ein sprechendes Beispiel ist, kennzeichnete der Rauscher'sche Eisenwerksdirektor Balthasar Mayr, die hervorragendste Persönlichkeit des Kärntner Eisenhüttenwesens vor 200 Jahren, 1756 mit folgenden Worten: „Es wäre unstreitig und jedermann bekannt, daß ein Floßofen weit nutzbarer als ein Stuckofen sei, indem bei einem Floßofen nicht allein mit ziemlicher Ersparung von Kohle und Erz ein Meiler Eisen leichter erzeugt werden könnte, sondern auch in eben diesem Floßofen dasjenige Erz, welches in dem Stuckofen nicht gewältigt würde, aufgeschmolzen werden möge. Das komme daher, daß bei einem Floßofen der Eisenstein in völligen Fluß gebracht und so herausgelassen würde, wodurch sich das Eisen von allem Unrat seigern und reinigen könnte, welches aber bei einem Stuckofen nicht geschehe.“ Mayr behauptete, bei gänzlicher Einstellung der Stucköfen könnten in Floßöfen bei gleichbleibender Erzeugung im Hüttenberger Raum jährlich mehrere tausend Fuder Erz und bis zu 40.000 Schaff Kohle erspart werden (46).

Die Einführung des Floß- oder Hochofenbetriebs bedeutete die wesentlichste Änderung, welche das Eisenhüttenwesen im Laufe seiner Geschichte überhaupt erlebt hat. Sie allein ermöglichte es, von selbst im besten Falle geringen Erzeugungsquantitäten zu einem Produktionsvolumen fortzuschreiten, welches die Voraussetzung für die Errungenschaften der

modernen Technik bildet. Daß in der Ausbildung der Floßofenverhüttung Kärnten in Österreich an der Spitze stand, hängt mit der uralten Bedeutung dieses Landes für das Eisenwesen zusammen. Das Prinzip der Floßöfen bestand von Anfang an darin, daß in ihnen höhere Temperaturen erzielt wurden als in den Stuck- oder gar den Windöfen, daß dadurch die Erze völlig verflüssigt und damit ganz aufgeschlossen wurden und sich so eine viel höhere Kohlung derselben erreichen ließ, ferner daß hier Erze verschmolzen werden konnten, die man beim Stuckofenbetrieb hatte auf die Halden werfen müssen. In den Stucköfen wurde nur ein geringer Teil der Erze, etwa 5 bis 10 %, verflüssigt und bildete als sogenanntes Graglach und Waschwerk lediglich ein Nebenprodukt.

An diese Graglacherzeugung schloß man nun in Kärnten mit dem Floßofenbetrieb unmittelbar an. Das läßt sich beweisen, weil glücklicherweise Anweisungen vom 29. 6. 1541 (47) über die Errichtung des ersten bekannten österreichischen Floßofens in Kremsbrücke in Oberkärnten erhalten sind, die diesen Ofen als den neuen Blähofen für das Graglach oder Floßwerk („der new pleoffen auf die gragl oder floßwerch“) bezeichnen. Es handelte sich dabei augenscheinlich um ein hierzulande völlig neues Unterfangen, weswegen man sich über die Produktionsverhältnisse des Ofens noch nicht im klaren war. Zwei in den Stucköfen offenbar nicht gut verwendbare Eisensteingattungen wurden bereitgehalten, um dem Möller für den neuen Floßofen allenfalls zugesetzt zu werden. Der einige Monate zuvor neu eingestellte Verweser Thomas Beyder wurde angewiesen, nach Fertigstellung des Floßofens, der damals im Bau war, aber noch im laufenden Jahre fertig werden sollte, zunächst eine größere Anzahl von Proben zu machen und jeweils 25 Fuder (rund 125 Zentner) besonders gerösteter Eisenerze in einer Schicht Tag und Nacht aufzugichten und dann genau abzuwiegen, wieviel Zentner Floßen pro Schicht aus den Erzen

gewonnen würden. Schließlich sollte er feststellen, wieviel geschlagenes Eisen, d. h. halbrauhe Ware, aus den Floßen hergestellt werden könnte. Erst wenn man den Erfolg und die Ergiebigkeit dieser neuen Methode kenne, solle man den Bläher nach Erzeugung entlohnen, bis dahin aber nach aufgewandter Zeit.

Auf dem Gebiet des Erzbischofs von Salzburg in einem Eisensteinbergbau in der Krems, der erst im Jahre 1538 durch ein eifriges Unternehmerkonsortium begonnen worden war (48), ist also die Neuerung des Floßofenbetriebs für Kärnten und Österreich eingeführt worden. Es ist bekannt, daß der Salzburger Kirchenfürst sich schon im späteren 15. Jahrhundert um die Einführung des Eisengusses in seinen Landen bemühte und zu diesem Zwecke Erzbischof Bernhard am 28. 3. 1477 mit Achaz Zach und dessen Sohn einen Vertrag schloß, wonach diese beiden 12 Jahre allein befugt sein sollten, im Erzstift Eisen zu gießen, wogegen sich Zach verpflichtete, lebenslang im Erzstift zu bleiben, seinen Sohn die Eisengießkunst getreulich zu lehren und dem Erzbischof kleine und große Gußwaren um 2 Pfennig pro Zentner zu liefern (49). Es steht fest, daß man sich seit der Mitte des 15. Jahrhunderts in Westdeutschland und Ostfrankreich mit Eisenguß aus Hochöfen, namentlich Munitionsguß, beschäftigte (50). Der Hochofen zu Kremsbrücke hat auch bereits kurz nach seiner Errichtung diesem Zweck gedient; denn aus einer Abrechnung Erzherzog Karls mit den Gewerken in der Krems vom 18. 2. 1567 (51) wissen wir, daß damals noch 3054 Gulden 14 Kreuzer 1 Pfennig für Eisenkugeln offen waren, die diese im Jahre 1550 dem Kaiser Ferdinand geliefert hatten.

Von Westdeutschland ist augenscheinlich die Kenntnis des Floßofenwesens und des Munitionsgusses über die Katschbergstraße nach Kärnten gedrungen, die ja dem Handelsverkehr zwischen Nürnberg beziehungsweise Augsburg und Venedig diente und



Abb. 7

Blähhaus mit Floßofen zu Kremsbrücke im Jahre 1652 nach einer zeitgenössischen Skizze

kurz vor Kramsbrücke kärntnerischen Boden erreicht. Diese Annahme wird noch dadurch erhärtet, daß der 1566 ebenfalls von den Kremser Eisengewerken in der Eisentratten unweit Kramsbrücke errichtete Floßofen in einem Urbar von 1629 (52) im Gegensatz zu dem im gleichen Gebäude mit ihm befindlichen welschen Blähofen ausdrücklich als deutscher Blähofen bezeichnet wird. Daß der welsche Ofen vielleicht nur ein Stuckofen war, wird durch die Tatsache nahegelegt, daß man ihn noch in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts außer Betrieb setzte, so daß er 1648 als nicht mehr im Gebrauch befindlich und alt bezeichnet wird (53). Es könnte freilich auch ein primitiver welscher Floßofen ähnlich dem von Filarete um 1463 geschilderten (54) gewesen sein. Leider fließen die Quellen über diese frühen Verhältnisse des Eisenhüttenwesens so spärlich, daß man ja auch nur durch Rückschlüsse zu der Feststellung kommen kann, das Siegerland habe schon im 14. (oder gar 13.) Jahrhundert Floßöfen besessen.

In Kärnten bestand auch, wie die oben erwähnten Anweisungen zeigen, ein grundsätzlicher und wesentlicher Unterschied in der baulichen Konstruktion zwischen einem Floßofen und einem Stuckofen. Ersterer mußte neu erbaut

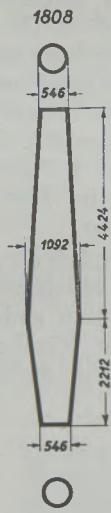


Abb. 8

Floßofen zu Kramsbrücke
im Jahre 1808
(Schnitt des Ofenschachtes
nach Münichsdorfer)

Gebläse: 2 Kästen
Windform: 1
Erzmenge in 24 Stunden:
9644 kg
Produktion in
24 Stunden: 3472 kg
Kohlenverbrauch: 103%
Ausbringen: 36%

und dann ausprobiert werden, wie er bedient werden müsse und was er leiste. Seine Zustellung bestand ausschließlich aus feuerfesten Steinen, nicht aus Lehm, wie sie die Hüttenberger Stucköfen des 16. Jahrhunderts (siehe oben) oder die Vordernberger des 18. Jahrhunderts (55) zeigten. Und wenn auch die Bezeichnung Blähofen in Kärnten vielfach für beide Ofentypen gleichzeitig gebraucht wurde, namentlich im 16. und 17. Jahrhundert, so ist doch aus den Erzeugungsausweisen jederzeit klar ersichtlich, ob Floßen oder Gußwaren hergestellt wurden, wie das bei einem Floßofen der Fall war, oder die für einen Stuckofen kennzeichnenden Maße (Stücke). Ein Abwechseln in der Erzeugung bei einem und demselben Ofen kommt nie vor. Der Hoch- oder Floßofen ist ein neuer Typ, der von Westdeutschland aus seit dem 15. Jahrh. verbreitet wurde und von daher seinen Eingang bei

uns fand. Daß der Übergang vom Stuck- zum Floßofen ein fließender gewesen wäre und solche Öfen wechselweise auf die eine oder andere Art betrieben wurden, worauf in der Literatur gelegentlich verwiesen wird (56), trifft für die Kärntner Verhältnisse nicht zu.

Die zur Verflüssigung der aufgegebenen Eisenerze nötige Temperatur wurde in den älteren Kärntner Floßöfen, deren Schachthöhe noch nicht groß war, durch den aufgesetzten hohen Kamin erreicht. Denn der Kramsbrücker Hochofen des Jahres 1541 zeigte natürlich noch nicht die Ausmaße, die er im Jahre 1808 aufwies (Abb. 8). Doch mag es sein, daß ihm die zylindrische Form des Schachtes, die ihn von der meist rechteckigen der übrigen Kärntner Hochöfen abhebt, seit seiner Errichtung anhaftete. Aus dem Jahre 1652 haben wir erfreulicherweise ein kleines Bild (Abb. 7) von dem Blähhaus in Kramsbrücke, welches deutlich zeigt, wie dieser älteste Floßofen des Landes das ohne den wegen der Feuergefahr offen gelassenen Dachraum etwa 4 m hohe Gebäude nicht überragte, in dem er untergebracht war, sich aber durch einen ebenso hohen Schornstein auszeichnete, der die Erzielung entsprechender Temperaturen ermöglichte (57). Auch das am 13. 8. 1566 fertiggestellte (58) Floßofengebäude (Blähhaus) in Eisentratten unweit Kramsbrücke bei Gmünd in Oberkärnten zeigte nach einem Plan des 17. Jahrhunderts (59) dieselbe Gestalt wie das in Kramsbrücke. Erst im späteren 18. Jahrhundert wurde dieser Hochofen auf 8,06 m (ohne Einrechnung der Kaminhöhe) erhöht, während er noch 1772 nur 5,69 m hoch war (60). Er besaß wie die meisten älteren Kärntner Floßöfen rechteckigen (im vorliegenden Falle quadratischen) Schachtquerschnitt (Abb. 9A). Neben diesen Floßöfen wurden um die Mitte des 16. Jahrhunderts noch 3 Stucköfen in der Krams verwendet, wie wir aus einem Bestandsvertrag vom 22. 6. 1559 (61) entnehmen können, die aber nach der Errichtung des Eisentrattener Floßofens (1566) schließlich aufgegeben wurden, weswegen sie in einem Grundbuch von 1629 (52) als alt und abgekommen bezeichnet werden.

Die Vorstellung, die Swedenborg, der 1733 auf seinen Reisen auch bis nach Kärnten kam, in seinem 1734 erschienenen Werk „De Ferro“ von den Hochöfen Kärntens und Krains vermittelt, entspricht zum Teil noch dem Bild, das sich von den alten Floßöfen zu Kramsbrücke und Eisentratten im 17. Jahrhundert gewinnen läßt; nur ist die Leistung schon eine größere und die Ofenreisen sind länger. Swedenborgs Beschreibung gibt Beck (62) folgendermaßen wieder: „Die Hochöfen mit geschlossener Brust, welche in Kärnten und Krain betrieben wurden, waren einschließlich der aufgebauten Esse 7,20 m hoch. Der Tiegel war am Boden 0,66 m lang und 0,60 m breit. Die Form lag 0,36 m über der Sohle. Das Gestell erweiterte sich nach oben, so daß es etwa 1 m von der Sohle 0,90 m im Quadrat hatte. Der Ofen erweiterte sich nach oben und ging allmählich in die runde Form über. In halber Höhe vom Boden hatte er 1,80 m Durchmesser; von da verengte er sich bis zur Gicht, welche nur 0,30 m im Quadrat hatte. Diese Öfen waren mit einem Dache überbaut. Es wurde alle 3 bis 3½ Stunden abgestochen; die Tagesproduktion betrug etwa 1800 kg. Die Kampagne dauerte 28 bis 33 Wochen.“

Für den Kugelguß und die Floßeisenerzeugung errichtete der Gewerke Christoph Cornion im Jahre 1611 einen Floßofen in der Gotschuchen unter Sankt

Margarethen im Rosental und 1623 einen zweiten zu Windisch-Bleiberg, in denen er die Eisenerze vom Jauernig, vom Hundsdorfer Berg und vom Windischen Bleiberg verarbeitete (63). Freilich waren die dortigen Eisenvorkommen von geringerer Qualität als die des Hüttenberger Erzberges. In einem Inventar vom 24. 11. 1627 (64) werden Windisch-Bleiberger Floßen erwähnt, die gleichsam den Fuhrlohn nicht wert waren und nur mit 6 Gulden pro Meiler be-

schätzenswerte Darstellung über den Bau eines Floßofens erhalten (34).

„Wie ein flossoffen zuegericht werden solle und solchen von neuen zu erhöhen“, heißt die Überschrift dieser Anweisung aus dem frühen 17. Jahrhundert (um 1620). Daß man zum Bau eines Floßofens und des ihn umgebenden Blähhausgebäudes 1000 Fuder Mauersteine brauche, wie die Quelle behauptet, scheint zwar übertrieben. Aber diese Angabe ist im vorliegenden Zusammenhang ohne besonderen Belang. Kalk brauchte man zu der Außenmauer und Lehm „zu der darinnigen, wo daß feuer ist“, d. h. mit Kalkmörtel wurden die Steine außen verputzt, mit Lehm die des inneren Ofenschachtes. Der Ofen ruhte auf einem 18 Zentner schweren Bodenstein und das Windloch wurde von zwei 12 Zentner schweren Eßeisenstücken (Steinen) gesäumt. Zur Innenausmauerung des Schachtes dienten 50 Werkstücke zu 9 Zentner. Diese Steine sollten aus feinkörnigem Sandstein ohne Quarz-, Kiesel- und Feuersteinbeimengungen bestehen. Dann hielten sie eine oder gar zwei Ofenreisen aus, wobei während einer solchen Kampagne 400 bis 800 Meiler Floßen hergestellt werden konnten. Letztere Zahlen sind zweifellos hoch gegriffen, da der nach 1567 errichtete Floßofen der Stadt St. Veit in der Urtl bei Gutaring im Jahre 1601 in zwei Ofenreisen von zusammen mehr als 3 Monaten Dauer nur 210 Meiler (66), in einer neunwöchigen Kampagne im Jahre 1625 218 Meiler und in einer dreizehnwöchigen im gleichen Jahre 317 Meiler Floßeisen erzeugte (67). Freilich produzierte der Urtler Floßofen 1625 täglich nur 6 bis 8 Floßen, während die Rosentaler Quelle eine Erzeugung von 9 bis 12 Floßen binnen 24 Stunden ihren Berechnungen zugrunde legt. Die Höhe des Rosentaler Floßofens wird mit 3 Klafter 16 Zoll = 6,08 m angegeben, die Weite des Kohlensackes mit 1,066 m. Er lag damit bereits über den Maßen, die für den ältesten Kärntner Floßofen in Kremsbrücke im Jahre 1764 mit 5,69 m Höhe und 88,4 cm Kohlensackweite verzeichnet werden (60); derselbe muß früher noch kleiner gewesen sein, da er, wie weiter unten gezeigt wird, mit 5 Floßen täglich kaum die Hälfte der Erzeugung des Rosentaler Floßofens produzierte.

Die Quelle von etwa 1620 rät bei der Beschreibung des Aufbaues beziehungsweise der Zurichtung eines Floßofens, den Bodenstein auf einen festen, trockenen Grund zu legen und empfiehlt dann für das rechteckige Gestell zwischen der Eßeisenseite, an welcher die Blasbälge angesetzt wurden und der ihr gegenüberliegenden Windseite eine Weite von 47 bis 48 cm zu wählen, zwischen der Wasserseite, wo das Wasserrad zur Betätigung der Bälge angebracht war, und der Brust, welche die Abflußlöcher für das Floßeisen und den Sinter (Schlacke) enthielt, eine solche von 52 cm. Nach der beigegebenen Zeichnung, welche aus der Beschreibung des frühen 17. Jahrhunderts hier im Bilde wiedergegeben wird (Abb. 10), betrug auch die Höhe des viereckigen Gestells ungefähr 52 cm. Der eigentliche Ofenschacht aber sollte rund gewölbt werden und sich bis zur größten Weite in der Mitte auf 1,066 m Durchmesser (im Kohlen-

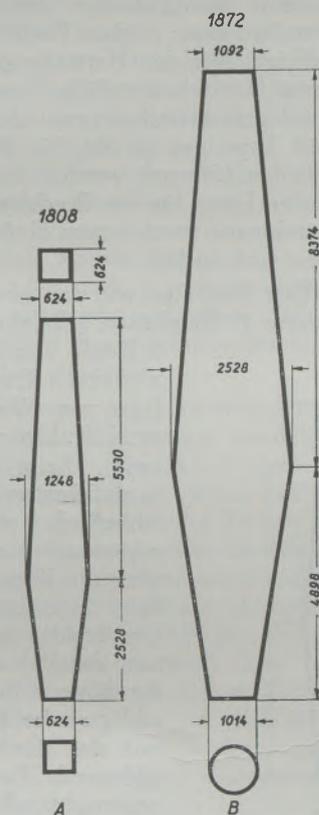


Abb. 9A

Alter Floßofen zu
Eisentratten im Jahre 1808

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

Abb. 9B

Neuer Floßofen zu
Eisentratten im Jahre 1872

Gebläse: 4 Kästen

Windformen: 2

Erzmengen in 24 Stunden:
14.000 kg

Produktion in 24 Stunden:
5320 kg

Kohlenverbrauch 119%

Ausbringen: 38%

Gebläse: 3 Zylinder

Windformen: 3

Erzmenge in 24 Stunden:
17.859 kg

Produktion in 24. Stunden:
6608 kg

Kohlenverbrauch: 80%

Ausbringen: 37%

wertet wurden, während laut derselben Quelle die Hüttenberger Floßen 28 Gulden pro Meiler Schätzerpreis erzielten. Mag also wegen der minderen Güte des Ausgangsmaterials das hier erzeugte Floßeisen keine besondere Qualität besessen haben, so sind doch um 1620 in Cornions Rosentaler Hütten- und Hammerwerken jährlich 200 Meiler Kugeln, 150 Meiler Eisen und 50 Meiler Stahl hergestellt worden (65) und es hat sich auch aus dieser Gegend eine sehr

sack) ausdehnen, um sich nach oben wieder zu verjüngen und endlich in die rechteckige Gicht von 49,4×44,2 cm Weite zu münden.

Das Gestell, in welchem sich das geschmolzene Metall sammelte, nannte der krainische Bläher, welcher dem Schreiber der Anweisung von etwa 1620 offenbar Anregungen für den Floßofenbau vermittelte, das Nest. Das Eßeisen mit seinem über 10,4 cm weiten, dreiviertelrunden Formauge sollte 40,3 cm

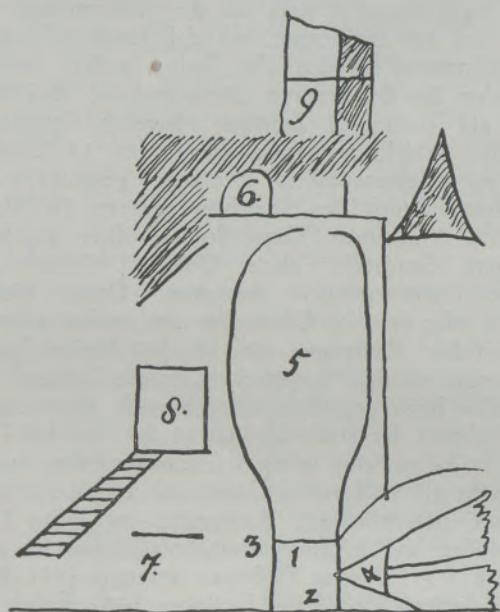


Abb. 10

Floßofen zu St. Margarethen im Rosental um 1620 nach zeitgenössischer Zeichnung (Landesarchiv Klagenfurt, Herrschaft Dietrichstein, Fasz. CCXII, 34/52):

- 1) Das Fundament; 2) Eisenloch (Floßenabstich); 3) Sinterloch (Schlackenabstich); 4) Eßeisen; 5) die Weite des Ofens (Kohlensack); 6) die Schür (Gicht); 7) der Arbeiter Schlafkammer; 8) Zeugkammerl; 9) Feuers Ausgang (Schornstein)

über den Boden zu stehen kommen. Die Form sollte etwa 10 Grad nach innen geneigt sein, so daß der obere Rand des Eßeisens 2,6 cm weit in das Ofeninnere vorragte, während der untere Rand mit dem Eßeisenstein abschloß. In die Form mündeten die je 98,8 cm langen und 5,2 cm weiten Düsen zweier Spitzbälge, die abwechselnd bließen. Die wichtigsten Balgmaße waren: 29,9 cm Breite am Kopf, 4,225 m Breite des Rückens und 4,407 m Länge; der Hub betrug 54,6 cm. Diese Bälge waren also wesentlich größer als die oben vom Kaiserstückofen aus dem Jahre 1775 geschilderten; nur im Hub stimmten sie überein.

Das im Gestell des Hochofens weit unten angebrachte „Eisenloch“ zum Abstich des Floßeisens sollte 20,8 cm hoch und 11,7 cm breit sein, das ziemlich weit oben am Gestell angebrachte „Sinterloch“ zur Wegschaffung der Schlacke 10,4 cm breit. Zu Beginn einer Ofenreise wurden zur Austrocknung des neu zugestellten Ofens zunächst 8 Körbe Kohle gegeben, darauf 3 Schaufeln Erz, dann der 9. Korb, darauf

wieder 3 Schaufeln Erz u.s.f. bis zum 12. Korb Kohle, darauf anschließend jeweils eine Schaufel Erz und 1 Korb Kohle.

Für den Neubau eines Blähhauses mit Floßofen benötigte man neben den eingangs genannten Steinen auch die hölzerne Überzimmerung und Schindelbedachung sowie das hölzerne Gerinne für die Wasserzuleitung. Zwei Steinmetzen zum Behauen und Zureichten der Ofensteine, sechs Maurer und sechs Zureichter zur Auführung des Floßofens sowie acht Zimmerleute zur Durchführung der Holzarbeiten waren mit dem Bau einer solchen Floßhütte ein Vierteljahr beschäftigt. Mit der Herstellung eines neuen Wasserrads zum Antrieb der Bälge hatten ein Zimmermeister und drei Gesellen sowie der Bläher und sein Bruder 18 Tage lang zu tun. Ein Wellbaum und 27 lärchene Laden (Bretter) wurden dazu gebraucht, ebenso 1 Meiler Eisen für die Beschläge, Klammern u.dgl. Darüber hinaus wurden zum Floßofenbau noch 3 Meiler Eisen verbraucht.

Ein neues Paar Blasbälge von den oben erwähnten Maßen erforderte 17 Balghäute, 8 Balgladen (Bretter),

2 Köpfe von Holz, 8 Rahmen und 4 Krimpen, 2 Schaffelle zum Windfang, Kittmehl, Kuhhaar (zur Abdichtung), Leim und Schmer (zum Schmieren des Leders), schließlich eiserne Balgschienen und -rahmen, Ringe über die Köpfe und Schließen, 2 eiserne Düsen, 4 Eisenbänder zur Regulierung des Auf- und Zugehens der Bälge, 4 Bleche zum Beschlagen der Holzteile, damit das durch die Düsen schlagende Feuer den Bälgen nicht schaden könne, schließlich vielerlei Nägel, so Schiennägel, 820 Balgnägel, deren 8 auf 1 Pfund gingen, 100 Schlossernägel, 50 Bodennägel und 100 Scharnägel sowie zum Windfang 100 Schuhnägel. Das Eßeisen wurde mehrmals wiederverwendet; nach Beendigung einer oder zweier Ofenreisen wurde es ausgebrochen und dann bei der

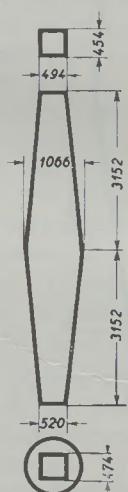


Abb. 10A

Floßofen zu St. Margarethen im Rosental um 1620 (Schnitt des Ofenschachtes nach den angegebenen Maßen)

- Windform: 1
- Gebälge: 2 Spitzbälge

neuen Zustellung wieder eingesetzt. In unserem Falle hatte es neu 36 Pfund gewogen, während es beim Ausbrechen nur noch 31½ Pfund zeigte, da es durch Abbrand an Gewicht verloren hatte.

Diese Angaben über die Errichtung eines Blähhauses mit Floßofen aus dem frühen 17. Jahrhundert sind hier deswegen so eingehend wiedergegeben, weil aus so früher Zeit keine derart eingehende Beschreibung vom Bau eines Hochofens bekannt ist und diese deshalb allgemeinem Interesse begegnen dürfte. Wir entnehmen der Beschreibung vor allem, welche bedeutende Umstände und Kosten für die häufig

nötige Zurichtung des Floßofens erwachsen, weil die zur Ausmauerung des Ofenschachts verwendeten Steine bald ausgeglüht und erneuerungsbedürftig waren. Im allgemeinen hielten sie nicht mehr als 2 Ofenreisen aus, bedurften also alljährlicher Erneuerung, mußten aber nach jeder Kampagne wenigstens neu behauen oder abgerichtet werden. Eine Schmiederechnung über das Spitzen und Härten der zum Abrichten der roten Steine benötigten eisernen Gerätschaften für den 1689 errichteten Hochofen zu St. Gertraud bei Wolfsberg läßt erkennen, daß im Jahre 1696 solches zweimal notwendig war (68). Das zweitemal war eigens zum Zustellen des Floßofens ein krainischer Floßenmeister da. Die Hinweise auf Krain sowohl in der oben wiedergegebenen Beschreibung von etwa 1620 wie in dieser Rechnung von 1696 zeigen, daß dort das Floßofenwesen und die Eisenmanipulation besonders hoch entwickelt waren. Der Laibacher Naturforscher Hacquet nennt 1784 auch den damals hochmodernen Treibacher Floßofen einen Schmelzofen nach krainischer Art (69). Gelegentlich läßt sich auch feststellen, daß ein gewisser Teil des Personals der kärntnerischen Eisenwerke aus dem Krainischen stammte.

Zur Ausmauerung des Schachtes der Hochöfen in Kramsbrücke und Eisentratten wurden laut einem Übergabsverzeichnis vom 16. 2. 1651 (70) neben Steinen aus einem Bruch im nahen Radlgraben Steine verwendet, die von jenseits der Tauern bezogen wurden, ebenso rote Sandsteine aus dem entfernten Gailtal. Diese Angaben beweisen, welche Mühe man schon in der Frühzeit des Kärntner Hochofenwesens auf eine dauerhafte Ausführung der Innenwände des Hochofens anwandte. Je nach Güte und Herkunft schwankte der Wert dieser Steine sehr. 1651 wurde der beste Ofenstein aus dem Gebiet jenseits der Tauern mit 4 Gulden 22½ Kreuzer, der rote Sandstein von der Gail mit 2½ Gulden und der Stein aus dem Radlgraben mit 1½ Gulden pro Stück in Kramsbrücke bewertet.

Über die Erzeugung der Hochöfen in Kramsbrücke und Eisentratten besitzen wir aus der Mitte des 17. Jahrhunderts genauere Angaben (71). Ersterer produzierte im Jahre 1647 aus 2506 Fuder (463.109 kg) Erz mit 5848 Sack Kohle 187.118 kg Floßen, was 37,5 % Ausbringen bedeutet, letzterer aus 3197 Fuder (590.806 kg) Erz mit 7535 Sack Kohle 255.741 kg Floßen bei 35 % Ausbringen. Dabei wurde der Ermittlung des Erzgewichts ein Wert von 330 Pfund (185 kg) pro Fuder zugrundegelegt, nachdem genaue Abwaagen, die im Herbst 1701 an 5 Abbaustellen der Krams vorgenommen wurden, Fudergewichte von 320 bis 332 Pfund ergaben. Der von einem Auswärtigen 1648 in einer Beschreibung des Bergbaues der Krams angewendete Schätzwert von etwa 6 Zentner für das Bergfuder mag für Hüttenberg brauchbar sein, aber kaum für die Krams; denn sonst würden sich für das Ausbringen aus den Erzen unwahrscheinlich geringe Ziffern ergeben.

Im Hammerwerk zu Eisentratten wurden 1647 aus 57.375 kg Floßen 45.317 kg Ware erzeugt, woraus sich ein Kalo von 21 % errechnet. Im Jahre 1652 dauerte in Kramsbrücke eine Ofenreise vom 16. 9.

bis 25. 11. Dabei wurden in den ersten 9 Wochen 315 Floßen mit 62.429 kg aus 883 Fuder (163.078 kg) Erz mit 2086 Sack Kohle erschmolzen, woraus sich ein Ausbringen von 40 % und ein durchschnittliches Floßengewicht von 354 Pfund (198,24 kg) sowie eine Tageserzeugung von 5 Floßen ergibt, während in Eisentratten die Kampagne 14 Wochen, vom 19. 8. bis 25. 11. 1652, dauerte und dabei täglich 7 Floßen von durchschnittlich je knapp 4 Zentnern (224 kg) Gewicht hergestellt wurden. Neben den Floßen wurden, wie Berichte des Jahres 1653 für den Eisentrattener Floßofen zeigen, durch einen Gießmeister in dem Ofen Herd- und Ofenplatten, Ofenfüße, Häfen und Mörser gegossen. Die Erze wurden, bevor sie in den Floßofen kamen, geröstet und gewässert, wie aus einer Denkschrift vom 24. 4. 1651 hervorgeht. Durch das Rösten wurden in den Erzen vorhandene Sulfide in wasserlösliche Sulfate verwandelt, die beim Wässern dann ausgelaugt werden konnten. Auch der Verwandlung schwer reduzierbarer Spate in Brauneisensteine diente das Verfahren.

Aus verschiedenen im Jahre 1652 mit den Kramsbrücker und Eisentrattener Floßen durchgeführten Verarbeitungsproben ersehen wir, daß man in den dortigen Hochöfen zwei Typen von Floßen erzeugte, solche von weicherem Eisen und sogenannte „Stahlfloßen“. Letztere erzielte man zweifellos dadurch, daß man der Form mehr Neigung gab und schärfer blies. G. Jars berichtet in diesem Sinne in seinen von 1757 bis 1769 vollführten „Metallurgischen Reisen“, wie 1758 in einem steirischen Floßofen auf weiches bzw. hartes Eisen geblasen wurde (72).

Aus den „Stahlfloßen“ wurde im Stahlhammer zu Eisentratten unter der Leitung eines Stahlmeisters 1652 „Brescianer Stahl gezogen“. Dieser Ausdruck in der frühen Quelle zeigt deutlich, daß die Kärntner Stahlarbeit auf der Brescianer Stahlschmiede aufbaute, wie das auch die Literatur bisher angenommen hat (73). Darauf deutet weiter der Umstand, daß gerade in dem von Kärnten nach Italien führenden Kanaltal im frühen 16. Jahrhundert dem Tarviser Gewerken Kaspar Seenus und den Brüdern Andre und Christoph Kreuß durch Erzherzog Ferdinand am 20. 5. 1522 die Erfindung patentiert wurde, aus dem Graglach Hüttenbergs, also einem Floßeisen, einen guten Stahl zu erzeugen, der dem Brescianer an Art und Wert gleich war (74). Die Proben mit den Stahlfloßen in Eisentratten ergaben, daß man den Meiler Stahl bei 25,4½ % Kalo aus 1340 Pfund Floßen mit 26 Sack Kohle erzeugen konnte.

Die Produktion von Wallasch- oder Drahteisen wurde sowohl aus „Stahlfloßen“ wie aus normalen weicheren Floßen in Eisentratten 1652 probiert. Man benutzte dabei langwierigere und einfachere Methoden. Die Stahlfloßen wurden am 16. 9. 1652 zunächst im mittleren Feuer einmal ingerannt, das erzeugte Eisen hierauf wie bei der Brescianer Arbeit gebraten, hernach in Heizfeuer wiederum ingerannt und daraus Deuchel gemacht, aus diesen sodann „mit weicher Hitze“ Kölbl geschmiedet und diese wiederum zu Drahteisen (Zainen) ausgezogen. Diese umständliche Manipulation erforderte pro Meiler 34 Sack Kohle und ergab eine gute Ware, freilich bei dem allzu

hohen Kalo von 40,3 %. Dasselbe Verfahren bei gewöhnlichen Floßen als Ausgangsmaterial verlangte gar 48,6 % Kalo bei 40 Sack Kohlenverbrauch. Eine andere Probe zur Herstellung von Wallascheisen aus gewöhnlichen Floßen mit dreifachem Einrennen erforderte nur 25,7 % Kalo, mit zweifachem bei Unterlassung des Bratens 18,5 % mit 27 bzw. 28 Sack Kohlenverbrauch pro Meiler. Näher geschildert ist die Wallascheisenherstellung mit nur zweifachem Einrennen durch einen auswärtigen Wallascheisenmeister am 2. 11. 1652, der aus einer Floße zu 371 Pfund bei 21,5 % Kalo 291 Pfund Wallascheisen erzeugte und dabei zum Einrennen 2 Sack und zum Deuchelmachen und Ausschmieden im Heizfeuer 5½ Sack Kohle brauchte; doch war man sich über die gute Verwendbarkeit dieses Wallascheisens für die Drahterzeugung noch nicht im klaren.

Zur Herstellung von Brescianeisen (Schien- und Flacheisen) wurden die Floßen zweimal eingerannt und in einer Probe bei 16 % Kalo 29 Sack Kohle, in einer anderen bei 21 % Kalo 23 Sack Kohle pro Meiler verbraucht. Bei der Herstellung kleiner Brescianeisensorten wie kleiner, viereckiger und achteckiger Eisen (quadrettini e bastoni a otto faci) ergab sich bei der nicht sehr guten Qualität des Ausgangsmaterials ein starker Verschleiß. Der auffällig hohe Kalo, der mehrfach vorkommt, hing damit zusammen, daß das Eisenerz von der Silberstube bei Kramsbrücke und die daraus erzeugten Floßen nicht hochwertig waren. Immerhin waren sie weit besser als die Erzeugnisse aus den Karawanken der Floßhütten zu St. Margarethen und Windisch-Bleiberg, die oben erwähnt wurden; sie warfen auch keinen schlechten Gewinn ab, denn der Eisengehalt der Erze war hinreichend. Aber im allgemeinen bestätigen obige Proben das Urteil Peter Tunners, das die von den sogenannten Kärntner Waldeisengewerken verarbeiteten Erze, die nicht von der Haupteisenerzwurzen bei Hüttenberg stammten, infolge verschiedener Beimengungen einen geringeren Wert besaßen (75). Das galt auch für die Erzvorkommen des Lavanttales, wo der 1639 errichtete Waldensteiner Floßofen beispielsweise im Jahre 1654 aus Erzen von der Wölch bei Wolfsberg 116 Floßen im Durchschnittsgewicht von 330 Pfund produzierte (76) und sich außerdem Floßöfen in St. Leonhard (errichtet 1678) und St. Gertraud (errichtet 1688) befanden. Alle diese Produktionen lohnten sich noch bis ins späte 19. Jahrhundert.

Eine Erzeugung, die aber schon im 17. und 18. Jahrhundert passiv war, gab es im Gebiet von Stockenboi südlich der Drau in Oberkärnten, wo der Metallgehalt der Erze beim Spateisenstein nur 13 bis 14 %, beim Brauneisenstein 16 bis 20 % ausmachte. Im 1694 errichteten Floßofen zu Stockenboi wurden von 1694 bis 1705 4121 Floßen im Gesamtgewicht von 10.399 Zentnern bei einem Gewichtsdurchschnitt von 2,28 Zentnern erzeugt, von 1706 bis 1710 2738 Floßen mit 8756 Zentnern bei 3,2 Zentnern Durchschnittsgewicht, von 1710 bis 1716, wo dieser Bergbau am besten prosperierte, 4390 Floßen mit 17.562 Zentnern und einem Durchschnittsgewicht von 4 Zentnern, während von 1716 bis 1722 4108 Floßen mit 13.198 Zentnern und 3,21 Zentnern Durchschnitts-

gewicht produziert wurden. Aus einem Kübel Erz, der nach Wießner im Paternioner Gebiet 1½ Zentner enthielt (77), wurden zwischen 13 und 27 Pfund Floßeisen hergestellt, was ein Ausbringen von 8½ bis 18 % bedeutete. In den Jahren 1722 bis 1726 wurden in Stockenboi täglich 5, wöchentlich 34 bis 40 Stück Floßen im Einzelgewicht von 307 bis 322 Pfund erzeugt und der Floßofen war jährlich 22 bis 26 Wochen in Betrieb. Der geringe Gehalt der Erze verursachte in den Jahren 1694 bis 1711 bei diesem Berg- und Hüttenbetrieb einen Verlust von 36.438 Gulden (78), was heute etwa 7½ Millionen österreichischen Schillingen entspricht.

Fürst Hannibal Alfons von Porcia, dem das Stockenboier Eisenwerk gehörte, errichtete im Jahre 1713 auch Floßöfen zu Dellach im Gailtal und Jadersdorf im Gitschtal, die vornehmlich dem Munitionsguß für die Türkenkriege Prinz Eugens zu dienen hatten. Durch Vertrag vom 30. 10. 1716 verpflichtete sich der Fürst, je 4000 10pfündige und 30pfündige sowie 3000 60pfündige Eisenbomben, 10.000 „Handgranaten“, ferner 5000 24pfündige, 4000 12pfündige, 2000 6pfündige und 5000 3pfündige eiserne Kanonenkugeln nach den vom kaiserlichen obersten Land- und Hauszeugamt vorgelegten Mustern, Rissen und Formen zu liefern und dieses ganze Material von den beiden Herstellungsorten nach Oberdrauburg, Steinfeld, Spittal oder Villach zu schaffen, um es dann auf der Drau abwärts in Richtung Ungarn zu verfloßen. Die gesamte Munition kostete 29.965 Gulden. Eine weitere Lieferung vereinbarte ein Vertrag vom 8. 1. 1718, der eine noch stärkere Differenzierung der Kanonenkugeln in Stücke von 12, 10, 8, 7, 6, 5 und 3 Pfund sowie auch die Herstellung von 1000 12pfündigen Haubitzengranaten verlangte. Dieses Quantum kostete 11.919 Gulden. Eine weitere Lieferung geschah 1722. Auch die Floßöfen in der Krams- und zu Treibach erzeugten Munition für die Türkenkriege der Zeit Prinz Eugens (79).

Gabriel Jars, der 1758 Kärnten bereiste, gibt eine allgemeine Schilderung von dem damaligen Kärntner Eisenwesen, wie es vor den Reformen der Kaiserin Maria Theresia aussah (80). Er weist darauf hin, daß Floßöfen wie Stucköfen „hohe Öfen“ von 18—20' (5,85—6,50 m) Höhe waren. Ja, es hat den Anschein, wie wenn der Floßofen auch auf die Entwicklung der Stuckofenformen eingewirkt hätte. Denn zwischen den hochofenähnlichen Stuckofengebäuden, wie sie aus dem 18. Jahrhundert auch aus Steiermark bekannt sind (81) und dem, was Agricola im 16. Jahrhundert als Stuckofen wiedergab, hat sich eine erhebliche Entwicklung vollzogen.

Im einzelnen befaßt sich Jars nur mit den Floßöfen in Kärnten näher und zeigt, daß diese ein hohes, schmales Schachtprofil auszeichnete, wie es sich ja auch in allen Schnitten älterer Kärntner Hochöfen vorfindet, die meist nach dem Stand des Jahres 1808 in dieser Abhandlung mehrfach wiedergegeben sind (Abb. 8, 9A, 10A, 13, 14, 17, 18, 19A, 24A, 27A, 30, 36). Sein Schema eines Kärntner Floßofens (Abb. 11) vermittelt insofern noch eine bessere Anschauung von einem solchen als die eben angeführten Schnitte, weil es auch das Arbeits- und Formgewölbe wieder-

gibt. Aus Jars' Schnitten geht z. T. hervor, daß bei den Kärntner Floßöfen Gestell und Gicht meist vier-eckig waren, während der dazwischenliegende Ofen-raum, Rast und ein Teil des Schachtes eine runde Wölbung zeigten, ein Zustand, wie er für viele alte Kärntner Hochöfen bezeugt ist (vgl. auch Abb. 10A, 13).

Nach dem beigelegten Maßstab hatte das Gestell 60×45 cm, die Rast 1,10 m Durchmesser, die Gicht 53 cm im Quadrat. Diese Maße stimmen ziemlich mit den von Swedenborg 1734 mitgeteilten überein (vgl. oben S. 11). Die Form lag 35,2 cm über dem Boden-

nicht im Ofen und stach keine Schlacke vor dem Abstechen ab, wenn sie nicht gerade bis vor die Form stieg. Alle 4 Stunden machte man einen Abstich von 5 bis 6 Zentnern Roheisen. Im Anschluß daran beschreiben Dangenoust und Wendel die in-zwischen eingeführte Erzeugung von Blatteln statt Floßen aus den Hochöfen, wie sie unten (S. 20) nach einer Schilderung B. F. Hermanns wiedergegeben wird. Alles Roheisen in Kärnten war weiß und man hielt dieses sowohl zum Eisen- wie zum Stahlmachen für besser als das graue.

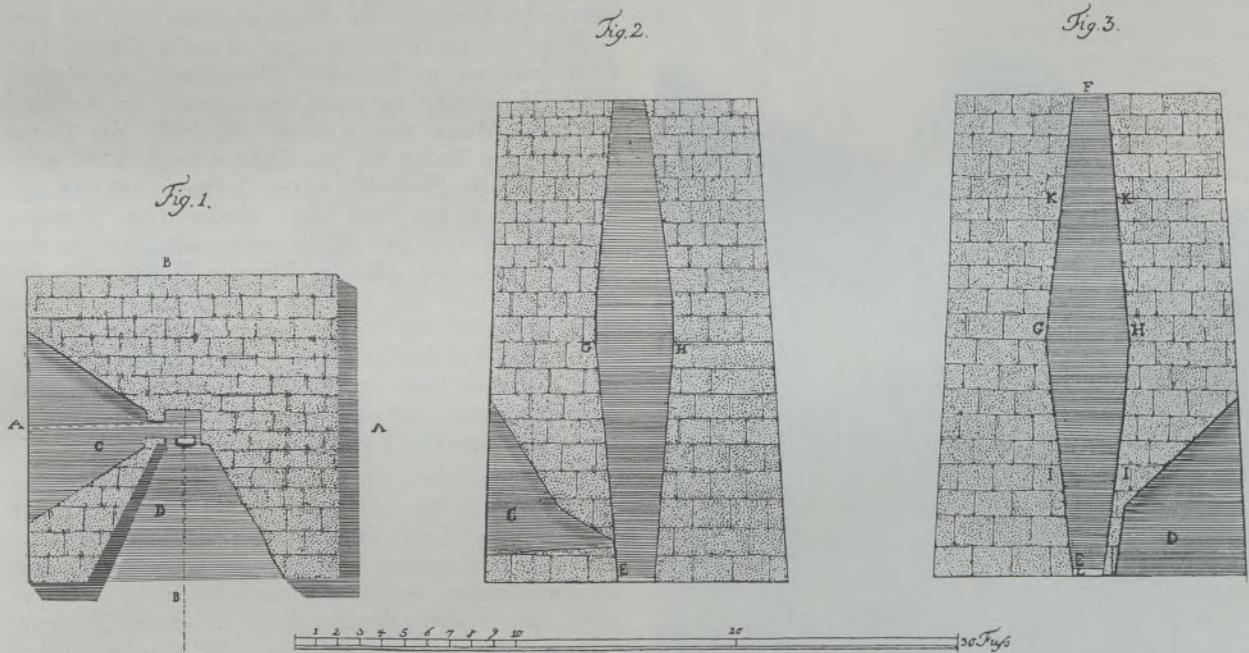


Abb. 11

Kärntner Floßofen nach G. Jars, Metallurgische Reisen (1758)

Fig. 1. Grundriß in Formhöhe:

- C) Formgewölbe.
- D) Arbeitsgewölbe.

Fig. 2. Schnitt auf der Linie A—A:

- C) Formgewölbe.
- E) Sumpf.
- G-H) Kohlensack.

Fig. 3. Schnitt auf der Linie B—B:

- D) Arbeitsgewölbe.
- E) Sumpf.
- F) Gicht.
- G-H) Kohlensack.
- I-I) Gestellhöhe.
- K-K) Gichttiefe.

stein, der nach der Abstichseite ein Gefälle zeigte. Die Zustellung des Ofens bestand angeblich aus einem feuerbeständigen Granit; wenn hier keine Verwechslung mit besonders guten Kärntner Sandsteinen vorliegt, müßte man an Steine aus dem Tauerngebiet denken, wie sie ja auch in Eisentratten und Kreamsbrücke verwendet wurden. Das Rohmauerwerk zeigte Maße von 4,20 m im Quadrat. Man stach das Eisen in Floßen („Gänsen“) von 5 bis 6 Zentnern Gewicht, 4' Länge, 1' Breite und 4" Dicke ab. Dangenoust und Wendel, welche 1769 Kärnten bereisten, machen dazu noch folgende Angaben (82): Eine Gicht oder Charge bestand aus 1 Maß Kohlen zu 94,8 cm Breite, 110,6 cm Länge und 79 cm Höhe (= 0,828 m³) und aus 1 Kübel Erz von 47 × 47 cm Bodenfläche und 31,6 cm Höhe (= 0,071 m³). Die Erze wurden in viereckigen Stadeln geröstet. Man schmolz sie ohne Zuschlag, arbeitete mit der Stange

Wie auf allen Gebieten des wirtschaftlichen und kulturellen Lebens brachte auch innerhalb des Eisenhüttenwesens in Kärnten, wie bereits angedeutet wurde, die von der genialen Kaiserin Maria Theresia bestimmte Epoche bedeutsame Fortschritte. Die Herrscherin ließ die Waldbestände des Landes als Grundlagen für die Kohlenbewidmung der Eisenwerke genau aufnehmen, sie wirkte nicht nur auf die Ersetzung der alten Stuckhütten und Deutschhämmer durch moderne Floßöfen hin, was bis 1784 restlos gelang, wie oben gezeigt wurde, sondern sie bemühte sich auch um die Einführung und Verbreitung der Erzeugung von Blatteln statt Floßen in den Kärntner Floßöfen, da deren Weiterverarbeitung kohlen-sparender war, sowie um die Verbesserung, Erhöhung und Erweiterung der Floßofenkonstruktion im Sinne der Produktivitätssteigerung.

Namentlich im Gebiete der Haupteisenwurzten Kärntens in Hüttenberg machten sich diese Neuerungen stark geltend. Denn während im 16. Jahrhundert in der Krems (Kremsbrücke 1541, Eisentratten 1566), im 17. Jahrhundert in den Karawanken (St. Margarethen 1611, Windisch-Bleiberg 1623), in Oberkärnten (Bleihaus bei Mauthen um 1625 (83), Arnoldstein 1636 (84), Stockenboi 1694), im Lavanttal (St. Stefan 1638, übersetzt 1639 nach Waldenstein, St. Leonhard 1678,



Abb. 12

Fuchsfloßofen zu Mosinz bei Hüttenberg
(Betriebszeit 1768 — 1792)

St. Gertraud 1688 (85), sowie im Gebiete des Gurker Bischofs (Hirt um 1610) (86) und im frühen 18. Jahrhundert in Dellach und Jadersdorf in Oberkärnten (1713) (87), sowie in St. Salvator bei Friesach im Anschluß an Bergwerke der sogenannten Waldeisengewerken schon eine ganze Anzahl von Floßöfen entstanden waren, gab es um die Hüttenberger Haupteisenwurzten Mitte des 18. Jahrhunderts erst vier, den der Stadt St. Veit in der Urtil bei Gutaring (errichtet nach 1567), den des Karl Veldner zu Treibach (1606), den der Gebrüder Platzer zu Heft (1623) und den des Francesco Mezzikon zu Gillitzstein bei Eberstein (1650) (88). Laut Rauh-eisenmagazinsverlagsordnung der Kaiserin Maria Theresia für St. Veit vom 24. 4. 1759 existierten damals im Hüttenberger Raum, wo 1529 27 Stuckhütten und 12 Deutschhämmer gezählt worden waren (89), noch 9 Stuckhütten und 5 mit Stucköfen

versehene Deutschhämmer. An Stelle von 3 Stucköfen hatten die Gebrüder Rauscher laut Konzession vom 10. 10. 1754 bereits den Pfanner-Floßofen in der Mosinz neu erbaut (90). Im Jahre 1764 errichtete darauf die Gewerkschaft Mayerhofen-Secherau unter Auflassung von 5 Stucköfen einen Floßofen zu Lölling, was ihr 1772 nachträglich genehmigt wurde (91).

Im Jahre 1768 erbauten die Gebrüder Rauscher an Stelle von 3 Stuckhütten den heute noch stehenden Floßofen Fuchshütte zu Mosinz (Abb. 12, 13) (92), der nur bis 1792 in Betrieb blieb und keine baulichen Veränderungen erfuhr, so daß er jetzt ein wertvolles Denkmal der theresianischen Zeit auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens darstellt. Gestell und Gicht besitzen quadratischen Querschnitt, der eigentliche Ofenschacht ist rund und erreicht im Kohlensack eine Weite von 1,17 m; die Höhe des Ofens beträgt vom Boden bis zur Gicht 4,74 m. 1775 wurden in diesem Hochofen 4103 Zentner (229.768 kg) Roheisen erzeugt und pro Meiler (10 Zentner) 18 Schaff (8,0442 m³) Kohle verbraucht. Als die den gleichen Besitzern gehörige Pfanner Floßhütte in der Mosinz in den Jahren 1790/91 von 15 auf 24 Fuß Höhe gebracht und die Erzeugung derselben dadurch auf 6,5 bis 7,8 Meiler (3640—4368 kg) in 24 Stunden gestiegen war, wurde der Fuchsfloßofen außer Betrieb gesetzt und hat sich deshalb als ein Zeugnis der alten Eisenzeit Kärntens gut erhalten.

Im selben Jahre 1768, wo die Gebrüder Rauscher die Fuchsfloßhütte erbauten, errichteten Josef von Pfeilheim, die Stadt St. Veit und der Gewerke Riegler unter Auflassung zweier Stuckhütten und zweier Deutschhämmer den Kompaniefloßofen bei Hüttenberg, der höchstwahrscheinlich auf einer St. Veiter Schützenscheibe jener Zeit im Vordergrund wiedergegeben ist (Abb. 6) und in den Bayrischhammer, ein Deutschhammerwerk, hineingebaut wurde, wie bereits oben gezeigt wurde. Die Dimensionen des Schornsteins entsprechen gut anderen älteren Floßöfen, etwa dem von St. Gertraud, von dem es noch ein Bild aus der Zeit vor seinem Umbau im Jahre 1848 gibt (Abb. 28). Die Abschrägung des Kranzes der Esse auf der Schützenscheibe findet sich gleichermaßen auf der Zeichnung, die der oben vorgeführten Rosentaler Floßofenbeschreibung von etwa 1620 beigegeben ist (Abb. 10). 1783 trat auch die Propstei Wieting unter Auflassung des Wietinger Deutschhammers der Gesellschaft bei, welche die Kompaniehütte errichtet hatte. Die zwei letzten in Kärnten betriebenen Stuckhütten, die Kaiser- und die Neuluckstuckhütte in Lölling, ließ Graf Christallnig anläßlich der Errichtung eines zweiten Floßofens in Lölling 1776 auf (93). Unter den Waldeisengewerken erbaute Leopold Poschinger auf Grund eines Privilegs vom 9. 11. 1762 (94) einen Floßofen an der Olsa bei Friesach.

Hand in Hand mit dieser Neuaufrihtung von Floßöfen ging auch die Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit durch Erhöhung und Erweiterung des Schachtes. Über 200 Jahre waren seit der Inbetriebsetzung des ersten Floßofens in Kärnten bis zur zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts vergangen, doch trifft man keine

wesentliche Betriebsverbesserung in diesem großen Zeitraume. 1625 betrug im Urtiler Floßofen die Produktion in 24 Stunden 30 bis 35 Zentner. 1740 wurden daselbst 2145 Floßen mit 11.339 Zentnern Gewicht in 307 Schmelztagen erzeugt oder 36 Zentner in 24 Stunden; der Kohlenverbrauch pro Zentner samt Einrieb machte 2,4 Schaff = 1,061 m³ aus, das Ausbringen 40 %. Die Gebrüder Rauscher in Mosinz erzeugten 1766 11.105 Zentner Floßen in 50 Wochen, d. h. in 24 Stunden 32 Zentner mit dem gleichen Kohlenaufwande von 2,4 Schaff wie in der Urtil; ähnliche Resultate zeigte der Hefter Floßofen 1764 (95). Zur Verbesserung der Produktionsverhältnisse wurde aber der Hefter Ofen 1768 auf 5,79 m erhöht, der Kohlensack auf 1,16 m erweitert, 1794 der Ofen auf 6,32 m und 1797 auf 7,58 m Höhe gebracht. Die Erzeugung erreichte dadurch 24.700 Zentner, was 70 bis 80 Zentner in 24 Stunden bedeutete.

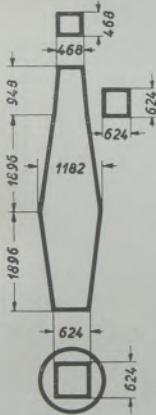


Abb. 13

Fuchsfloßofen zu Mosinz bei Hüttenberg

(Schnitt des Ofenschachtes nach Münichsdorfer)

Gebläse: 2 Spitzbälge

Windform: 1

1792 der Fuchsfloßofen daselbst ganz aufgelassen (97).

Auch die Art der Windzufuhr bei den Hochöfen erlebte wichtige Neuerungen. Die mangelhaften Spitzbalggebläse wurden allmählich abgeschafft. Baron Max Thaddäus von Egger ließ 1766 zwei prismatische Blasbälge für den Treibacher Floßofen herstellen. 1793 wurde beim Hochofen zu Urtil, dessen Profil Abb. 14 wiedergibt, das erste Kastengebläse in Kärnten eingerichtet und fand rasch Nachahmung, 1797 in Heft, 1802 in Treibach. Auch Wassertonnengebläse und Windregulatoren fanden Eingang. 1808 hatten von 19 im Lande in Betrieb stehenden Hochöfen nur mehr diejenigen zu Feistritz und Eberstein Spitzbälge. Statt der Erzpochwerke wurden Quetschen eingerichtet. Doch besaßen mit Ausnahme der drei Öfen zu Treibach, Hirt und Eisentratten noch alle kärntnerischen Hochöfen nur eine Form. In Treibach

waren hingegen schon 1766 zwei Formen in Anwendung gebracht worden, ebenso in Hirt 1773, und 1802, als der Hochofen zu Treibach auf 10,11 m erhöht wurde, dort sogar 3. Den Kohlensack erweiterte man in Treibach von 1,26 m auf 2,84 m, das Gestell am Boden von 63,2 cm auf 94,8 cm, wodurch sich die Jahresproduktion auf 30.000 bis 40.000 Zentner, die Erzeugung in 24 Stunden auf 160 bis 180 Zentner (8960 bis 10.080 kg) steigerte, während der Kohlenverbrauch auf 0,331—0,379 m³ pro Zentner zurückging. Dieser Ofen war lange Zeit der Musterofen in Kärnten; seine Resultate bewunderten fremde und einheimische Hüttenfachleute (98).

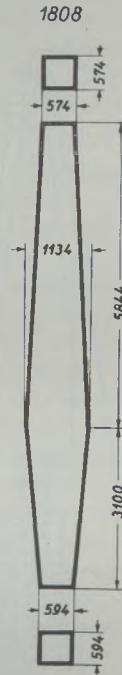


Abb. 14

Hochofen zu Urtil im Jahre 1808

(Schnitt des Ofenschachtes nach Münichsdorfer)

Gebläse: 2 Kästen

Windform: 1

Erzmenge in 24 Stunden: 10.463 kg

Produktion in 24 Stunden: 3.976 kg

Kohlenverbrauch: 112%

Ausbringen: 38%

(Abb. 15), der auch durch die große Höhe seines Schornsteins, welche zur Temperatursteigerung im Ofen beitrug, eine besondere Leistungsfähigkeit erreichte. Er sagt, daß derselbe eine Erfindung des Eigentümers Baron von Egger sei und daß in ganz Europa kein so großer Floßofen anzutreffen wäre, mit welchem so viel in einem Jahre geschmolzen werde. Samt Rauchfang erreichte er die respektable Höhe von 19 m. Die Zustellung bestand nach Hacquet aus einem guten Ofenstein (Saxum fornacum Linnei), der sich aus „rotem, feuerfestem Ton mit wenig Glimmer und Quarz, manchmal auch etwas Speckstein“ zusammensetzte, und war bis zur Gicht 7,27 m hoch; die Kohlensackweite betrug 1,58 m, beides Werte, die nicht als absonderlich groß bezeichnet werden können.

Was aber die Bedeutung des Ofens ausmachte, war das vierfache Gebläse. Auf der Eiseisenseite wie

auf der Windseite waren je zwei lederne Blasbälge angebracht, die ihren Wind in eine kupferne, 6 Grad zum Ofeninnern geneigte Form stießen; das Formauge war auf der einen Seite lediglich 2,6 cm höher angebracht als auf der anderen. Dieses vorbildliche Gebläse und der hohe Schornstein bewirkten eine Heraufsetzung der Jahreserzeugung dieses Floßofens

von 672—840 t auf 1120—1232 t. Die Erze wurden zunächst von Hand mittels eines Scheidefäustels auf Nußgröße gepocht und sodann in offenen Röststadeln mit Holz und Kohllösche geröstet. Von den so vorbereiteten Erzen wurden dann in 24 Stunden 96 Kübel zu 2 Zentnern gegichtet und auf jeden Kübel 1 Schaff von 0,663 m³ Holzkohlen gestürzt. Wäh-

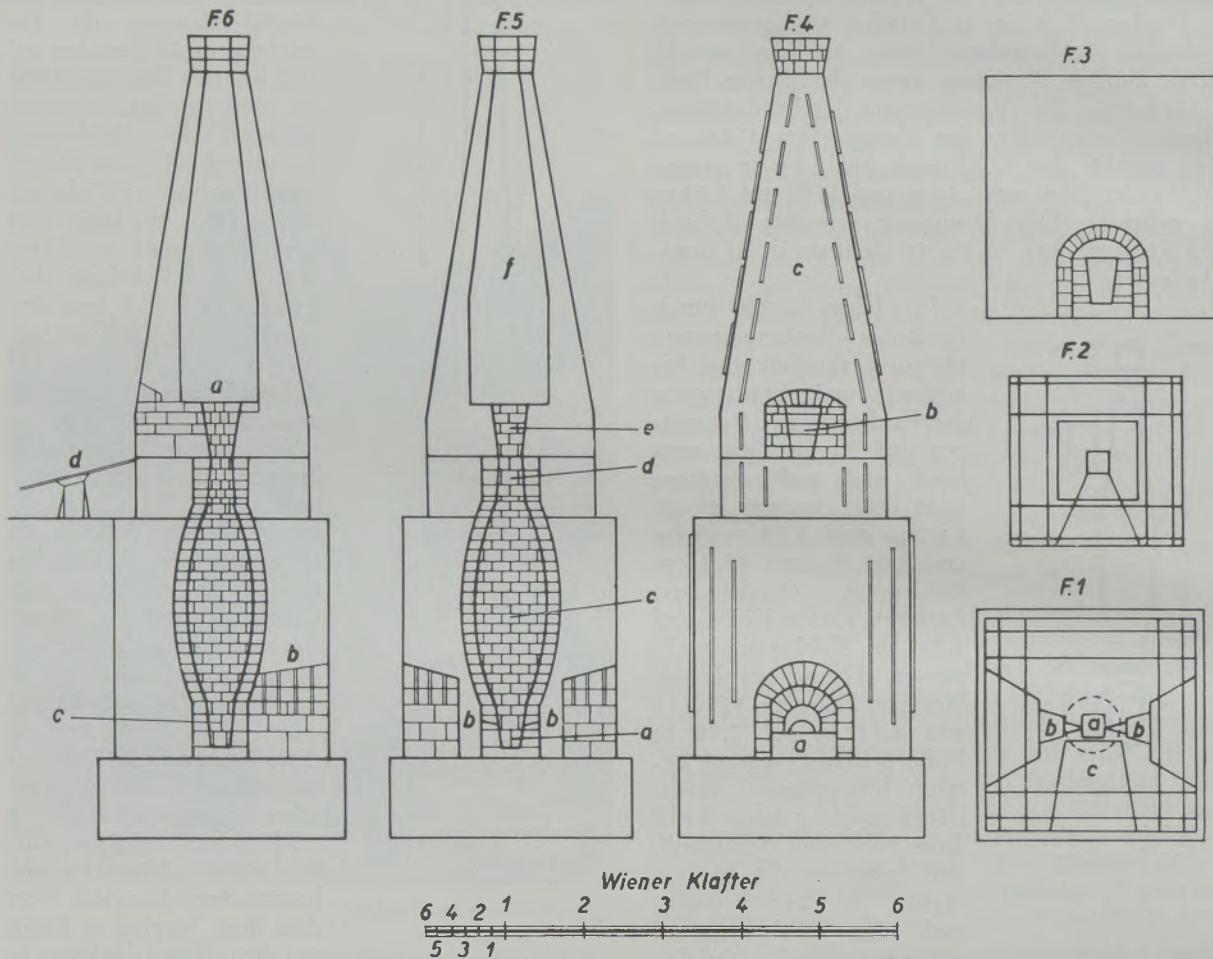


Abb. 15

Floßofen zu Treibach im Jahre 1784

(nach Hacquet, Mineralogisch-botanische Lustreise von dem Berg Terlgou in Krain zu dem Berg Glokner in Tyrol im Jahre 1779 und 81):

Gebläse: 4 prismatische Bälge Erzmenge in 24 Stunden: 10.752 kg Ausbringen 46%
 Windformen: 2 Produktion in 24 Stunden: 4984 kg

Fig. 1. Gestellgrundriß:

- a) Schmelzherd oder Bodenstein;
- b) zwei kupferne Formen oder Eßeisen, 6 Grad nach innen geneigt, in welche der Wind von 4 ledernen Blasbälgen gestoßen wird;
- c) Ablass oder Abstich

Fig. 2. Gichtgrundriß:

Fig. 3. Profil des Ablasses oder Abstiches, vor dem sich das Floßen- oder Blattelbett befindet.

Fig. 4. Profil des Hochofens von der Windseite:

- a) Formauge;
- b) Gicht;
- c) Schornstein.

Fig. 5. Schnitt des Ofens zwischen den zwei Windseiten:

- a) Rechteckiger Sumpf oder Schmelzherd;
- b) die beiden Formen mit dem vierfachen Gebläse (eine Form 1" höher als die andere);
- c) Kohlensack, zylindrisch gewölbt;
- d) rechteckiger Hals;
- e) rechteckige Gicht;
- f) Rauchfang, im unteren Teil rund, im oberen kegelförmig.

Fig. 6. Schnitt des Ofens zwischen Gicht- und Abstichseite:

- a) Gicht;
- b) Abstich;
- c) Ansatzstelle der Form (des Gebläses);
- d) Brücke zur Gicht, über welche Kohle und Erz geführt werden.

rend 24 Stunden wurde 12 bis 16mal abgestochen und dabei wurden entweder Floßen von 4 bis 5½ Zentnern Gewicht oder statt einer Floße jeweils 20 bis 30 Blattl von 2 Linien (4,4 mm) bis 1½" (3,9 cm) Dicke und 5 bis 50 Pfund Gewicht erzeugt. Die Treibacher Tagesproduktion lag nach einem Ausweis von 1799 (100) bei 8,9 Meiler (4984 kg) Roheisen, was ein Ausbringen von 46% bei knapp 11 Schaff (5,38 m³) Kohlenverbrauch pro Meiler (560 kg) Roheisen bedeutete.

In ihrer Berg-, Deutschhammer- und Radwerksordnung vom 24. 4. 1759 hat Kaiserin Maria Theresia ausdrücklich die ausgedehnte Erzeugung von



Abb. 16

Floße und Blattel aus Kärntner Hochöfen
(im Besitz von Dipl.-Ing. Zeilinger in Himmelberg)

Blatteln statt Floßen verlangt, weil bei diesen verhältnismäßig dünnen Eisenscheiben der höhere Kohlenverbrauch, der durch das Einrennen der dicken Floßen in den Hämmer entstand, vermieden werden konnte (101). Als die geeignetste Dicke der Blattel bezeichnet Hacquet ½" (1,3 cm) (102). Die Floßen hingegen hatten demgegenüber nach Jars 1758 bei einem Gewicht von 5 bis 6 Zentnern 4" (10,4 cm) Dicke, 4' (1,26 m) Länge und 1' (31,4 cm) Breite (103). Im 19. Jahrhundert wurden die Anforderungen an die Dünne der Blattel noch gesteigert. P. Tunner wünscht 1858 für solche eine gleichmäßige Stärke von nur 1 bis 2 Linien (2,2 bis 4,4 mm) bei ½ bis 3' (15 bis 94 cm) Scheibendurchmesser, während er eine Floße als gegen 5' (1,50 m) lang, 9" (23,4 cm)

breit und nur 1 bis 3" (2,6 bis 7,8 cm) dick beschreibt. Eine beim Sensenhammerwerk Zeilinger in Himmelberg ausgegrabene Floße jener Zeit, die hier in Abb. 16 gebracht wird, zeigt gar nur die halbe Länge, nämlich 75 cm, dazu eine Breite von 29 cm und eine Dicke von 4—6 cm bei einem Gewicht von 85 kg. Ein von ebenda stammendes Blattel, von dem sich eine Hälfte erhalten hat (Abb. 16), besitzt einen Scheibendurchmesser von 40 cm und eine Dicke von 7 mm. Das Gewicht der vorhandenen Hälfte dieses Blattels beträgt jetzt 6 kg, so daß die ganze Scheibe ehemals 12 kg gewogen hat.

Das Blattelmachen schildert Hermann 1780 folgendermaßen: „Sobald man merkt, daß zum Abstechen Zeit ist, so wird vor dem Auge ein rundes, etwa ein und einen halben Schuh (47 cm) tiefes, einem umgekehrten Kegel ähnliches Floßenbett aus Ton und Kohlenlösche gemacht und fest zusammengestampft. In diese Grube nun läßt man das glühende Metall laufen, welches so dünn wie Wasser fließt. Ist die Grube voll, so stopft man das Auge zu, zieht die während dieser Zeit auf der Oberfläche gesammelten Schlacken ab und gießt kaltes Wasser aufs Metall, welches zwar in dem ersten Augenblick ein fürchterliches Geprassel und einen dicken Dampf verursacht, aber niemals für die Arbeiter gefährlich ist. Da sich nun diejenigen Metallteile, die vom Wasser berührt werden, augenblicklich zusammenziehen, aneinanderhängen und also eine zusammenhängende Platte verursachen, so hebt man solche mit eigenen Zangen ab. Dies wird solange fortgesetzt, als sich noch Metall im Floßenbette befindet. Man macht sie von zwei Linien bis ein und einen halben Zoll dick.“

Baron Egger, der 1784 von Kaiser Josef II. ob seiner Verdienste um die Eisenindustrie in den Grafenstand erhoben wurde, hat sich um die Einführung der Blattelarbeit in Kärnten sehr angenommen und darin gute Erfahrungen gesammelt. Daher wurde er auch von Kaiserin Maria Theresia, die im Jahre 1759 die bambergischen Besitzungen in Kärnten erworben hatte, ins Lavanttal gerufen, um in den dortigen nun ärarischen Hochofenwerken verschiedene produktive Neuerungen einzuführen. Herstellung von Blatteln wurde beim Hochofen St. Gertraud eingerichtet und dabei eine gute Eisenqualität erzeugt. Wie die Blattel gebraten (gefrischt) werden müssen, das sollte der St. Leonharder Zerrenner noch bei einem Besuche in Treibach genauer kennen lernen, lautete ein Vorschlag Baron Eggers vom 1. 10. 1773. Der Freiherr empfahl in seinem Reisebericht die Einrichtung eines doppelten Gebläses im St. Gertrauder Hochofen nach Treibacher Vorbild, weil dadurch die Rauheisenerzeugung quantitativ und qualitativ verbessert werden könne. Am 15. 4. 1774 wurde darauf die Einführung eines solchen beim Floßofen in St. Gertraud angeordnet. Ein Ofenknecht und ein Zerrenner sollten nach Treibach zur Erlernung der dortigen Manipulationen geschickt werden. Der Umbau des Floßofens zu St. Gertraud kostete 803 Gulden 47½ Kreuzer; die neuen ledernen Bälge machten 474 Gulden 45 Kreuzer aus. Aber bei der Einrichtung des Gebläses unterliefen Fehler, wie man einem Bericht vom 3. 3. 1775

entnehmen kann. Am 19. 5. 1775 wurde über den sehr schlechten Gang des neuen Floßofens geklagt, am 14. 7. die Verbesserung der bei der Einrichtung begangenen Fehler angeordnet. Der St. Gertrauder Oberverweser Josef Leopold Bohr stand der Neuerung ablehnend gegenüber. Man konnte sich mit der Handhabung nicht aus. Schließlich beschloß man am 7. 6. 1776, den Floßofen zu St. Gertraud wieder nach der alten Methode einzurichten. Die aufgewandten Kosten waren umsonst gewesen. Erst nach der Absetzung Bohrs (1785) wurde auf Anordnung des gelehrten Klagenfurter Oberbergamtsdirektors Franz Anton von Marcher der Betrieb in St. Gertraud grundlegend verbessert und durch Verringerung der Kohlengabe bei jeder Gicht auf die Hälfte, durch vorteilhaftere Mischung des aus Braun- und Spateisenstein bestehenden Möllers, durch stärkere Neigung der Form auf 9° , sowie durch mehrfache Erhöhung des Ofens und Einführung von Kastenbälgen (1804) der Kohlenverbrauch sowohl bei der Erzeugung von Floßen wie Blatteln ganz erheblich herabgesetzt, so daß 1806 eine Tageserzeugung von über 60 Zentner (336 kg) bei einem durchschnittlichen Kohlenaufwand von $12\frac{1}{6}$ Schaff (5,498 m³) pro Meiler Roheisen erzielt werden konnte (104).

Die beiden schon oft genannten Floßöfen zu Kremsbrücke und Eisentratten nahmen die Blattelerzeugung im Jahre 1773 auf. Im Herbst 1772 hatte der Eisentrattener Verweser den Treibacher Ofen besichtigt und dort feststellen können, wie rationell da gearbeitet wurde. Pro Meiler Rauheisen wurden damals nur 12 Schaff (5,36 m³) Kohle verbraucht, während es zuvor 20 (8,93 m³) gewesen waren. Die Tagesleistung des Treibacher Ofens betrug damals 60 Zentner (3360 kg). Infolge der höheren Hitze, die in dem Ofen erzeugt wurde, war zwar die Abnutzung der Zustellung eine größere; jedoch wurde dies durch die Kohlen- und Erzeinsparungen mehr als aufgehoben. Beim Anblasen des neu zuggerichteten Ofens wurde zunächst viermal Kohle aufgegichtet, um den Ofenschacht auszutrocknen, erst bei der 5. Gicht eine Schaufel Erz zugegeben. In den ersten Stunden wurden $1\frac{1}{4}$ Schaff (0,55 m³) Kohle bei jeder Satzung aufgegeben, später $\frac{5}{6}$ Schaff (0,37 m³). Nach vier Tagen wurde zehnmal innerhalb von 24 Stunden abgelassen, nach 6 Tagen sogar zwölfmal. Durch Erzeugung von Blatteln hatte es Baron Egger dahin gebracht, daß in seinen eigenen Hämmern aus $12\frac{1}{2}$ Zentnern Rauheisen 10 Zentner feinere Ware (Nr. 0 und 1) fabriziert wurden, gröbere Ware gar aus 12 Zentnern (105).

Durch Besichtigungen und direkte Einflußnahme fanden, wie obige Beispiele zeigen, die von Baron Egger geschaffenen rationellen Neuerungen auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens in fortschrittlichen Kärntner Betrieben Nachahmung. In Eisentratten und Kremsbrücke hatte man allen Anlaß, sich das Treibacher Beispiel zum Vorbild zu nehmen. Aus einem Ausweis von 1758 (105), als dort noch lediglich Floßen erzeugt wurden, ersehen wir zunächst, daß damals der Ofen zu Kremsbrücke 24 Wochen in Betrieb war und dabei 304.056 t Floßen aus $3848\frac{1}{2}$ Fuder (711,2 t) Erz mit 8053 Sack Kohle erzeugte.

Es lag hier also eine Jahresleistung vor, mit welcher die spätere Treibacher kaum zu einem Viertel erreicht wurde. Aber auch die Tagesleistung von 3,4 Meiler (1940 kg), die in Eisentratten fast identisch war, entsprach nur der reichlichen Hälfte der Treibacher, während das Erzausbringen mit 43 % in Kremsbrücke und $35\frac{1}{2}$ % in Eisentratten (unter Zugrundelegung der 1701 ermittelten Fudergewichte) demselben (mit 46 %) weniger nachstand. Im April

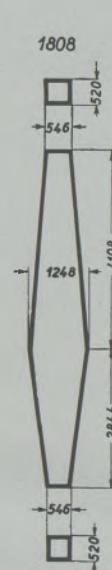


Abb. 17

Kompaniefloßofen bei
Hüttenberg im Jahre 1809

(Schnitt der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

Gebläse: 2 Schubhälge
Windform: 1
Erzmenge in 24 Stunden:
7117 kg
Produktion in 24 Stunden:
3416 kg
Kohlenverbrauch: 136 %
Ausbringen: 48 %

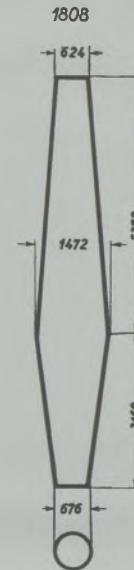


Abb. 18

Pfannerfloßofen zu
Mosinz im Jahre 1808

Gebläse: 2 Kästen
Windform: 1
Erzmenge in 24 Stunden:
9692 kg
Produktion in 24 Stunden:
5040 kg
Kohlenverbrauch: 98 %
Ausbringen: 52 %

1773 wurde in Kremsbrücke und Eisentratten ein Probeschmelzen auf Blattel veranstaltet. Auch da ergab sich wieder eine Tagesleistung von 3,4 Meiler bei 42 % Ausbringen und 14 Schaff (6,25 m³) Kohlenverbrauch pro Meiler in Kremsbrücke, während in Eisentratten gar nur 3,15 Meiler (1764 kg) Tagesleistung bei 38,6 % Ausbringen und $15\frac{1}{2}$ Schaff (6,92 m³) Kohlenverbrauch erzielt wurde. Auch die benötigte Kohlenmenge lag hier erheblich höher als in Treibach. Freilich hatte der Ofen in Kremsbrücke nur 5,69 m Höhe bis zur Gicht und der Kohlensack 88,4 cm Weite. Aber das hätte noch nicht eine so mindere Leistung bedingen brauchen. Das vierfache Gebläse und der hohe Schornstein begünstigten Treibach augenscheinlich.

Auch andere Kärntner Floßöfen erreichten die Leistung der Treibacher im 18. Jahrhundert nicht. In der schon mehrfach erwähnten Kompaniehütte

(6,94 m Höhe, 1,25 m Kohlensackweite, vergleiche Abb. 17) lag die Jahresleistung zwischen 8800 und 15.000 Zentnern, der Kohlenverbrauch pro Meiler aber bei nicht weniger als 18 bis 26 Schaff. Der Floßofen in der Mosinz wies eine Jahresproduktion von 6000 bis 12.000 Zentnern bei einem Kohlenverbrauch von $17\frac{1}{4}$ Schaff ($7,70 \text{ m}^3$) pro Meiler auf. 1790/91 wurde der Ofenschacht von 4,74 m auf 7,58 m Höhe gebracht; dadurch stieg die Tagesleistung auf $6\frac{1}{2}$ bis 8 Meiler, die Jahresproduktion auf 16.000 bis 21.000 Zentner; auch der Kohlenverbrauch verringerte sich (vgl. Abb. 18) (106).

Eingehend orientiert ist man über die Entwicklung des Floßofenbetriebs in Heft (107). Der im Jahre 1623 errichtete Hochofen behielt bis 1764 die übliche Höhe von 4,74 m und erzeugte bei bestem Gang in 24 Stunden 9 bis 10 Floßen zu 5 Zentnern, im Jahresdurchschnitt $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Meiler (1,96 bis 2,25 t) in 24 Stunden. Im Jahre 1764 wurde der Ofen auf 5,79 m erhöht, während der Kohlensack 1,14 m weit war. Die Form war 35,7 cm vom Boden entfernt und besaß nur geringe Neigung. Diese Erhöhung des Floßofens hatte eine Steigerung der Jahreserzeugung auf 15.000 bis 17.000 Zentner zur Folge; in 24 Stunden wurden durchschnittlich 5 Meiler (2,8 t) hergestellt. 1794 wurde der Hefter Floßofen auf 6,32 m und 1797 auf 7,74 m Höhe gebracht, während der Kohlensack 1,20 m Durchmesser erhielt. 1797 wurde an Stelle der ledernen Spitzbälge von dem berühmten Gebläsekonstrukteur Pfeffer ein hölzernes Kastengebläse von je 1,26 m Länge und Breite sowie 1,90 m Höhe erbaut und durch Holzwindleitungen mit dem Hochofen verbunden. Dadurch brachte man die Jahresleistung bis auf 24.000 Zentner (1344 t), die durchschnittliche Erzeugung in 24 Stunden auf 6 bis 8 Meiler (3,36 bis 4,48 t). Von 1789 bis 1793 wurden in Heft zwei Floßengattungen mit $3\frac{3}{4}$ und mit 5 Zentnern Gewicht hergestellt, ab 1793 nur mehr solche zu $3\frac{3}{4}$ Zentnern. 1806 wurde der Hefter Floßofen auf 9,42 m erhöht (Abb. 19A), die durchschnittliche Erzeugung binnen 24 Stunden auf 8 bis 9 Meiler (4,48 bis 5,4 t). 1821 erfolgte ein weiterer Ausbau: Der Ofen erhielt 10,11 m Höhe und 1,58 m Kohlensackweite und wurde mit einfach wirkenden gußeisernen Gebläsezylindern ausgestattet; die Erzeugung binnen 24 Stunden erreichte 11 bis 15 Meiler (6,16 bis 8,40 t). 1828 wurde der Kohlensack auf 1,90 m erweitert, die durchschnittliche Produktion stieg auf 15 bis 17 Meiler (8,40 bis 9,52 t).

In der Folge ließ sich Heft durch andere Werke überflügeln. Erst 1853 stellte man ein damals viel verwendetes oszillierendes, doppelt wirkendes Zylindergebläse auf und erbaute statt der Röststadel 3 Schachtröstöfen, denen 1855 weitere 12 folgten; die 24 Stunden-Erzeugung stieg auf 18,5 bis 18,8 Meiler (10,36 bis 10,53 t). 1857 wurde Heft durch Erbauung zweier Hochofen von 13,27 m Höhe und 2,84 m Kohlensackweite, Abb. 19 B, C), deren einer drei, der andere sogar vier Formen hatte, grundlegend modernisiert. Das Betriebsergebnis war für damalige Begriffe glänzend und erreichte 1861 bereits 127.284 Zentner (7128 t) bei einem Durchschnitt

von 35 Meilern (19,6 t) in 24 Stunden mit einem Kohlenaufwand von nur 5,1 Schaff ($2,49 \text{ m}^3$) pro Meiler Roheisen. Die beiden Hochofen waren meist nicht gleichzeitig im Betrieb, weil dazu die Wasserkraft nicht hinreichte. 1863 wurden bei einem Hefter Hochofen 6 Formen angebracht und mit einer Jahreserzeugung von 164.875 Wiener Zentnern (9233 t) ein 24-Stundendurchschnitt von 45 Meiler (25,2 t) erreicht. Die Schmelzkampagnen dauerten vier bis fünf Jahre. Infolge der hohen Erhitzung des

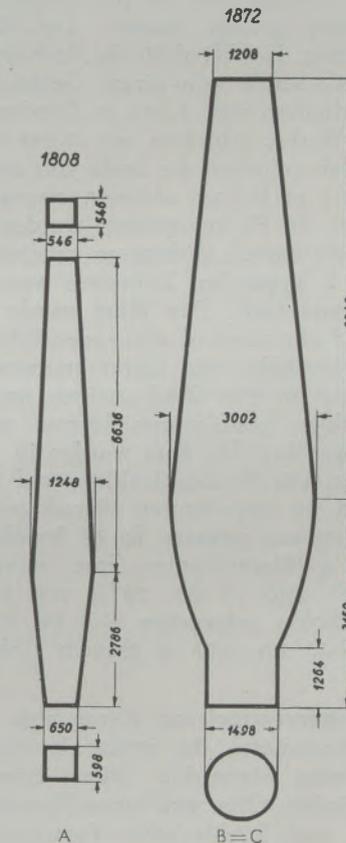


Abb. 19

A) Alter Hochofen zu Heft im Jahre 1808.

B+C) Neue Hochofen I+II zu Heft im Jahre 1872.

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

A

Gebläse: 2 Kästen

Windform: 1

Erzmenge in 24 Stunden: 11.088 kg

Produktion in 24 Stunden: 5.544 kg

Kohlenverbrauch: 86%

Ausbringen: 50%

B

Gebläse: 4 oszillierende, 4 fixe und 2 liegende Zylinder

Windformen: 5

Erzmenge in 24 Stunden:

25.200 kg

Produktion in 24 Stunden:

12.600 kg

Kohlenverbrauch: 70%

Ausbringen: 50%

C

Gebläse: 4 oszillierende, 4 fixe und 2 liegende Zylinder

Windformen: 5

Erzmenge in 24 Stunden:

28.988 kg

Produktion in 24 Stunden:

14.784 kg

Kohlenverbrauch: 67%

Ausbringen: 51%

Windes vermöge Ausnützung der Gichtgase, mußten die Kernschachtwände nach 1 bis 2 Ofenreisen erneuert werden. Sie waren mit rotem Ulrichsberger Buntsandstein oder feuerfesten Ziegeln, die man seit 1866 in Heft selbst erzeugte, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ m dick ausgemauert, während das Gestell mit Turracher Quarzkonglomerat und Quarzsandstein aus der Steinkohlenformation 80 bis 90 cm stark zugestellt war. Bei diesen moderneren Hochöfen waren Gestell, Schacht und Gicht nach steirischem Vorbild zylindrisch, während die älteren Öfen wenigstens bei der Gicht und dem Gestell, vielfach auch im Kohlensack, viereckigen Querschnitt gezeigt hatten. Der Kohlensack hatte 3 m Weite. Der Wind für die Hochöfen, 113 m^3 in der Minute, wurde von einem Gebläse mit drei stehenden Zylindern von 1,264 m Durchmesser und Hub und 4 Wacklerzylindern mit 0,948 m Durchmesser und Hub geliefert, die beide von einem 8,5 m hohen und 2,5 m breiten eisernen überschlächtigen Wasserrad von 36 PS angetrieben wurden. Zur Reserve diente ein mittels Gichtgasen geheiztes Dampfgebläse mit 2 liegenden Zylindern von 1,264 m Durchmesser und Hub. Der Wind wurde durch die Gichtgase in 2 abwechselnd wirkenden Erhitzern von $149,86 \text{ m}^2$ Heizfläche mit Gasverbrennungsvorrichtungen auf 350 bis 450 Grad erwärmt und durch je 5 wassergekühlte, geschlossene Formen aus Bronze dem Ofen zugeführt. Die Erze wurden in 12 älteren Schachtröstöfen mit Holzkohlenklein und in 2 ringförmigen und 16 neuerbauten viereckigen Schachtöfen mit Gichtgasen geröstet. In 24 Stunden wurden 600 bis 700 q (Meterzentner) Erze, wovon 80 bis 85 % geröstet und 15 bis 20 % roh waren, mit 200 m^3 Holzkohle aufgegeben und bei 53 % Ausbringen zu 300 bis 350 q grauem Roheisen geschmolzen.

Dessen Weiterverarbeitung diente eine 1864 neu eingeführte Bessemerie, die zweite in der österreichisch-ungarischen Monarchie. Zuerst benutzte man einen schwedischen Ofen und einen Konverter sowie ein Leyser'- und Stiehler'sches Patentgebläse, betrieben von einer 140 PS-Jonvalturbine. 1866 wurde die Betriebskraft durch ein größeres Leyser'sches Gebläse und 3 Lokomotivkessel à 100 PS vermehrt und im gleichen Jahre konnten 50.000 Zentner (2800 t) Bessemerstahl erzeugt werden. 1870 wurde die Bessemerhütte total umgebaut. 2 Konverter mit 5 bis 6 t Fassungsvermögen, die hydraulisch gekippt wurden, dienten nun der Verarbeitung des Roheisens. Die Konverter entleerten ihren Inhalt in die auf dem Arme eines hydraulischen Gußkrans von 150 q Tragkraft ruhende Stahlpfanne, welche den Stahl in die im Kreise aufgestellten Kokillen abfließen ließ. Gußkran und Kokillen standen in der 1,25 m tiefen Gußgrube, aus welcher Ingots und Kokillen mittels zweier hydraulischer Ingotkrane von 50 q Tragvermögen ausgehoben werden konnten. Transportzwecken diente auch ein Laufkran, der von einer 6 PS-Dampfmaschine betrieben wurde. Sämtliche hydraulischen Maschinen arbeiteten mit Drücken von 15—25 at, für welche zwei von einer 12 PS-Dampfmaschine angetriebene Windkessel das Druckwasser lieferten. Das zum Bessemerprozeß benötigte Wind-

quantum erzeugte ein horizontales zweizylindriges Dampfgebläse mit 0,721 m Zylinderdurchmesser und 0,948 m Hub, einer Maximalleistung von 250 PS und 850 bis 900 m^3 Luft unter 2 at Druck. Von den 5 Dampfesseln wurden 2 mit Fohnsdorfer Feingrießkohle, 3 mit den Hochofengichtgasen geheizt. Das Vorwärmen der Konverter geschah mit Holzkohle und Koks, das der Pfannen und Kokillen mit Holzkohle. Pro 1 q Stahl wurden 35 bis 40 kg Braunkohle und 3,5 bis 4 kg Koks verbraucht. Der Roheiseinsatz der Konverter betrug 50 q, die Zahl der Chargen 8 bis 9 täglich, die Tages-



Abb. 20

Die Bessemerie zu Heft im Jahre 1876

erzeugung 350 Blöcke. Durch die Einführung der Bessemer-Birne war es zum erstenmal gelungen, vom flüssigen Roheisen in einer Hitze bis zum Block zu arbeiten. Die beim Bessemer-Prozeß anfallende Schlacke ist durch die Oxydation des Siliziums zu Kieselsäure sauer, weshalb die Ausfütterung der Bessemer-Birne auch sauer sein mußte. Da der Bessemer-Prozeß ein sehr reines, phosphorfrees Eisen verlangte, bot Kärnten die besten Voraussetzungen für dieses Verfahren. Die verschiedenen Entwicklungsstufen der Hefter Bessemer-Hütte sind aus Abb. 21 ersichtlich, während Abb. 20 einen Einblick in die dortige Bessemerie aus dem Jahre 1876 vermittelt. Ein Bild des ganzen Werkes aus dem Jahre 1868 stellt Abb. 22 dar.

Die Jahresleistung des Hefter Werkes war auf 18.000 bis 20.000 t Stahl jährlich bemessen. Doch reichte dazu die Produktion der beiden Hochöfen nicht hin, weswegen auch Löllinger Roheisen in den Hefter Hochöfen umgeschmolzen wurde. Im Jahre 1878 wurden 127.203 q Bessemer-Ingots erzeugt. Für 1 q Roheisen wurden im Hüttenwerke $0,604 \text{ m}^3$ Holzkohle verbraucht. Der gesamte Brennstoffverbrauch des Werkes umfaßte 1878 71.718 m^3 Holzkohle, 340 t Koks und 4900 t Steinkohlengrieß. 1883 wurde in Heft noch ein dritter Hochofen errichtet und mit dessen Hilfe wurden gegen Ende der neunziger Jahre Jahreserzeugungen von nahezu

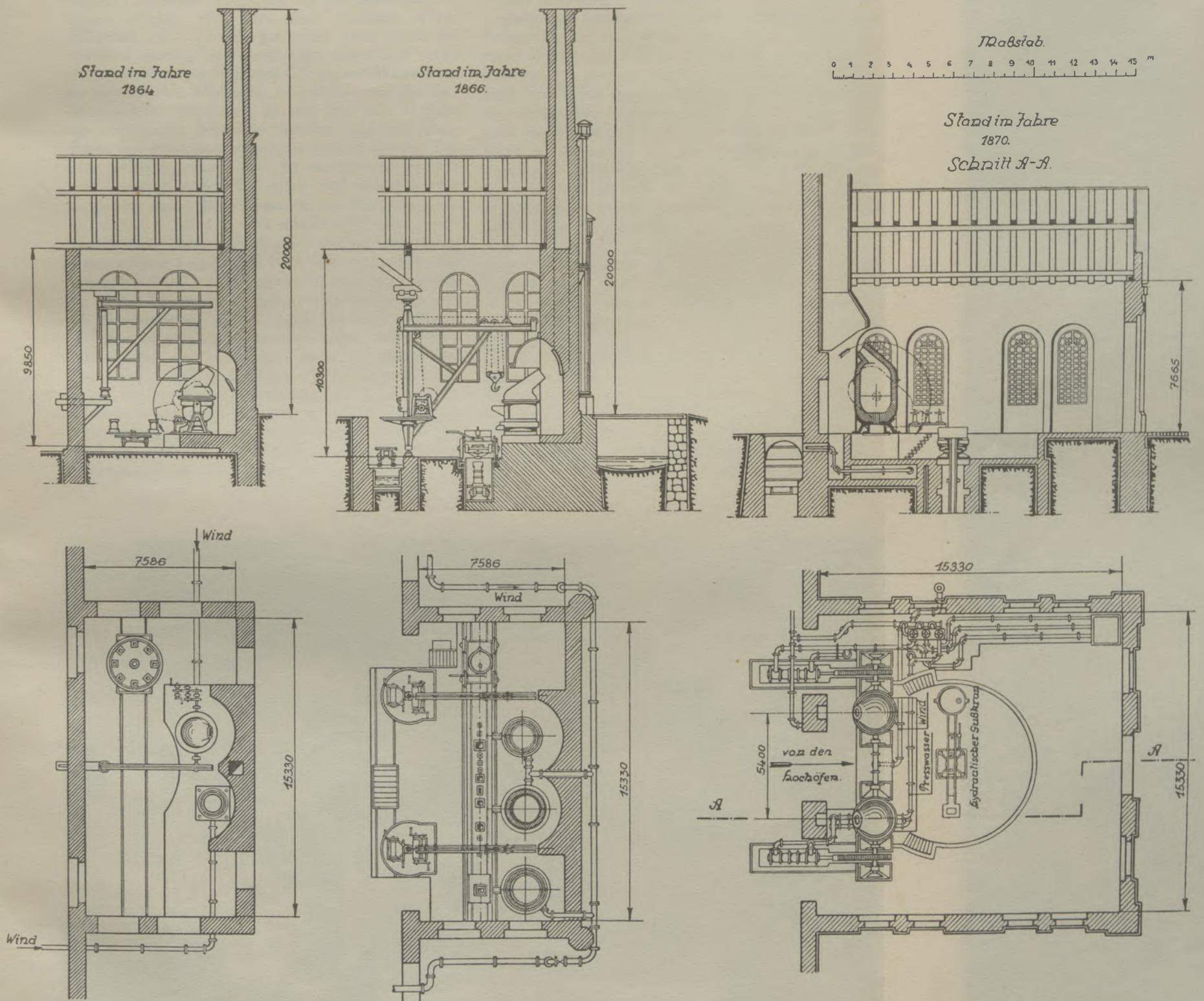


Abb. 21

Bessemerhütte zu Heft. Entwicklungstufen (nach Ing. W. Schuster)

20.000 t Roheisen erzielt, die auf Bessemerstahl verblasen wurden. Bei allen drei Hochöfen wurde schließlich mit 5 Formen gearbeitet. 1882 wurde ein 800-PS-Bessemer-Compoundgebläse eingeführt, 1885 ein zweizylindriges liegendes Gebläse mit Wasserkraft für den dritten Hochofen aufgestellt und das alte Dampfgebläse stillgelegt, so daß nun alle Gebläse mit Gichtgasen betrieben wurden und auf diese Weise viel Brennstoff eingespart werden konnte. Die neue Gebläsemaschine mit 150 cm Hub verbrauchte nur $\frac{1}{3}$ des Dampfes der alten und erlaubte eine Steigerung des Roheiseneinsatzes der Bessemer-Konverter von 5 auf 7 t. Die ersten stählernen Eisenbahnschienen Österreich-Ungarns wurden aus Hefter Bessemerstahl hergestellt. Nach Inbetriebnahme der neuen Stahlwerke in Donawitz und Zeltweg wurde die Hefter Bessemerhütte jedoch 1901 stillgelegt und zur Einschmelzung der geringen Erzmengen, welche in Hüttenberg in den folgenden Jahren noch gefördert wurden, nur 1 Hochofen weiter betrieben, und auch dieser 1908 ausgeblasen, als man das Hüttenberger Erz zur Weiterverarbeitung aus Kärnten wegzuführen begann. Das Hüttenwerk Heft ist in seinem Entwicklungsgang ein kennzeichnendes Beispiel für die Fortschritte und das Geschick des Kärntner Eisenhüttenwesens im 19. Jahrhundert.

Von allgemeiner Bedeutung war in Kärnten im vergangenen Jahrhundert noch die Entwicklung der Hochofenwerke in Lölling und Treibach. In Lölling, einem Besitz der Familie Dickmann, wurde 1822, während die übrigen Floßöfen des Landes nur 5,69 bis 9,16 m Höhe zeigten und meist eine Form hatten, ein dreibläsiger Hochofen von 12,12 m Höhe und 2,84 m Kohlensackweite und einem Inhalt von 33,78 m³ aufgestellt, der von 8 gußeisernen einfach wirkenden Gebläsezylindern von 1,30 m Durchmesser und 1,09 m Hub mit Wind versorgt wurde. Während bei allen anderen Hochöfen des Landes bis dahin kaum eine Erzeugung von 8 bis 9 Meilern (4,48—5,04 t) in 24 Stunden erreicht worden war, stieg diese in Lölling nun sogleich auf mehr als das Doppelte. 1839 wurde diesem Ofen ein zweiter von 12,64 m Höhe, der mit Heißluftgebläse ausgestattet war, hinzugefügt und so die 24-Stunden-Produktion auf 27 bis 28 Meiler (15,12—15,48 t) erhöht und 1846 ein dritter Ofen gleicher Konstruktion neben die zwei älteren gesetzt (Abb. 23, 24). Durch die Einführung des Blasens mit heißem, an der Gichtflamme erwärmten Wind konnten ansehnliche Brennstoffersparnisse erzielt und das Ausbringen aus den Erzen sowie die Erzeugung erheblich gesteigert werden. 1857 erhielten die Öfen ein liegendes Dampf-



Abb. 22

Eisenhüttenwerk Heft im Jahre 1868

gebläse mit 2 Zylindern, das erste in Kärnten, 1858 ein großes Balanciergebläse. So war es möglich, die Löllinger Produktion auf 300.000 Zentner jährlich zu steigern. Im Erzeugungsvermögen von etwa 16 t pro Ofen und Tag wurden die Löllinger Hochöfen in den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts nur von einigen wenigen englischen und russischen Hochöfen übertroffen, während ihr niedriger Brennstoffverbrauch von 60 bis 65 % ganz unerreicht dastand. Doch fehlten dem Werk in der Folge ähnliche Impulse, wie sie in Heft die Besemerei brachte. Den Höhepunkt seiner Erzeugung erreichte es 1871 mit 17.926 t zu einer Zeit, in welcher es von anderen alpenländischen Hochofenanlagen schon überflügelt war. In den Jahren 1882 bis 1899, in welchen in der Regel nur noch 2 Hochöfen im Feuer standen, bewegte sich die Produktion zwischen 9000 und 15.000 t, 1899 wurde der unrentabel gewordene Betrieb eingestellt (108).

Das Hüttenwerk des Grafen Egger zu Treibach stand, wie oben gezeigt wurde, im späteren 18. und frühen 19. Jahrhundert an der Spitze der Kärntner Eisenschmelzwerke. 1820 erhielt es das erste gußeiserne Zylindergebläse in Österreich. 1847 wurde hier ein zweiter Hochofen von 11,38 m Höhe erbaut (Abb. 25 I) und ein oszillierendes, doppelt wirkendes Zylindergebläse aufgestellt; auch wurden

Schachtröstöfen errichtet. 1858 wurden zwei neue Hochöfen von 13,27 m Höhe mit je 5 Formen (Abb. 25 II, III) und 2 doppelt wirkende, im Kärntner Gußwerk Brückl konstruierte Zylindergebläse aufgestellt und die Schachtröstanlage erweitert. Die Erzeugung des Werkes erreichte 1872 mit 22.780 t ihren Höhepunkt, wurde aber in den folgenden schlechten Geschäftsjahren sehr gedrosselt, da sie infolge der für das Werk sehr ungünstigen Linienführung der 1878 erbauten Görtschitztalbahn mit einer zu hohen Erzfracht von Hüttenberg her belastet war. Dies war auch die Ursache, warum die Österreichisch-Alpine Montangesellschaft das an sich gut gelegene, mit reichlicher Wasserkraft versehene und sehr ansehnliche Werk bereits 1887 aufließ. Carl Auer von Welsbach errichtete hier in der Folge die Treibacher Chemischen Werke (109).

Das bedeutendste unter den Kärntner Eisenwerken stellte im 19. Jahrhundert Prävali dar, das auf Grund einer Erfindung seines Direktors Schlegel, welcher sich dadurch ein großes Verdienst um die Entwicklung der ganzen alpenländischen Eisenindustrie erwarb, 1837 die Braunkohlenheizung bei den Puddel- und Schweißöfen einführte. Das Werk hat 1838 die ersten Eisenbahnschienen der österreichisch-ungarischen Monarchie hergestellt und auf dem Gebiet der Erzeugung von Eisenbahnmaterialien eine große Ent-



Abb. 23

Hochofenwerk Lölling im Jahre 1867

wicklung genommen. 1855 und 1860 wurden hier 2 Hochofen erbaut, 1857 11.300 t Fertigung erzeugt. 1869/70 wurde hier der erste Kokshochofen der Alpenländer mit 17,27 m Höhe und 4,63 m Kohlensackweite und einer Kapazität von 158 m³ aufgestellt (Abb. 26). Nach schottischem System war er auf einem gußeisernen Tragring von 7,90 m Außendurchmesser aufgemauert und wurde von sieben 2,84 m hohen Säulen getragen. Eine Zwillingegebläsemaschine mit 83,2 cm Dampfzylinder, 187,2 cm Gebläsezylinder und 1,57 m Hub lieferte 189,6 m³ Wind pro Minute. Ein Wasseralfinger Winderhitzer, wie von dem schwäbischen Hüttenmann Faber du Faur in Wasseralfingen in Württemberg 1832 zur Ausnützung der Gichtflamme für die Erhitzung des Gebläsewindes eingeführt worden war und seitdem weite Verbreitung gefunden hatte, gab 350 bis 400 Grad Réaumur. Die 24-Stundenerzeugung betrug 39,2 bis 44,8 t bei 79,2 bis 86,24 kg Koksverbrauch pro Zentner (56 kg) Roheisen und einem Ausbringen von 45 %. 1874/76 wurde dem Kokshochofen eine Bessemerhütte angeschlossen. Aber der Fünfkirchener Koks, mit dem man bei Erbauung der Anlage gerechnet hatte, wurde in ungenügender Menge und Güte geliefert und man war gezwungen, Koks aus Mährisch-Ostrau und England zu beziehen und mußte den Hochofen teilweise mit Holzkohle betreiben. Auch die Erzfracht von Hüttenberg her war teuer. Der Schwefelgehalt des Roheisens erforderte einen erheblichen Kalkzuschlag, was wieder einen hohen Koksatz zur Folge hatte. Zwar war das Werk anfangs der achtziger Jahre gut beschäftigt, weswegen 1882 hier noch ein zweiter Hochofen errichtet wurde. 1884/85 wurde ein Reversierwalzwerk angeschlossen. Aber mit der Zeit zeigte sich das Werk Prävali wesentlich weniger rentabel als die steirischen Betriebe der Österreichisch-Alpinen Montangesellschaft, weswegen es in den Jahren 1896 und 1899 aufgelassen wurde (110).

Über die Entwicklung des Hochofenwerkes Sankt Gertraud i. L. liegt neben schriftlichen Angaben Bildmaterial vor. Der alte Ofen hatte 5,69 m Höhe, wurde aber 1788 und 1804 erhöht, so daß er 1808

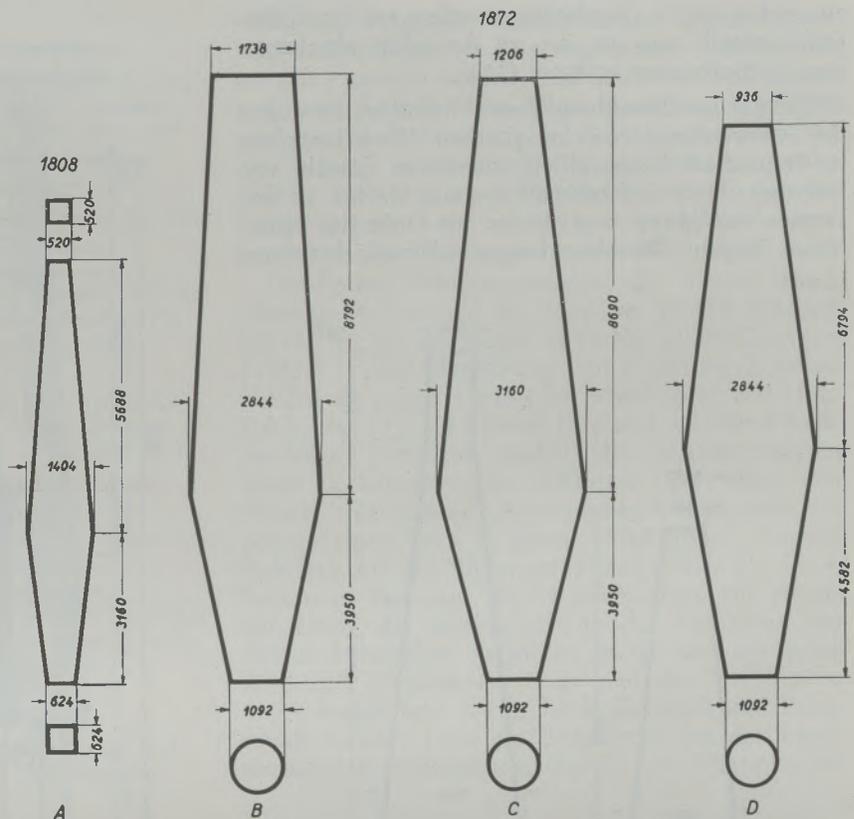


Abb. 24

A) Alter Flobofen zu Lölling im Jahre 1808

Gebläse: 2 Kästen
Windform: 1
Erzmenge in 24 Stunden: 9856 kg
Produktion in 24 Stunden: 4928 kg
Kohlenverbrauch: 80%
Ausbringen: 50%

B) Johann-Flobofen zu Lölling im Jahre 1872

Gebläse: 2 fixe, 2 oszillierende und zwei liegende Zylindergebläse
Windformen: 3
Erzmenge in 24 Stunden: 32.816 kg
Produktion in 24 Stunden: 16.408 kg
Kohlenverbrauch: 62%
Ausbringen: 50%

C) Albert-Flobofen zu Lölling im Jahre 1872

Gebläse: 2 fixe, 2 oszillierende und 2 liegende Zylindergebläse
Windformen: 3
Erzmenge in 24 Stunden: 33.352 kg
Produktion in 24 Stunden: 15.676 kg
Kohlenverbrauch: 55%
Ausbringen: 50%

D) Eugen-Flobofen zu Lölling im Jahre 1872

Gebläse: 2 fixe, 2 oszillierende und 2 liegende Zylindergebläse
Windformen: 3
Erzmenge in 24 Stunden: 36.400 kg
Produktion in 24 Stunden: 18.200 kg
Kohlenverbrauch: 64%
Ausbringen: 50%

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

(vgl. Abb. 27 A) bei 1,26 m Kohlensackweite 7,43 m maß. Die Gebrüder Rosthorn, die den Betrieb erwarben, erhöhten den Ofen 1826 weiter auf 8,85 m. Von dem damaligen Aussehen des Ofens und Werkes, das noch mehr einen beschaulichen als betriebssamen Eindruck macht, hat uns Josef Wagner im Jahre 1834 eine eindrucksvolle lithographische Darstellung hinterlassen (Abb. 28). 1848 wurde an Stelle dieses Ofens von Graf Hugo Henckel von Donnersmark, welcher St. Gertraud 1846 gekauft hatte, der heute noch stehende, 11,38 m hohe Hochofen errichtet (Abb. 27 B, 29). Ein schottischer Winderhitzer

zungsofen und 6 Gasröstöfen wurden auf die Gichtsohle gestellt und mit den an der Gicht abgefangenen Hochofengasen geheizt (111).

Die Art der Zustellung dieses Hochofens ist wegen der Verwendung von im gleichen Werkskomplexe zu Frantschach hergestellten feuerfesten Ziegeln von Interesse. Nach J. Rossiwall bestand sie bis zu den Formen aus Masse, von da bis zur Gicht aus feuerfesten Ziegeln. Die Masse setzte sich aus gebranntem

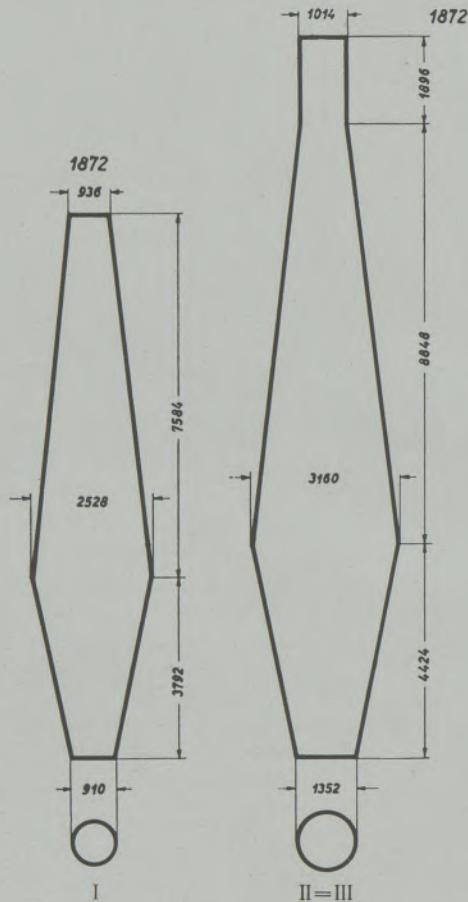


Abb. 25

Die Hochöfen I, II und III zu Treibach im Jahre 1872 (Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

| I | II |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Gebläse: 4 Zylinder | Gebläse: 8 Zylinder |
| Windformen: 3 | Windformen: 5 |
| Erzmenge in 24 Stunden: 33.626 kg | Erzmenge in 24 Stunden: 58.260 kg |
| Produktion in 24 Stunden: 15.568 kg | Produktion in 24 Stunden: 25.032 kg |
| Kohlenverbrauch: 65% | Kohlenverbrauch: 50% |
| Ausbringen: 46% | Ausbringen: 47% |
| III | |
| Gebläse: 8 Zylinder | |
| Windformen: 5 | |
| Erzmenge in 24 Stunden: 51.374 kg | |
| Produktion in 24 Stunden: 23.632 kg | |
| Kohlenverbrauch: 53% | |
| Ausbringen: 46% | |

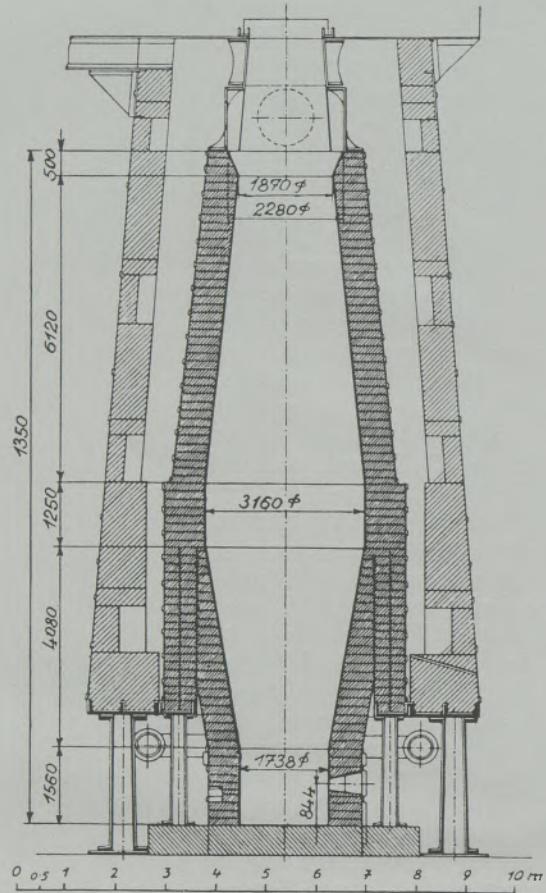


Abb. 26

Der Kokshochofen zu Prävali im Jahre 1870 (Schnitt nach Ing. W. Schuster)

| | |
|----------------------------------|---|
| Ofeninhalt nutzbar | 5000 ^{3'} = 158 m ³ |
| Windformen | 6 |
| Winddruck | 0,2 bis 0,24 kg/cm ² |
| Windtemperatur | 440 bis 500 (bis 600) ⁰ C |
| Gichten in 24 Stunden | rund 36 |
| Erzmenge in 24 Stunden | 35 bis 45 t |
| Koksverbrauch bei | Roherz 154% |
| | Rösterz 142% |
| Ausbringen bei | Roherz 45% |
| | Rösterz 51% |

und gepochtem Quarz, der in 3 Sorten von verschiedener Korngröße verwendet wurde, und aus feuerfestem Blansker Ton zusammen. Es wurden 2 Teile Quarz in Bohnengröße mit 1 Teil Quarz von Linsengröße und 1 Teil Quarzmehl in trockenem Zustande vermengt und hierzu nur soviel feingepochter Ton genommen, als zur Bindung nötig war; dann wurde der Mischung soviel Wasser zugegeben, daß die Masse plastisch wurde. Am Boden des Hochofens wurde diese Masse in Lagen von 3,9 cm aufgetragen, festgestampft und damit fortgefahren, bis der Boden eine Dicke von 49,4 cm erreicht hatte. Das Gestell wurde auf dieselbe Weise 46,8 cm dick ausgekleidet. Die Ziegel, die zur Hochofenzustellung verwendet wurden, waren 39 cm lang und 7,8 cm

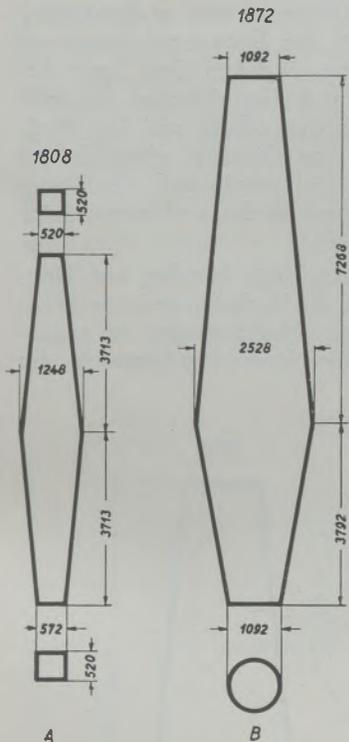


Abb. 27

(A) Alter Hochofen zu St. Gertraud i. L. im Jahre 1808

Gebläse: 2 Kästen
 Windform: 1
 Erzmenge in 24 Stunden: 8185 kg
 Produktion in 24 Stunden: 3192 kg
 Kohlenverbrauch: 91%
 Ausbringen: 39%

(B) Neuer Hochofen zu St. Gertraud i. L. im Jahre 1872

Gebläse: 3 Zylinder
 Windformen: 3
 Erzmenge in 24 Stunden: 16.154 kg
 Produktion in 24 Stunden: 6720 kg
 Kohlenverbrauch: 72%
 Ausbringen: 41.6%

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

stark und wurden in Frantschach aus 4 Teilen Quarz und 1 Teil Blansker Ton angefertigt; ihre Bindung im Ofen geschah mittels einer Mischung von Quarzmehl und Blansker Ton. Diese Zustellung zeigte sich nach einer Schmelzkampagne von 85 Betriebswochen, als wegen Kohlenmangel niedergeblasen werden mußte, noch ganz brauchbar und stellte sich überdies billiger als jene mit Gestellsteinen aus Ulrichsberger Sandstein, die überdies nicht so haltbar waren (112).

Die höchste Jahresproduktion des älteren Hochofens in St. Gertraud lag 1846 bei 40.134 Zentnern (2247,5 t), die des neuen 1853 bei 63.310 Zentnern (3545,4 t). Zur Herstellung von 1 Zentner Roheisen wurden im neuen Ofen 0,84 Schaff (0,42 m³) Holzkohle, 245 Pfund geröstete Erze und 9,2 Pfund Kalkzuschläge gebraucht, wobei die Eisenausbringung 40,58 % betrug. Das bedeutete, gegenüber dem älteren eine gewisse Verbesserung, wenn auch nur geringfügiger Art. In jenem hatte man 1 Zentner Roheisen aus 238 Pfund gerösteten Erzen, 2 1/2 Pfund Kalkstein, den man im 19. Jahrhundert zur Herabminderung des Schwefelgehalts des Roheisens dem Möller beizugeben begonnen hatte, und 0,9 Schaff (0,44 m³) Holzkohle erzeugt und die Eisenerze zu 41 % ausgebracht (113). In St. Gertraud und Frantschach wurden 1839 die Frischfeuer von der kärntnerischen Bratfrisararbeit, bei der die Blattel einem

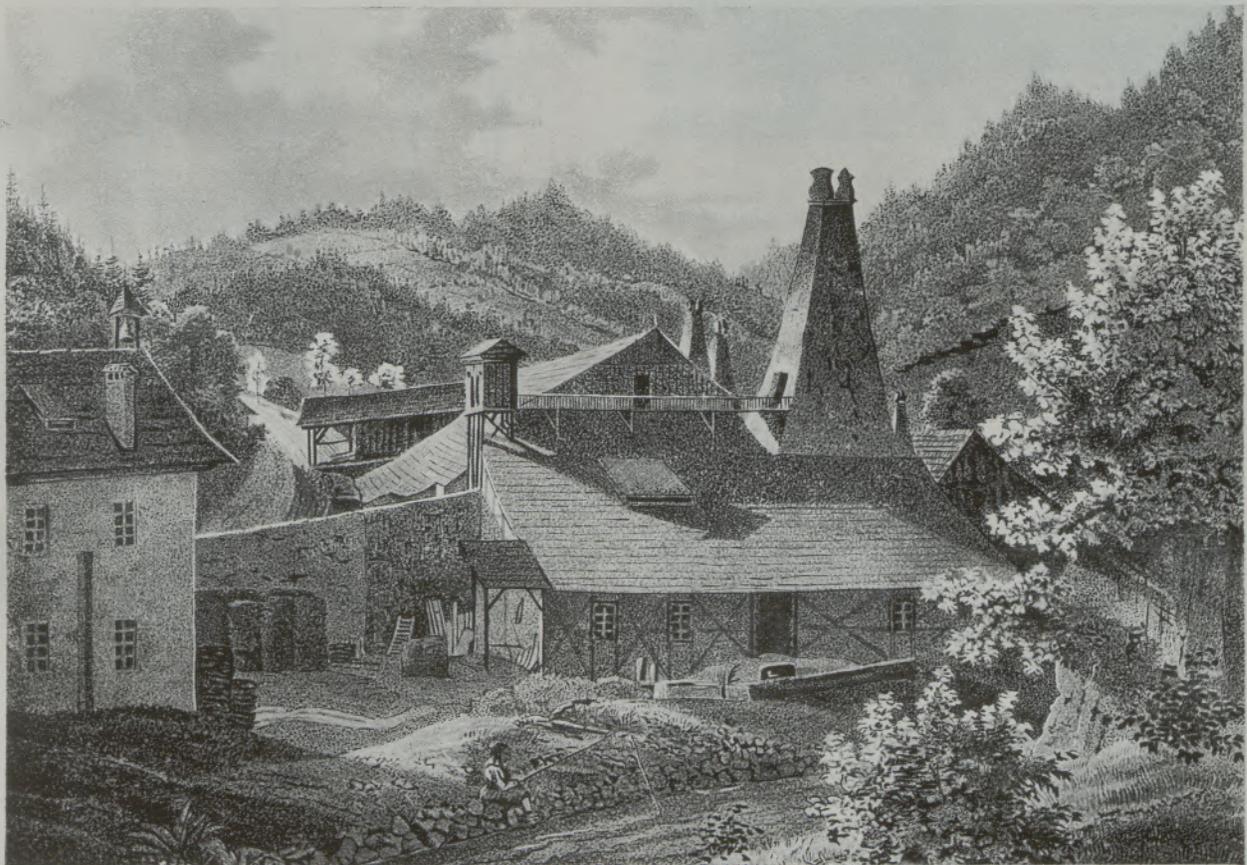


Abb. 28

Das Eisenhüttenwerk St. Gertraud im Jahre 1834 (nach Lithographie von Josef Wagner)

Glühfrischprozeß unterworfen worden waren, auf die schwäbische Kleinfrischerei mit Vorwärmeherden und erhitztem Wind umgestellt. Dadurch waren die Strahlungsverluste geringer und die abziehenden Gase sowie die Überhitze konnten zur Vorwärmung der Floßen ausgenutzt werden, was gegenüber der alten Methode, die 25 Schaff (12,245 m³) Kohle pro Meiler (560 kg) Eisen erforderte, eine Brennstofferspar-

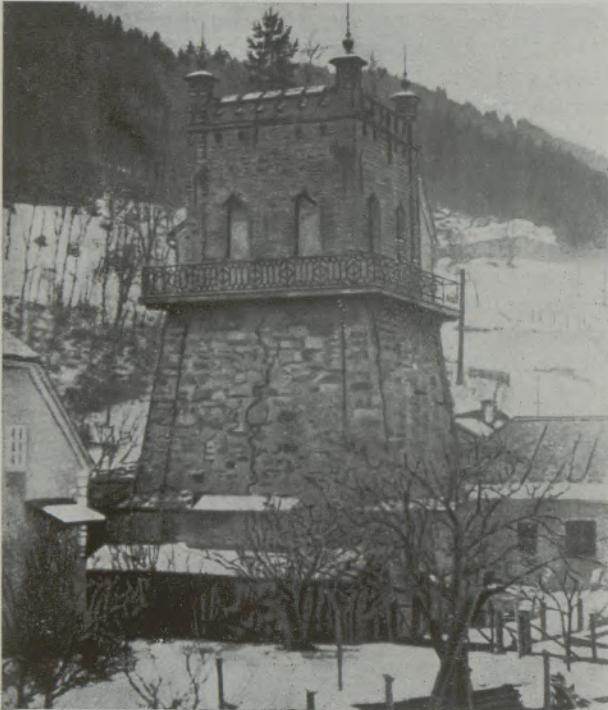


Abb. 29

Der Hochofen zu St. Gertraud i. L. aus dem Jahre 1848

nis von 15 Schaff (7,347 m³) bedeutete. Ein besonderes Verdienst haben sich die Gebrüder von Rosthorn übrigens auch dadurch erworben, daß sie in Frantschach 1830 an Stelle der alten Frischfeuer den außerordentlich stark Kohle sparenden Puddlingsprozeß nach englischem Vorbild einführten. Frantschach war nächst Witkowitz in Mähren das älteste Puddlingswerk der österreichisch-ungarischen Monarchie und hinsichtlich der Feuerung der Puddlingsöfen mit Holz das früheste seiner Art. Beim Pudeln wurde durch ständiges Umrühren des im Flammofen geschmolzenen Roheisens der darin enthaltene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Luft stärker in Berührung gebracht und so Schmiedeeisen oder Stahl viel rascher erzeugt als bei dem bis dahin gebräuchlichen Frischverfahren. Zur Erzeugung von 1 Zentner (56 kg) Hammereisen benötigte man 3 Schaff (1,46 m³) Holzkohlen, zur Herstellung von 1 Zentner Puddeleisen 7 Kubikfuß Holz und zur Vollendung der Ware im Siemens-Gasschweißofen 5 Kubikfuß, zusammen also 12 Kubikfuß (0,37 m³). Die alte Methode verbrauchte demnach viermal soviel Brennmaterial wie die neue (114).

Statt der alten Eisenhämmer wurde in Frantschach 1828 zur Rationalisierung der Eisenverarbeitung auch ein Walzwerk eingerichtet, nachdem Graf Egger bereits 1793 in Lippitzbach in Unterkärnten das erste Blechwalzwerk der Monarchie erbaut und Dr. Wodley 1801 in Gössering im Gitschtal ebenfalls ein solches errichtet hatte. 1832 wurde auch der Kremser Eisenbergbau mit einem Blech- und einem Feineisenwalzwerk ausgestattet.

Zum Besitze des Grafen Hugo Henckel von Donnersmark gehörten auch die Hochofenwerke zu Sankt Leonhard und Waldenstein. Nachdem aber die gegenüber Hüttenberg ärmeren Eisenerzvorkommen des

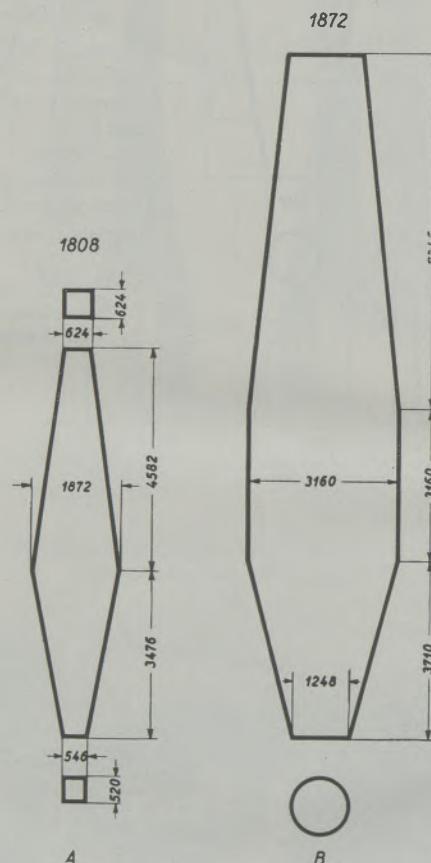


Abb. 30

A) Alter Hochofen zu Olsa bei Friesach im Jahre 1808

Gebläse: 2 Kästen

Windform: 1

Erzmenge in 24 Stunden: 11.667 kg

Produktion in 24 Stunden: 4200 kg

Kohlenverbrauch: 77%

Ausbringen: 36%

B) Neuer Hochofen zu Olsa bei Friesach im Jahre 1872

Gebläse: 3 Zylinder

Windformen: 4

Erzmenge in 24 Stunden: 42.778 kg

Produktion in 24 Stunden: 15.400 kg

Kohlenverbrauch: 54%

Ausbringen: 36%

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)

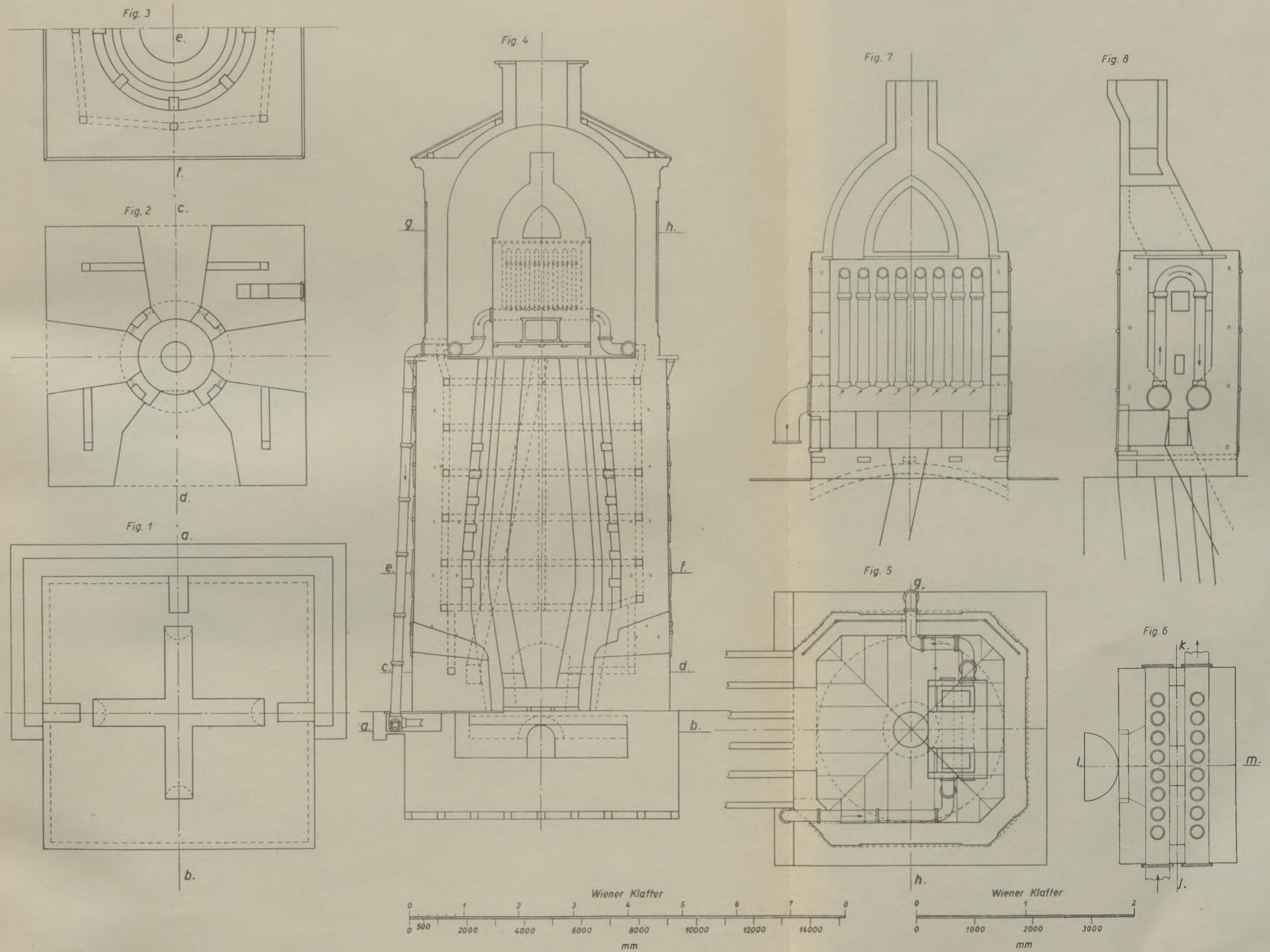


Abb. 32

Der Hochofen zu Eisentratten. Bauplan vom 29. 2. 1860:

Fig. 1. Grundriß des Fundamentes (a-b)

Fig. 2. Grundriß in Formenhöhe (c-d)

Fig. 3. Grundriß in Gicht-Kohlensackhöhe (e-f)

Fig. 4. Profil des ganzen Ofens (a-h)

Fig. 5. Grundriß in Gichthöhe (g-h)

Fig. 6. Grundriß des Winderhitzungsapparates

Fig. 7. Profil des Winderhitzungsapparates

Fig. 8. Seitenprofil des Winderhitzungsapparates (j-k, l-m)

Lavanttales die nach der Erfindung des Entphosphorungsprozesses des Eisens durch Thomas und Gilchrist einsetzende böhmische Konkurrenz nicht zu ertragen vermochten, wurde ihr Abbau eingestellt und die Hochöfen St. Leonhard und Waldenstein 1878 ausgeblasen, der zu St. Gertraud 1883. In Frantschach errichtete dafür Graf Henckel von Donnersmarck 1881 eine Zellulosefabrik und fand so für die Erträge seiner Forste eine nützlichere Verwendung als durch die Verkohlung. Lediglich der Waldensteiner Eisenglimmer, der eines der mächtigsten



Abb. 31

Der Hochofen zu Olsa aus dem Jahre 1858

und besten Vorkommen dieser Art in Europa darstellt, wird seit 1891 noch zur Erzeugung von Rostschutzfarben abgebaut.

Die Hochöfen zu St. Salvator, Hirt und Olsa bei Friesach, wie der zu Eberstein wurden aus ähnlichen Gründen wie die Lavanttaler in den siebziger Jahren eingestellt. Unter ihnen hatte der Ofen zu Olsa, der 1858 mit 14,22 m Höhe und 3,16 m Weite, 4 Formen und modernen Winderhitzern neu erbaut worden war (Abb. 30, 31) und Erzeugungen von 250 bis 300 Zentnern (14—16,8 t) in 24 Stunden schaffte, sowie das mit 2 Hochöfen von 10,11 m und 12,56 m Höhe versehene Hüttenwerk Eberstein, wo 1837 der erste schottische Winderhitzer zur Ausnützung der Gichtflamme für die Erwärmung des Gebläsewindes eingerichtet wurde, größere Bedeutung. Hier wurde auch 1851 der erste Versuch angestellt, die Hochofengase zum Rösten der Erze zu verwenden und damit Brennstoff zu sparen. Die Jahresproduktion in

Eberstein erreichte über 80.000 Zentner (4480 t), in Olsa 59.000 Zentner (3304 t) (115).

In Oberkärnten wurde das älteste österreichische Hochofenwerk in Kremsbrücke 1833 eingestellt, während in Eisentratten 1842 ein Wasseralfinger Erhitzer angebracht und die Röstung der Erze in kontinuierlich wirkenden Schachtöfen, die viel rascher und kohlesparender arbeiteten als die alten Röststadel eingeführt wurde. Von einem Flammrösten der damaligen Zeit ist noch der Plan (Abb. 33) vorhanden. Später wurden statt dessen Gasröstöfen verwendet. 1860 wurde in Eisentratten durch Graf Konstantin von Lodron ein für damalige Begriffe ganz moderner Hochofen von 10,64 m Höhe mit 3 Formen erbaut (Abb. 9 B, 32, 35). Ein auf der Plattform des Hochofens aufgestellter Röhrenapparat nutzte die Gichtflamme zur Erhitzung des Gebläsewindes. Das Kastengebläse wurde durch ein stehendes Zylindergebläse aus Brückl (Abb. 34) ersetzt, bei dem sich der Dampfzylinder unten und der Gebläsezylinder oben befand. In dem 1838 gegründeten Eisengußwerk Brückl, welches die meisten Konstruktionen und Maschinen für die Kärntner Eisenindustrie des 19. Jahrhunderts lieferte, erwarb sich Lorenz Baumgärtl als Erfinder und Konstrukteur namentlich auf dem Gebiete des Gebläsebaues große Verdienste (116). Durch den Neubau des Hochofens in Eisentratten konnte dort die 24-Stunden-Produktion von 90 auf 125 Zentner (5,04 auf 8 t) gesteigert und ein geringerer Kohlenverbrauch erzielt werden. Die schwierigen Bergbauverhältnisse dieses Werkes ließen aber höchstens Kampagnen von 30 Wochen und Jahrerzeugungen bis zu 25.000 Zentnern (1400 t) zu. Nach dem Tode Graf Konstantins von Lodron verfielen die Eisenberg- und Hüttenwerke der Krems unter seinen Erben (1883) (117).

Das Eisenhüttenwerk Radenthein, dessen Hochofen 1794 (118) mit 7,58 m Höhe und 2,53 m Kohlensackweite errichtet wurde, litt unter den weitesten und umständlichsten Erzzufuhrverhältnissen aller Kärntner Werke. Während im Jahre 1855, aus dem über dieses Problem eine nähere Untersuchung von J. Rossiwall vorliegt, in Lölling 6,87 Kreuzer und in Treibach 8 Kreuzer Lohnkosten pro Zentner Erzgewinnung gerechnet werden mußten, lagen diese in Eisentratten bei 27,11 Kreuzer und in Radenthein gar bei 51,12 Kreuzer (119). Das ist auch der Grund, warum sich das dortige Eisenwerk nie recht entwickeln konnte und die Kampagnen auch außerordentlich kurz waren. 1807 dauerte die Ofenreise nur vom 16. 3. bis 15. 4. Während 24 Stunden wurden in 70 Gichten mit 16,037 m³ Kohlen aus 3136 kg Eisenerz 1212 kg graues Roheisen erzeugt. Durch Graf Kollaredo wurde der Hochofen zu Radenthein 1807 auf 9,48 m erhöht (vgl. Abb. 36) und dadurch seine 24-Stunden-Produktion auf 1419 kg Blattl-Roheisen aus 4679 kg Erzen mit 16,43 m³ Kohle erhöht. Der Kohlenverbrauch verminderte sich von 16¹/₇ Schaff (7,90 m³) auf 14 Schaff (6,85 m³) pro Meiler (560 kg); das Ausbringen aus den Erzen betrug 1808 30 % (120).

Der Flobofen zu Radenthein war 1787 als Sinterschmelzofen eingerichtet worden (121) und hatte die Frischfeuerschlacken des 1781 daselbst gegründeten Eisenhammers (122) zu verarbeiten gehabt. Sinteröfen sind in Kärnten schon seit dem 16. Jahrhundert bezeugt. Zuerst werden solche 1545 zu Frantschach und 1625 in einem Inventar zu Feistritz im Rosental genannt (123). Diese Öfen waren den Stucköfen ganz ähnlich, 3,16—3,48 m hoch, vom Boden bis zur Form 31,6 cm, im zylindrischen Kohlensack 68,4 cm und an der Gicht 36,8 cm weit. 1772 war ein solcher Ofen zu Eisentratten bei Gmünd in Betrieb. Die Resultate bei diesem Ofen gibt Marcher folgendermaßen an: Gegichtet wurden in 24 Stunden 10,23 m³ Kohle und 1075 kg Frischsinter, aus-

gebracht 403 kg Sintereisen; mithin ergab sich pro Zentner 1,42 m³ Kohlenverbrauch bei 37% Ausbringen. Das Sintereisen wurde ähnlich wie das Stuckeisen aus dem Ofen geschafft, welcher am Boden wie die Stucköfen eine Öffnung von 79 cm im Quadrat hatte. Zu Feistritz, wo Bartlmä Maier 1802 einen Ofen von 5,69 m Höhe und 94,8 cm Kohlensackweite errichtete, verbrauchte man zur Erzeugung von 1 Zentner Sintereisen 1,04 m³ Kohle (124).

Auch später diente der Radentheiner Hochofen in nicht unerheblichem Maße der Schlackenverwertung. 1855 wurden hier neben 234 t Eisenerz 97,3 t Frischschlacken verarbeitet. 1863 aber wurde der Hochofen zu Radenthein infolge der Unrentabilität des dortigen Eisenbergbaus eingestellt.

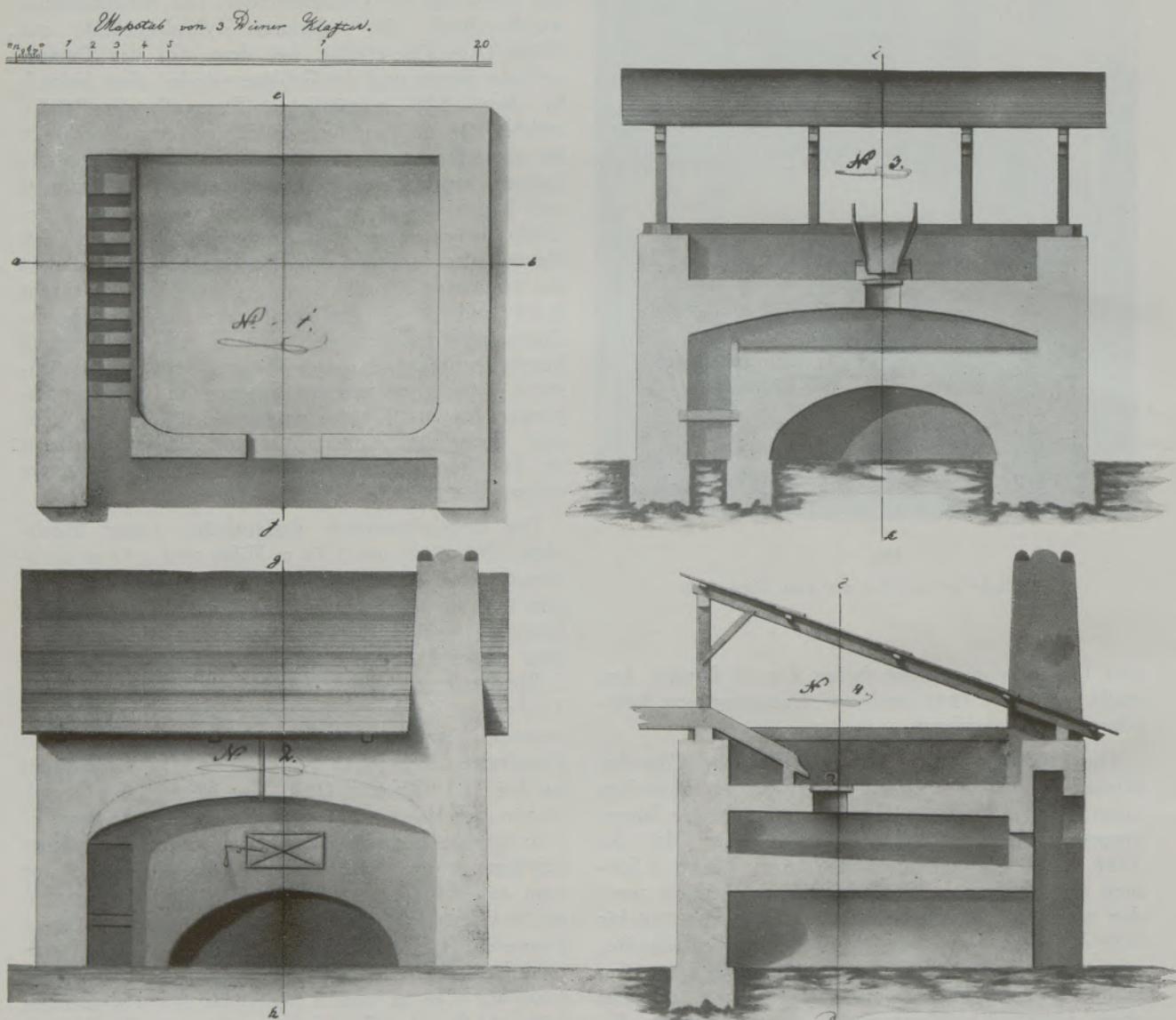


Abb. 33

Kärntner Erzröstofen aus dem Jahre 1822:

Fig. 1. Grundriß

Fig. 3. Schnitt (Linie a-b und c-d)

Fig. 2. Vorderansicht

Fig. 4. Schnitt (Linie e-f, g-h und i-k)

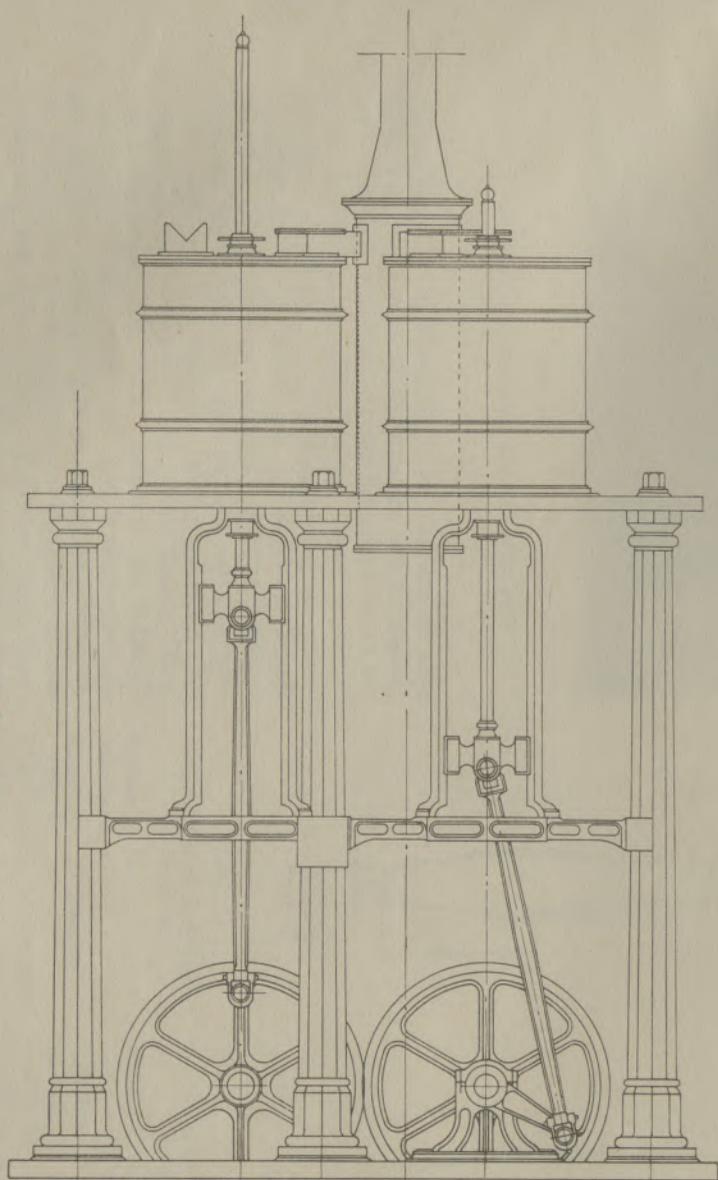


Fig. 3

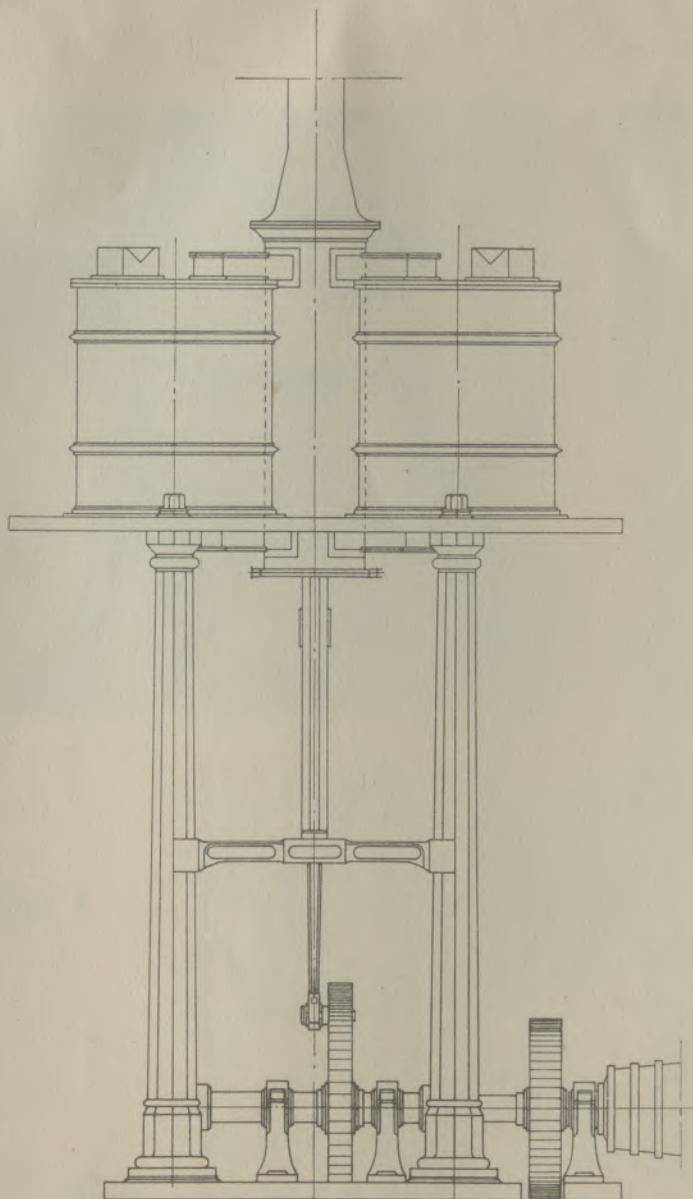


Fig. 4

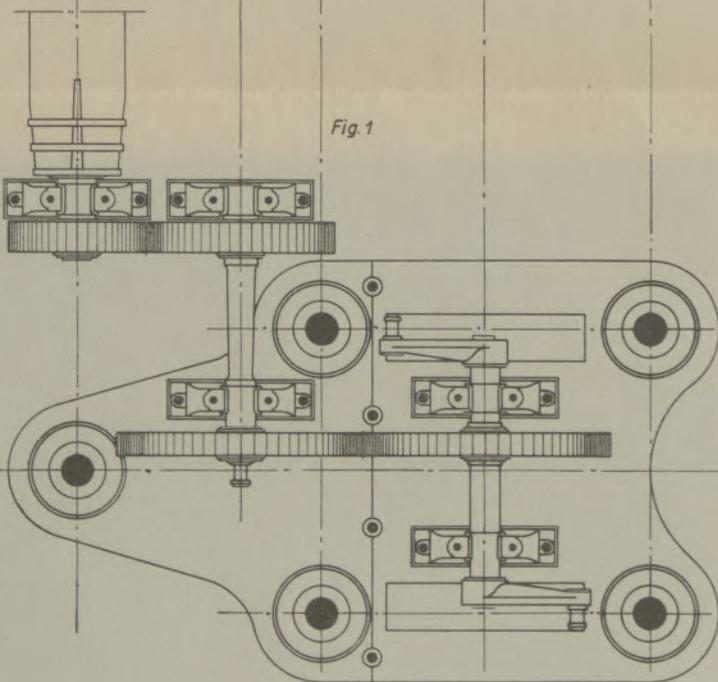


Fig. 1

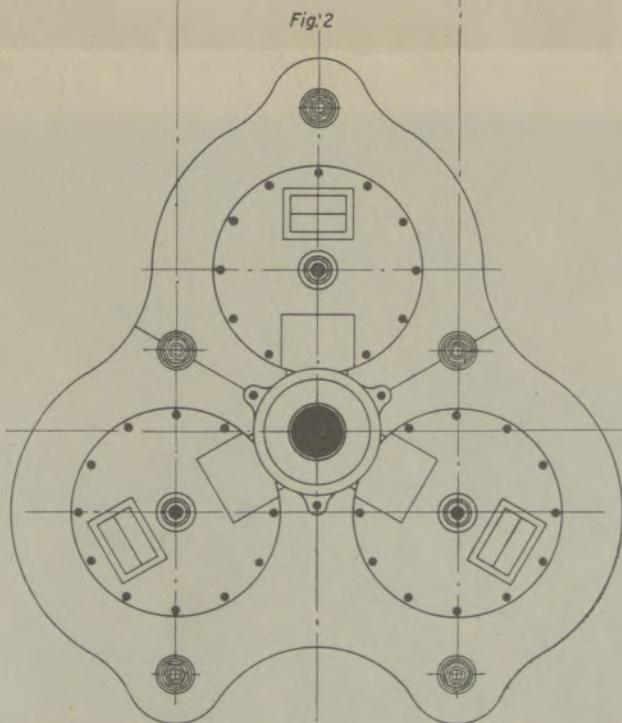


Fig. 2

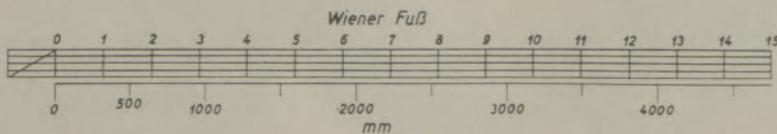


Abb. 34

Stehendes Zylindergebläse für das Eisenhüttenwerk Eisentratten

Entwurf vom 29. 7. 1861, ausgeführt im Gußwerk Brüchl

Fig. 1. Grundriß

Fig. 3. Frontalansicht

Fig. 2. Grundriß der

Fig. 4. Seitenansicht

Zylinder-Sohlplatte

Ausschließlich der Schmelzung von Frischschlacken diente 1855 der Hochofen in der Kreuzen in Oberkärnten, der 420 t Sinter verschmolz, während der in Waidisch nur 23,9 t Erze, hingegen 990,2 t Schlacken verarbeitete. Die Schlacken wurden in diese waldreichen Gegenden billig als Rückfracht durch die Fuhrwerke gebracht, welche hier Holzkohle für die Hammerwerke holten (125).

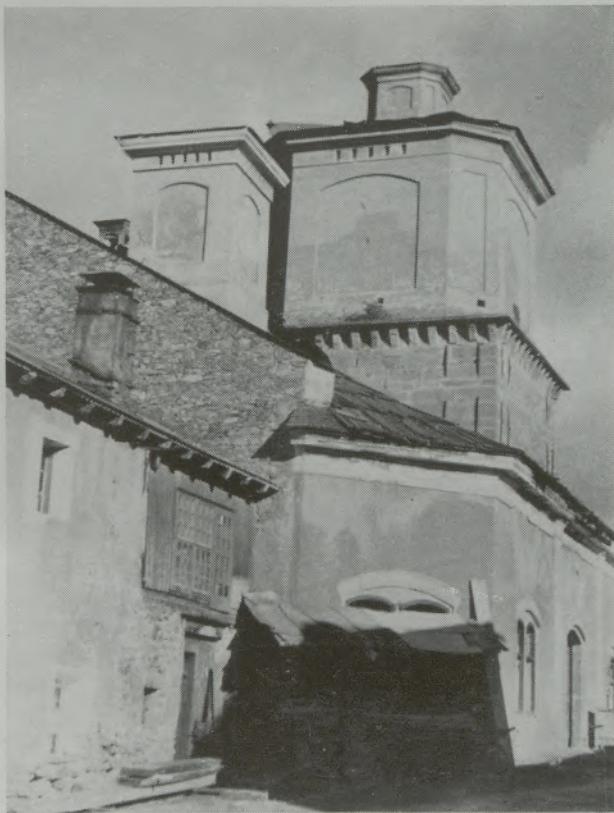


Abb. 35

Der Hochofen zu Eisentratten aus dem Jahre 1860

Der Hochofen in Waidisch besaß ursprünglich eine Höhe von 8,53 m und verbrauchte zur Erzeugung eines Zentners Roheisen aus den Schlacken 0,632 bis 0,790 m³ Holzkohle ohne Einrieb. 1869 wurde er auf 10,11 m erhöht und ein Winderhitzer eingerichtet (Abb. 37, 38), wodurch sich der Kohlenverbrauch auf 0,47—0,53 m³ verminderte. Die 24-Stundenleistung des Ofens lag bei 50 bis 60 Zentnern (2,8—3,36 t), die höchste Jahresproduktion bei 10.000 Zentnern (560 t) (126). Von diesem Ofen, der heute nicht mehr steht, existiert ein Aquarell von Prof. Manhart, auf dem der Wasserradantrieb des Gebläses besonders gut zu sehen ist (Abb. 38). Im Jahre 1908 wurde auch dieser Hochofen nahezu gleichzeitig mit dem in Heft als letzter Holzkohlenhochofen Kärntens eingestellt. Dafür wurde durch die 1906 gegründete Kärntnerische Eisen- und Stahlwerks-A.G. in Ferlach ein modernes Elektrostahlwerk, ein Drahtwalzwerk und eine Drahtstiftenfabrik errichtet. Mit Hilfe eines Lichtbogenofens nach System

Héroult war es möglich, die durch die dortige Wasserkraft billige elektrische Energie zu verwerten und Edelstahl zu erzeugen. Im Jahre 1911 wurde im Ferlacher Werke ein Martinofen errichtet. Solche hatten seit den achtziger Jahren in den Alpenländern Eingang gefunden, besonders nachdem man für ihre basische Auskleidung den Magnesit anzuwenden gelernt hatte.

In den Jahren 1920 bis 1922 wurden in Ferlach die Wasserkraftanlagen auf 1600 PS ausgebaut und 1925 ein neuer Elektrostahl-ofen, Patent Fiat, für 7,5 t Chargengewicht aufgestellt, womit eine eigene Rohstoffbasis von etwa 9000 bis 10.000 t gegeben war. Der Martinofen wurde jedoch nicht weiter verwendet, sondern nach längerem Stillstand während des zweiten Weltkrieges demoliert. Auch der Elektro-ofen wurde nach Donawitz gebracht (127).

Damit verlor Kärnten, wo in alter Zeit über 50 Stücköfen und später 20 Hochofen rauchten, die letzte Eisenschmelzstätte. Die modernen Versuche, Eisenerz mit Braunkohle zu verhütten, bedeuten für das braunkohlenreiche Land vielleicht noch eine Zukunft auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens.

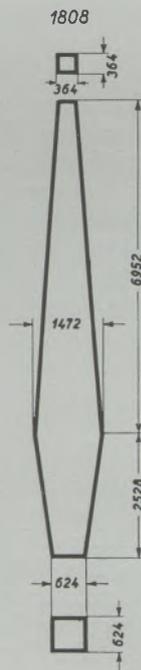


Abb. 36

Hochofen zu Radentheim im Jahre 1808

Gebläse: 2 Kästen
 Windform: 1
 Erzmenge in 24 Stunden: 4667 kg
 Produktion in 24 Stunden: 1405 kg
 Kohlenverbrauch: 82%
 Ausbringen: 30%



Abb. 37

Hochofen zu Waidisch im Jahre 1872

Gebläse: 1 oszillierender und 1 fixer Zylinder
 Windform: 1
 Erzmenge in 24 Stunden: 4828 kg
 Produktion in 24 Stunden: 2800 kg
 Kohlenverbrauch: 94%
 Ausbringen: 58%

(Schnitte der Ofenschächte nach Münichsdorfer)



Abb. 38

Der Hochofen zu Waidisch aus dem Jahre 1869

Zusammenfassung

Seit nahezu 3000 Jahren wird in Kärnten Eisenbergbau und Eisenverhüttung betrieben. Während die Illyrer der Hallstattzeit ziemlich weiches Eisen erzeugten, schufen die Kelten ein kohlenstoffreicheres, härteres Produkt, den norischen Stahl.

Das Schmelzen der Erze erfolgte in ältester Zeit in Gruben, dann in Windöfen, die auf Berghängen plaziert waren. Bald wurden durch menschliche oder tierische Kraft angetriebene Blasbälge eingeführt. Diese uralten Schmelzmethoden wurden von Bauern der Hüttenberger Gegend teilweise bis ins 19. Jahrhundert gepflegt.

Seit dem 13. Jahrhundert wird Wasserkraft zum Antrieb der Blasbälge verwendet; dadurch können in den Stucköfen größere Eisenmaße erzeugt werden. Im 14. Jahrhundert kommt der „Deutschhammer“ auf, eine Kombination von Stuckhütte und wasserbetriebenem Hammerwerk. Der Deutschhammer stellt aus den Rauheisenmaßen der Stucköfen halbrauhe Stangen zur Weiterverarbeitung in den Streckhämmer her. Die Arbeitsweise der Welschhämmer wird beschrieben.

1541 wurde der erste Floßofen (Hochofen) in Kremsbrücke in Oberkärnten aufgestellt, der hauptsächlich der Munitionserzeugung diente. Die hier erzielten höheren Temperaturen gestatteten die Erschmelzung von Erzen, die in den älteren Ofentypen nur

in teigigen Zustand gebracht werden konnten. Feuerfeste rote Sandsteine an Stelle von Lehmauskleidung. Vom 16. bis zum 18. Jahrhundert verdrängen die Floßöfen die Stuckhütten vollkommen. Kaiserin Maria Theresia reorganisierte das Kärntner Eisenwesen, förderte die Erzeugung dünner Blatteln an Stelle dicker Floßen und ließ die Kapazität der Floßöfen erhöhen. 1766 schuf Baron Egger in Treibach einen Musterbetrieb von europäischer Bedeutung (Ofenhöhe einschließlich Schornstein 19 m, 2 Formen). Die ledernen Spitzbälge wurden seit 1793 durch Kastengebläse ersetzt und darnach folgten Wasser- tonnegebläse und Windregulatoren.

Im 19. Jahrhundert wurden die Hochöfen bis auf 14 m Höhe und 3 m Schachtweite vergrößert, die Zahl der Formen stieg auf 6. Einrichtung von Zylindergebläsen, Schachtöfen statt Röststadel, Ausnützung der Gichtgase zur Erhitzung des Gebläsewindes und Erzröstung. Zustellung der Öfen mit künstlichen feuerfesten Steinen aus Heft und Frantschach. 1830 wurde in Frantschach die Puddlingsfrischerei und 1864 in Heft die Bessemerei eingeführt. Die Tagesleistung von 16 t pro Ofen war um 1840 eine europäische Spitzenleistung. In Prävali wurde 1870 der erste Kokshochofen der Alpenländer in Gang gesetzt. Das Kärntner Eisenhüttenwesen erlag um etwa 1880 den Zeitumständen.

Summary

For nearly 3000 years iron ore has been mined and iron smelted in Carinthia. Whereas the Illyrians of the Hallstatt Era made an iron, that was rather

soft, the Celts developed a material richer in carbon and of greater hardness, the Noric steel.

In prehistoric times, the iron ore was smelted in

pits, later in air furnaces located on mountain sides. But soon bellows, worked by man or animal power, came into use. These ancient smelting methods were used by the peasants of the Hüttenberg district until the 19th century.

Since the 13th century, the use of water power for actuating the bellows enabled the production of bigger loops in block furnaces. In the 14th century the German forge (Deutschhammer) — a combination of the blockmill and the water-driven hammermill — came into use. In it, semi-finished products, such as bars, which underwent further processing in hammermills, were made of the „Rauheisen“, (the crude product of the block furnace). The operation of hammermills is described.

In 1541, the first Austrian blast furnace was erected at Kremsbrücke in Upper Carinthia. It served mainly for the production of ammunition. The higher temperatures permissible made possible the complete liquefaction of the iron ore, which in the older furnace types could be reduced only to a pasty condition. Refractory red sandstone replaced the clay linings. In the time from the 16th to the 18th century the „stuckshops“ were entirely supplanted by blast furnaces.

The empress Maria Theresia reorganized the Ca-

rinthian iron industry, promoted the production of thin iron discs, termed „Blattel“, instead of thick pigs, and caused the capacity of the blast furnaces to be increased. In 1766, a Baron Egger created at Treibach a model ironworks with furnaces 19 m high (including stack) and two tuyères which won European fame. From 1793 on, the pointed skin bellows were replaced by chest bellows. Water blowers and regulators were adopted.

In the 19th century the height of the blast furnaces was increased up to 14 m, their width to 3 m and the number of the tuyères to six. The blowing cylinder was introduced. Shaft kilns replaced the roasting stalls. Utilization of the blast furnace gases for heating the blast air and for ore roasting. Lining the furnaces with refractory brick, made artificially at Heft and Frantschach. In 1830 the puddling process was adopted at Frantschach, and in 1864 a Bessemer shop was installed at Heft. A daily output of 16 tons per furnace was in the 40s of the 19th century a peak performance considering conditions in Europe at that time.

At Prävali the first coke blast furnace of the Austrian Alpine region started operations in 1870.

However, the Carinthian iron industry came to an end about 1880.

Résumé

Depuis près de trois mille ans les mines de fer ont été exploitées en Carinthie. Tandis que les Illyriens de l'époque de Hallstatt produisaient un fer assez doux encore, les Celtes développaient un produit plus dur et plus riche en carbone, l'acier norique, au second siècle avant Jesus Christ.

Dans l'antiquité la fusion des minerais de fer eut lieu en fosses, plus tard en fourneaux a vent placés sur les versants des montagnes pour faciliter la ventilation du feu. Mais bientôt des soufflets actionnés par force humaine ou animale furent introduits. Les paysans de la région de Hüttenberg continuèrent à utiliser partiellement ces méthodes de fusion très anciennes jusqu'au 19e siècle.

Depuis le 13e siècle l'emploi de la force hydraulique pour la commande des soufflets permit la production des loupes plus grandes. Au 14e siècle le Deutschhammer, une combinaison du fourneau à loupe et du moulin à forge, commandé par force hydraulique fut introduit. A partir des loupes on y élaborait des demi-produits (barres de fer brut) et large-plats qui furent traités ultérieurement dans les aplatissoirs. Le mode de travail du „Welschhammer“ est décrit.

En 1541 le premier haut-fourneau autrichien fut construit à Kremsbrücke dans la Haute-Carinthie qui servait principalement pour la production des munitions. Les températures plus élevées y atteintes permit d'obtenir la fusion complète du minerai de fer qui dans les types de four plus anciens était réduit seulement à un état pâteux. Au cours du 16e au 18e siècle les anciens fourneaux à loupes sont com-

plètement remplacés par les nouveaux hauts-fourneaux.

L'impératrice Marie Thérèse de la maison d'Habsbourg réorganisa l'industrie sidérurgique de la Carinthie, favorisa la production des minces disques de fonte plus convenables pour le traitement que les grosses fontes et fit augmenter la capacité des hauts-fourneaux.

En 1766 M le Baron Egger fonda une usine modèle à Treibach d'une renommée européenne (hauteur du fourneau avec cheminée 19 m, avec deux tuyères). Depuis 1793 les soufflets en cuir furent remplacés par les soufflets à caisse; la soufflerie à balance d'eau et les régulateurs de vent sont développés.

Au 19e siècle les hauts-fourneaux furent portés à une hauteur de 14 m, le diamètre à 3 m et le nombre des tuyères à 6. Introduction de la soufflerie à cylindres. Le grillage en stalles est abandonné et remplacé par le four à cuve. Les gaz du gueulard furent utilisés à préchauffer le vent de la soufflerie et pour le grillage des minerais.

Garnissage des fours avec des briques réfractaires fabriquées à Heft et à Frantschach.

En 1830 le procédé de puddlage fut introduit à Frantschach, en 1864 on installa une aciérie de Bessemer à Heft. En Europe, la production journalière de 16 tonnes par four fut considérée comme rendement maximum en 1840. — A Prävali le premier haut-fourneau au coke dans les régions alpestres de l'Autriche fut mis en service en 1870. L'industrie sidérurgique de la Carinthie déclina vers 1880.

Literaturverzeichnis

1. Schmid, W., Norisches Eisen, 1932, S. 8.
2. Polybius, Historia katholike II, 33.
3. Seeland, F., Beiträge zur Gesch. des Hüttenberger Erzberges: Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1885, S. 312 ff.; derselbe, Eine alte Grubenlampe vom Hüttenberger Erzberg: ebenda, 1890, S. 244; F. Miltner, Lampen im Klagenfurter Landesmuseum: Jahreshefte des österr. arch. Inst. XXVI, 1930, Beibl. S. 99, Nr. 110.
4. Schmid, W., a. a. O., S. 15.
5. Münichsdorfer, F., Alte Eisenschmelzgruben in Hüttenberg: Zeitschrift des berg- und hüttenmännischen Vereins für Kärnten III, 1871, S. 90 f.
Wurmbrand, G., Beiträge zur Frage über die Gewinnung des Eisens: Korr.-Bl. für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, 1877, S. 150 f.
6. Schmid, W., a. a. O., S. 18.
7. Schmid, W., a. a. O., S. 20 ff.
8. Dolenz, H., Ausgrabungen in Baldersdorf: Carinthia I, 1942, S. 28 ff., hier S. 48.
9. Trojer, F., Phasenaufbau einer römischen Eisenhütten-schlacke: Radex-Rundschau 1952, S. 132 ff.
10. Corpus inscriptionum latinarum III, 5036.
11. Ebenda III, 4809; R. Egger, Führer durch das Landesmuseum in Klagenfurt, S. 50.
12. Corpus inscriptionum latinarum III, 4788; V, 810.
13. Müllner, A., Geschichte des Eisens in Innerösterreich I: Krain, Görz und Istrien, 1909, S. 106.
14. Ovid, Metamorphosen 46, 712.
15. Jaksch, A. v., Monumenta historica ducatus Carinthiae III, 1904, Nr. 94.
16. Münichsdorfer, F., Geschichtliche Entwicklung der Roheisenproduktion in Kärnten, 1873, S. 8.
17. Pirchegger, H., Das steirische Eisenwesen bis 1564 mit einem Überblick über das Kärntner Eisenwesen, 1937, S. 14.
- 17a. Hofkammerarchiv Wien, Innerösterr. Miscellen Fasz. 149, F. 370.— Dinklage, K., Alte Eisenindustrie im Lavanttal: Blätter für Geschichte der Technik, 1954.
18. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 9.
19. Jaksch, A. v., a. a. O., IV 2, 1906, Nr. 2905.
20. Münichsdorfer, F., Geschichte des Hüttenberger Erzberges, 1870, S. 25 und Anhang Nr. 1.
21. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 8.
22. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, Anhang Nr. 3.
23. Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Hdschr. 797, S. 394 ff.
24. Agricola, G., De re metallica, 1556, S. 341; O. Johannsen, Geschichte des Eisens, 1953, S. 130.
25. Landesarchiv Klagenfurt, Sammelarch. d. Gesch. Ver. f. Kärnten, Fasz. 72.
26. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Bamberg, Fasz. XX 79, F. 155 ff.
27. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Bamberg, Fasz. XX 79, F. 37.
28. Berg-, Deutschhammer- und Radwerksordnung zu Hüttenberg, Mosinz und Lölling vom 24. 4. 1759, gedruckt in Graz, Art. 49, 51, 52, 54.
29. Ertzhertzen Carls zu Oesterreich Ordnung über das Eysenbergwerch zu Huettenberg vom 10. 6. 1567, gedruckt in Graz 1720, Art. 26.
30. Hammer-, Nagelschmid- und Dratordnung in dem Herzogtum Kärnten vom 24. 4. 1759, gedruckt in Wien, S. 14, 22.
31. Gräfl. Henckel von Donnersmarck'sches Archiv Reideben, Aktenbestand Bergwerke und Gewerken.
32. Pirchegger, H., a. a. O., S. 40.
33. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, Anhang Nr. 6.
34. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Dietrichstein, Fasz. CCXII, 34/52.
35. Landesarchiv Klagenfurt, Handschriftensammlung d. Gesch. Ver. f. Kärnten 7/34.
36. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 11; Hüttenberger Erzberg, S. 223.
37. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Bamberg, Fasz. XX 79, F. 197.
38. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 298 Nr. 20; Lade 305 Nr. 60.
39. Jars, G., Metallurgische Reisen in Deutschland, Schweden, Norwegen, England und Schottland vom Jahre 1757 bis 1769, übersetzt von C. A. Gerhard, 1777, S. 60 u. 98.
40. Marcher, F. A. v., Beiträge zur Eisenhüttenkunde I 3, 1806, S. 270.
41. Heimatmuseum St. Veit a. d. Glan.
42. Raucheisenmagazins-Verlagsverordnung in der Cammerstadt St. Veit in Kärnten vom 24. 4. 1759, gedruckt in Wien.
43. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 19.
44. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 231.
45. Dinklage, K., u. A. Wakolbinger, Kärntens gewerbliche Wirtschaft von der Vorzeit bis zur Gegenwart, 1953, S. 352, Abb. 51.
46. Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Hdschr. 797, S. 304 ff., 394 ff.
47. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 297, Nr. 3.
48. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 297, Nr. 1.
49. Kleinmayrn, Unparteiische Abhandlung von dem Staate des hohen Erzstifts Salzburg, 1770, S. 350. — Den Hinweis auf diese Stelle verdanke ich gerne Dr. R. Allesch.
50. Johannsen, O., a. a. O., S. 203.
51. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 297, Nr. 13.
52. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Paternion, Hdschr. 31.
53. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 298, Nr. 20.
54. Johannsen, O., a. a. O., S. 142.
55. Schaur, R., Streiflichter auf die Entwicklungsgeschichte der Hochöfen in Steiermark: Stahl u. Eisen 49, 1929, S. 489 ff.
56. Johannsen, O., a. a. O., S. 143; L. Beck, Geschichte des Eisens, I, 1884, S. 964 ff.
57. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 305, Nr. 68.
58. Broll, G., Aus Gmünds vergangenen Tagen, I, 1936, S. 169.
59. Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Fasz. 70.
60. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 305, Nr. 60.
61. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 298, Nr. 28.
62. Beck, L., Geschichte des Eisens, III, 1897, S. 156 f.
63. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Dietrichstein, Fasz. CCXV, 34/67; Lehenbriefe vom 22. 1. 1612 und 9. 6. 1623.
64. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Dietrichstein, Fasz. CCXV, 34/68.
65. Seidel, W., Die ältere Geschichte der Eisenwerke Feistritz im Rosental bis zum ersten Viertel des 19. Jahrhunderts: Carinthia I, 1940, S. 128 ff., hier S. 174.
66. Landesarchiv Klagenfurt, Stadt St. Veit, Hdschr. 295.
67. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 16 f.
68. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Bamberg, Fasz. XXV 99, F. 33, 44.
69. Hacquet, G., Mineralogisch-botanische Lustreise, von dem Berg Terglou in Krain, zu dem Berg Glogner in Tyrol, im Jahr 1779 und 81, S. 141.
70. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 298, Nr. 24.
71. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 298, Nr. 20.
72. Jars, a. a. O., S. 61; vgl. auch S. 114.
73. Beck, L., Geschichte des Eisens, 2, 1895, S. 1056; O. Johannsen, a. a. O., S. 154.
74. Hofkammerarchiv Wien.
75. Tunner, P., Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischerden oder Der wohlunterrichtete Hammermeister, 1853, I, S. 6.
76. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Bamberg, Fasz. XX 79, F. 155.
77. Wießner, H., Geschichte des Kärntner Bergbaues, III: Kärntner Eisen, 1953, S. 174.

78. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Paternion, Fasz. 100, Nr. 178.
79. Wutte, M., Kärntner Bomben und Granaten in Prinz Eugens Türkenkrieg 1716 bis 1718: Carinthia I, 1933, S. 137.
80. Jars, a. a. O., S. 91 ff.
81. Schaur, R., a. a. O., S. 490; O. Johannsen, a. a. O., S. 133.
82. Jars, a. a. O., S. 98 ff.
83. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Porcia, Fasz. XCVI, 210/48.
84. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Wasserleonburg, Fasz. LI, 121.
85. Dinklage, K., Vom Eisenwerk zur Kraftpapier-Fabrik, Geschichte des Industrierwerkes Frantschach, Klagenfurt 1954, S. 57.
86. Landesarchiv Klagenfurt, Sammelarchiv des Gesch. Ver. f. Kärnten, Fasz. 72: Aufzeichnung von 1641 berichtet, daß beim Blähofen in Hirt 193.010 Pfund Floßen lagern.
87. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Porcia, Hdschr. 260; Fasz. LXXXVII, 210/16; LXXXVIII, 210/20; XC, 210/23.
88. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 262, 270, 210, 259.
89. Hofkammerarchiv Wien, Herrschaftsakten a. Kärnten, H. 16.
90. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 204.
91. Ebenda, S. 244 f.
92. Ebenda, S. 206.
93. Ebenda, S. 245.
94. Landesarchiv Klagenfurt, Sammelarchiv d. Gesch. Ver. f. Kärnten, Fasz. 73.
95. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 21.
96. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 305, Nr. 60.
97. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 207.
98. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 22.
99. Hermann, B. F., Reisen durch Österreich, Steyermark, Kärnten, Krain, Italien, Tyrol, Salzburg und Baiern im Jahre 1780, Wien 1781, S. 136.
100. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, Tabelle VI.
101. Berg-, Deutschhammer- und Radwerksordnung, a. a. O., Art. 50.
102. Hacquet, G., a. a. O., S. 142.
103. Jars, a. a. O., S. 93.
104. Hofkammerarchiv Wien, Bancale, Fasz. 1397. — Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Hdschr. 606, 610. — Marcher, F. A. v., Beiträge z. Eisenhüttenkunde a. a. O., I, 3, S. 186 ff. — Dinklage, Geschichte d. Industrierwerkes Frantschach, a. a. O., S. 66 ff.
105. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Lodron, Lade 305, Nr. 60.
106. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 207, Tab. I, III.
107. Ebenda, S. 210 ff.; Statistischer Bericht über die volkswirtschaftlichen Zustände Kärntens in den Jahren 1871/78, Klagenfurt 1879, S. 46 ff.; W. Schuster, Die Erzbergbaue und Hütten der Österreichisch-Alpinen Montangesellschaft: Die Österreichisch-Alpine Montangesellschaft 1881 bis 1931, hier S. 515.
108. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 247 ff.; Schuster a. a. O., S. 516.
109. Münichsdorfer, F., Hüttenberger Erzberg, S. 273 f.; Schuster a. a. O., S. 517.
110. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 29; Schuster, a. a. O., S. 520 ff.
111. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 28; Dinklage, Geschichte des Industrierwerkes Frantschach, a. a. O., S. 69 ff.
112. Rossiwall, J., Die Eisenindustrie des Herzogthums Kärnten im Jahre 1855, Wien 1856, S. 58. Der rote Sandstein vom Ulrichsberg wird als Gestellstein bei Hochöfen auch von M. F. Klatzer, Kärntner Geschäfts-Adressenbuch 1864, S. 32 erwähnt.
113. Landesarchiv Klagenfurt, Wolfsberg Gewerke, Fasz. XIII.
114. Dinklage, K., Geschichte des Industrierwerkes Frantschach, a. a. O., S. 96 ff.
115. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 25, 27; derselbe, Hüttenberger Erzberg, S. 261 f., Tab. VI.
116. Dinklage-Wakolbinger, Kärntens gewerbliche Wirtschaft, a. a. O., S. 228.
117. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 24; Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Fasz. 70.
118. Landesarchiv Klagenfurt, Berghauptmannschaft, Hdschr. 754, S. 3.
119. Rossiwall, J., a. a. O., S. 11.
120. Marcher, F. A. v., Notizen und Bemerkungen über den Betrieb der Hochöfen und Rennwerke, I 2, 1809, S. 27 ff.
121. Landesarchiv Klagenfurt, Landtafel, Hdschr. 446, S. 525.
122. Landesarchiv Klagenfurt, Landtafel, Hdschr. 446, S. 523. Hofkammerarchiv Wien, Innerösterr. Miscellen Fasz. 419, F. 393: Antrag des Gewerkes Martin Freidl zu Wolfsberg, der den Ofen um 1530 errichtet hatte, vom 18. 4. 1545.
123. Landesarchiv Klagenfurt, Herrsch. Dietrichstein, Fasz. CCXV, 34/67: Inventar v. 8./9. 10. 1625 nach Christoph Cornion.
124. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 23 f.
125. Rossiwall, J., a. a. O., S. 16.
126. Münichsdorfer, F., Roheisenproduktion, S. 28.
127. Dinklage-Wakolbinger, Kärntens gewerbliche Wirtschaft, a. a. O., S. 297 f.

AUS DER LITERATUR

Einfluß von Flammenlänge und Emissionsvermögen auf die Wärmestrahlung in SM-Öfen

Solange man nicht in der Lage ist, die Wärmeübertragung in einem Siemens-Martin-Ofen für jeden Flammenabschnitt genau zu berechnen, ist man auf Betriebsbeobachtungen und die Erfahrungen der Praxis angewiesen. Modellversuche und vereinfachte theoretische Überlegungen sind unter diesen Voraussetzungen sehr wertvolle Hilfsmittel, weil sie dem Fachmann zeigen, innerhalb welcher Grenzen sich die Änderungen einzelner variabler Faktoren auswirken können. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint es interessant, über eine Abhandlung von M. W. Thring¹⁾ zu berichten, und zwar über die Ergebnisse einer vereinfachten Berechnung des Einflusses der Flammenform und Flammeneigenschaften auf die Wärmeübertragung in einem SM-Ofen.

Für die Berechnung wurden vier charakteristische Typen von Flammen, die als Grenzfälle gelten können, ausgewählt und eine Reihe von Vereinfachungen getroffen. Es wurde angenommen, daß die Flamme entlang des Bades streiche und sich von der Anfangsdicke Null allmählich bis zum Ende des Bades auf dessen gesamte Breite ausweite; von oben gesehen erscheint dann die Flamme als Dreiecksfläche. Nur die Wärmestrahlung wurde in die Berechnung eingesetzt, die Konvektion hingegen vernachlässigt; diese Vereinfachung ist für die Chargenperiode ab „flachgeschmolzen“ sicherlich zulässig, sie gilt also für jene Zeitspanne der Schmelze, die in bezug auf Brennstoffzufuhr und Gewölbebeanspruchung die kritische ist und für welche die vorliegenden theoretischen Überlegungen auch angewendet werden sollen.

Die Kennwerte der vier als Grenzfälle angenommenen Flammentypen sind in Abb. 1 dargestellt. Auf der waagrechten Grundlinie ist der Flammenweg durch den Ofen in sechs gleiche Teile eingeteilt, d. h. die Berechnung wurde für jedes Sechstel des Flammenweges durchgeführt. f = Flammenbreite als Bruchteil der Badbreite; f steigt linear an. Mit x wurde der Ausbrandfaktor bezeichnet und mit ε das Emissionsvermögen der Flamme.

Flamme 1 ist sehr kurz und am Ende ihres ersten Drittels bereits voll ausgebrannt; entsprechend dem raschen Ausbrand soll nach der Annahme das Strahlungsvermögen im ersten Sechstel 1,0 sein, im zweiten Sechstel auf 0,10 abfallen und diesen Wert bis zum Ende der Flamme beibehalten.

Flamme 2 ist ein rein theoretisches Flammenbild; bei gleichen Verbrennungsbedingungen wie für die

Flamme 1 soll das Emissionsvermögen über die ganze Weglänge gleichbleibend 1,0 betragen.

Flamme 3 entspricht einer verzögerten Verbrennung mit linearem Anstieg des Ausbrandfaktors x und einem Abfall des Schwärzegrades im zweiten Sechstel der Flamme wie im Fall 1.

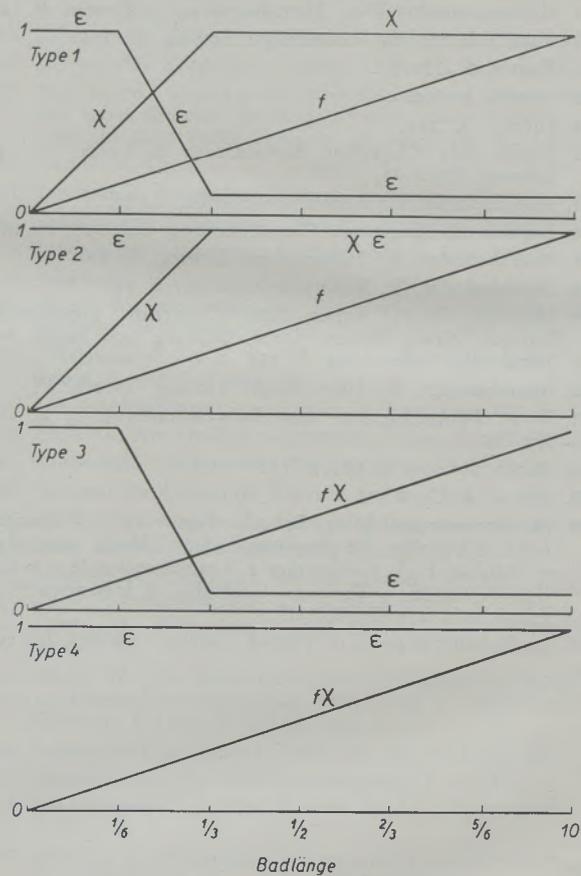


Abb. 1

Flamme 4 zeigt ebenfalls allmähliche Verbrennung, jedoch bei konstanten maximalen Emissionsvermögen über die gesamte Weglänge.

Weitere Vereinfachungen für die Berechnungen waren:

Das Ofenprofil nach Abb. 2 mit einer Herdbreite von etwa 4200 mm, einer Gewölbehöhe von etwa 2100 mm und einer Badlänge von 12,5 m entspricht etwa einem 100-t-Ofen. Es wurde Wärmeaustausch

¹⁾ Iron and Steel, Dec. 11, 1953; S. 581/585

durch Strahlung zwischen Flamme, Bad und den Wänden nur innerhalb des betrachteten Querschnittes vorausgesetzt, d. h. die Strahlung der drei Körper in der Längsrichtung des Ofens vernachlässigt.

Verbrennungsbedingungen: Heizöl von $H_u = 9880 \text{ kcal/kg}$ wird mit $0,5 \text{ kg Dampf/kg Öl}$ zerstäubt und im Ofen mit 50% Luftüberschuß verbrannt; die Luft tritt mit 1000°C in den Herdraum ein; das Öl-Dampf-Gemisch wird durch Wärmeeinstrahlung der Ofenkopfwände bis zum Beginn des Bades, d. h. bis zum Einsetzen der Verbrennung auf 500°C vorgewärmt. Die Flammentemperatur wurde unter der Annahme errechnet, daß der Wärmeinhalt der Rauchgase sich aus dem Verbrennungsablauf nach Abb. 1 und aus der allmählichen Beimischung des Luftüberschusses ergebe, so daß vor Beginn der Verbrennung der Wärmeinhalt der Flamme gleich ist dem Wärmeinhalt des vorerhitzten Öldampf-gemisches und in jeder Zone der Flamme 50% Luft mehr in die Flamme eingedrungen wäre als für die theoretische Verbrennung notwendig ist. Die

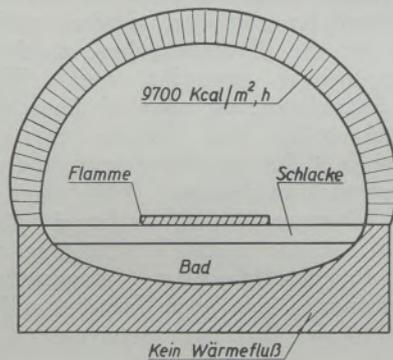


Abb. 2

Temperatur der Schlacke wurde einheitlich mit 1500°C angenommen und die Nettowärmeabgabe an Seitenwände und Gewölbe an allen Stellen gleich mit $9700 \text{ kcal/m}^2/\text{h}$. Auf die für die umfangreichen Berechnungen verwendeten Gleichungen soll hier nicht näher eingegangen, dafür aber die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen ausführlich behandelt werden.

Abb. 3 zeigt die schrittweise errechneten Flammentemperaturen über die Ofenlänge bei den einzelnen Flammentypen. Die Kurve $m = \infty$ entspricht der Flammentemperatur bei adiabatischer Verbrennung. Diese würde vorliegen, wenn entweder die Flamme keine Wärme abgeben könnte, also gegen Bad und Seitenwände isoliert wäre, oder wenn der Brennstoffdurchsatz so groß wäre, daß die Wärmeabgabe an das Bad und die Ofenwände die Flammentemperatur praktisch nicht beeinflussen könnte. Unter der Bedingung $m = \infty$ würde in den Flammen 1 und 2 nach dem ersten Drittel die maximale Temperatur erreicht und diese würde bis zum Badende konstant bleiben; in den Fällen 3 und 4 könnte

wegen des allmählichen Ausbrandes erst am Ende des Bades die maximale Flammentemperatur auftreten. Die anderen m -Kurven zeigen die Flammentemperaturen bei verschiedenen endlichen Brennstoffmengen. Bei begrenzten Ölmengen liegen die Anfangstemperaturen der Flamme in den Diagrammen höher als bei adiabatischer Verbrennung, weil bei nichtadiabatischer Verbrennung die Wärmeeinstrahlung des heißen Ofens am Anfang der relativ noch kalten Flamme Bedeutung hat; dort wo die einzelnen Kurven für $m = 1800$, $m = 900$ und $m = 450$ die Kurven mit adiabatischer Verbrennung schneiden, beginnt die Wärmeabgabe an das Bad. Bei den

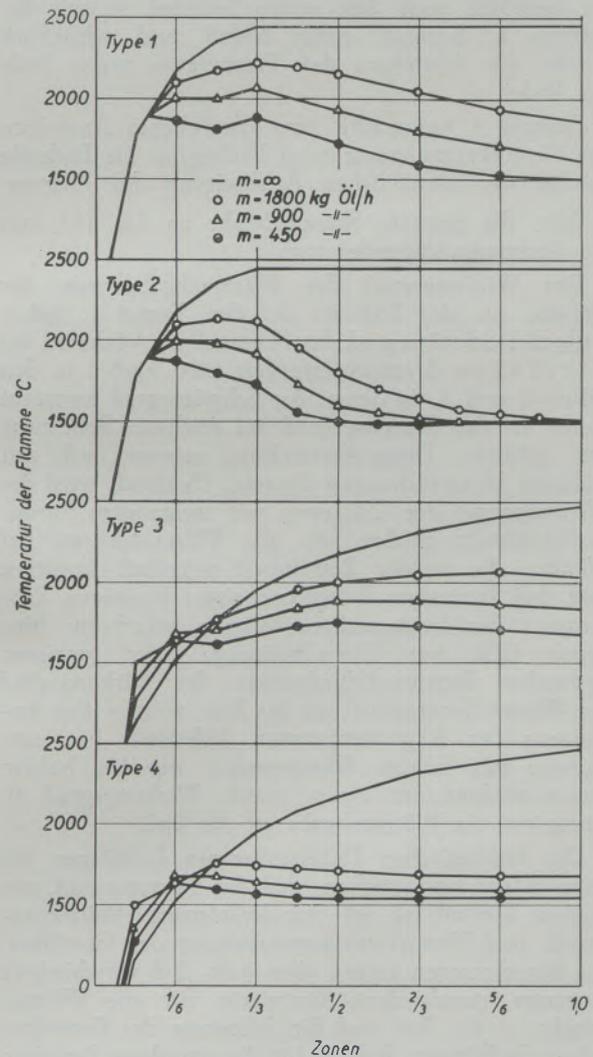


Abb. 3

Flammen 1 und 2 tritt nach Beendigung der Verbrennung (Ende erstes Wegdrittel) ein Abfall der Flammentemperatur ein, während sie bei den Flammen 3 und 4 mit langsamen Ausbrand unter den gewählten Verhältnissen etwa konstant bleibt; die Wärmeentwicklung durch Verbrennung und die Wärmeabgabe an das Gut halten sich etwa das Gleichgewicht.

Die zugehörigen Gewölbetemperaturen, die für die Haltbarkeit des Ofens von größter Bedeutung sind, ergeben sich nach der Berechnung wie folgt:

Flamme 1 verursacht ein Temperaturmaximum an der Gewölbe-Innenfläche nach etwa $\frac{1}{6}$ der Weglänge; nachher fällt die Gewölbetemperatur wegen des starken Absinkens des Schwärzgrades wieder ab.

Flamme 2 mit konstantem maximalen Emissionsvermögen führt zu einer noch höheren örtlichen Gewölbetemperatur nach dem ersten Drittel, dort wo die Verbrennung vollständig ist, während die Gewölbetemperatur später abfällt.

Flamme 3 zeigt eine niedrigere Temperaturspitze am Gewölbe nach dem ersten Sechstel, so wie bei Flamme 1, hernach einen Abfall und schließlich wieder ein Ansteigen der Temperatur gegen Ende des Bades.

Flamme 4 verursacht ein allmähliches Ansteigen der Gewölbetemperatur vom Badbeginn bis Badende zufolge der allmählichen Ausbreitung der Flamme.

Über die gesamte Wärmeabgabe an das Bad sagt die Rechnung folgendes aus:

Der Wirkungsgrad der Wärmeabgabe von der Flamme an das Bad ist bei den Typen 1 und 3 (fallender Schwärzgrad der Flamme) am höchsten bei mittleren Brennstoffmengen (900 kg/h); in den Fällen 2 und 4, in denen der Schwärzgrad konstant bleibt, ist der Wirkungsgrad bei stärkster Beheizung am größten. Diese Feststellung stimmt auch mit früheren Untersuchungen überein. Demnach wird der Wirkungsgrad der Ölflamme mit steigendem Brennstoffdurchsatz größer, da die Wärmeverluste der Wände, die in der Zeiteinheit praktisch konstant sind, bei intensiver Beheizung einen kleineren Prozentsatz der freigemachten Wärme aufzehren; hingegen fällt bei Überschreitung eines gewissen optimalen Brennstoffdurchsatzes der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung auf das Bad, zufolge des Ansteigens der Abgastemperatur. Jedenfalls hat eine Flamme mit hohem Schwärzgrad nur bei hohem Brennstoffdurchsatz einen guten Wirkungsgrad in Bezug auf die Wärmeabgabe an das Bad.

Die rechnerischen Untersuchungen bestätigen die alten Erfahrungstatsachen, daß das Flammenbild von großem Einfluß ist auf Stundenleistung, Wärmeverbrauch und Temperaturbeanspruchung des Gewölbes. Die Berechnungen zeigen aber auch, daß verschiedene Flammen verschiedene Bestwerte für die Wärmeabgabe an das Bad und die Schonung des Gewölbes haben. Es können deshalb für die einzelnen Perioden des Schmelzverlaufes die optimalen Betriebsbedingungen nur mittels verschiedener Flammenformen erreicht werden. Während der ersten Periode, d. h. während des Chargierens liegen kalte Schrottberge im Ofen und es kann keine Gefahr für das Gewölbe bestehen. Die Temperatur des Schrottes wird auch in der ersten Periode des Niederschmelzens 1500° nicht überschreiten. In dieser Periode spielt auch die Konvektion, die in die Berechnung nicht aufgenommen wurde, eine bedeutende Rolle. Während dieser ersten Periode sollte man eine Flamme vom Typus

2 einstellen, so daß die Verbrennung praktisch im ersten Drittel abläuft; eine solche Flamme würde die Bestwerte für Wärmeübertragung und Brennstoffausnutzung sichern. Leider kennt man heute noch kein Mittel, um beim vorzeitigen Ausbrand der Flamme noch ein konstantes hohes Emissionsvermögen über die restliche Weglänge aufrecht zu erhalten. Deshalb liegt in der Praxis die Wahl zwischen den Typen 1 und 4, also zwischen einer Flamme mit rascher Verbrennung und geringem mittlerem Schwärzgrad und einer Flamme mit verzögerter Verbrennung und kleinem Abfall des Emissionsvermögens. Am nächsten würde dem Idealbild eine Flamme mit Kohlenstaubkarburierung kommen, weil der Kohlenstaub bis zur Verbrennungsreife eine gewisse Flammenlänge benötigt und seine Karburierungswirkung auch dort zur Geltung kommt, wo die Gasflamme bereits vollkommen ausgebrannt ist.

Zwischen Ende Einsetzen und der ersten Probe liegt die Zeit, innerhalb welcher das Gewölbe auf maximale Temperatur kommt und die zulässige Steintemperatur örtlich überschritten werden kann. Gleichzeitig sollte während dieser Zeit, insbesondere nachdem der Einsatz flachgeschmolzen ist, mit maximalen Brennstoffdurchsatz gearbeitet werden, weil die Bedingungen für die Wärmeaufnahme durch das Gut bereits ungünstiger geworden sind. Wenn auf raschesten Schmelzvorgang während dieser Zeit Wert gelegt wird, sollte eine Flamme vom Typus 4 eventuell auch 3 die günstigste sein, und zwar bei hohem Brennstoffdurchsätzen. Will man hingegen auf beste Wärmeausnutzung während dieser Zeit Wert legen, so ist rasche Verbrennung und etwa mittlerer Brennstoffdurchsatz einzustellen. Die maximale Flammenlänge beim Typus 4 sollte jedoch nicht über $\frac{3}{4}$ der Badlänge ansteigen.

Während des Fertigmachens kommt es in den meisten Fällen nur darauf an, den Ofen auf Arbeitstemperatur zu halten. Die besten Flammen müssen daher jene sein, deren Temperaturen auf der ganzen Weglänge über 1500° liegen, also Flammen der Typen 3 und 4. Nach den rechnerischen Ergebnissen ist für diese Zeit verzögerter Ausbrand wichtiger als sehr hoher Schwärzgrad, denn nur bei allmählichem Ausbrand kann eine Beheizung aller Stellen des Bades erzielt werden. Bei raschem Ausbrand, der bei geringer Brennstoffmenge oft unvermeidbar ist, wird grundsätzlich eine schwächer leuchtende Flamme für diese Periode günstiger sein als eine sehr gut leuchtende, weil erstere sich mehr dem Typus 1 nähern wird, letztere hingegen mehr dem Typus 2.

Als interessante Folgerung aus diesen Untersuchungen wird vorgeschlagen, künftig bei automatischer Ofenkontrolle zwei Temperaturmeßstellen am Gewölbe vorzusehen, wobei der Meßwert der heißesten Stelle auf den Ölmenge-regler arbeitet, während der Differenzwert der beiden Temperaturmessungen die Energie des Ölstrahles regeln soll, weil diese Energie bekanntlich die Flammenstrahlung am stärksten beeinflusst.

Wenngleich die Berechnungen in erster Linie auf die Verhältnisse bei einem Silikagewölbe abgestellt

waren, können trotzdem wertvolle Schlüsse auf einen ganzbasischen Ofen gezogen werden. Bei einem generatorgasgefeuerten Ofen wird die Flammenausbildung wesentlich durch die Abmessungen des Kopfes bestimmt und sie kann vom Schmelzer nur innerhalb gewisser Grenzen beeinflußt werden.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei Ölöfen: Hier liegt es in der Hand des Schmelzers, das Flammenbild vollkommen zu verändern. Er wird während des Einschmelzens zur Erzielung einer hohen Produktion möglichst kurzflammige Verbrennung einstellen. Beim Silikagewölbe wird nun der Schmelzer gezwungen sein, diese Einstellung gegen Ende der Einschmelzperiode zu ändern und auf Flammenbilder gemäß 3 oder 4 überzugehen. Bei einem basischen

Gewölbe, das nicht sofort Merkmale einer Überhitzung zeigt, kann es hingegen sehr leicht vorkommen, daß auch weiterhin mit relativ kurzer und gut leuchtender Flamme gefahren wird, so daß eine starke Überhitzung des Gewölbes auftreten kann. Die von M. W. Thring vorgeschlagene automatische Regelung der Energie der Flamme könnte vielleicht in groben Grenzen auch von Hand aus durchgeführt werden; es wäre zur Kontrolle ein Schreibgerät für die Preßluftmenge anzuschalten und dem Schmelzer genau vorzuschreiben, ab einer gewissen Zeit vor dem vollständigen Aufschmelzen die Preßluftmenge zu reduzieren.

F. Bartu

FÜR DEN PRAKTIKER

Die Prüfung basischer Steine auf Temperaturwechselbeständigkeit, II.

Durch freundliche Mitteilung von J. W. Craig und L. Hodnett der Canadian Refractories Corp. Ltd., Montreal, ist es uns möglich geworden, eine frühere Veröffentlichung¹⁾, die sich auf die in Europa und den Vereinigten Staaten von Nordamerika benutzten Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester basischer Baustoffe bezog, durch die in Kanada verwendete Methode zu ergänzen.

Das kanadische Verfahren nach J. W. Craig

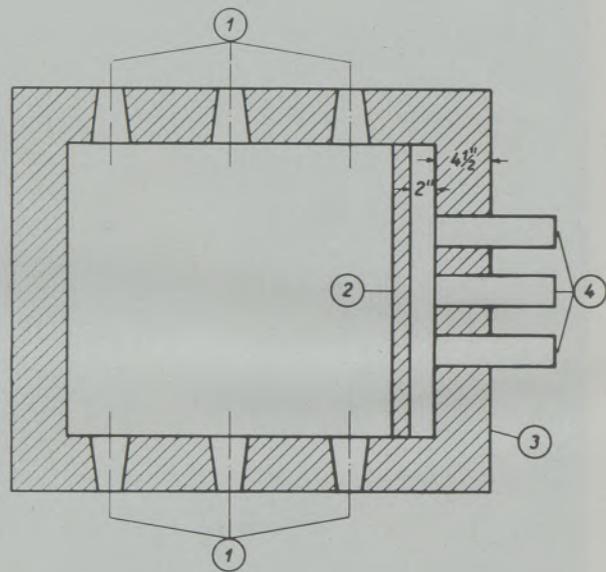
Zur Ausführung der Prüfung auf Temperaturwechselbeständigkeit werden ganze Normalsteine ($9 \times 4\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ oder 3 Zoll, 228.6 x 114.3 x 63.5 oder 76.2 mm) benutzt. Die Steine werden einseitig in einem später zu beschreibenden Ofen auf 1100°C erhitzt. Die Erhitzungsdauer beträgt 45 Minuten. Der Erhitzung folgt eine Kühlperiode von 15 Minuten, während welcher die Steine von einem Tischventilator mit Luft normaler Raumtemperatur angeblasen werden. Die Abschreckung erfolgt also in mäßig bewegter Luft von Raumtemperatur.

Nach dem Abschrecken wird der Stein nach seinem Aussehen beurteilt und alle Stücke, die durch eingetretene Ribbildung soweit gelöst sind, daß sie mit der Hand leicht weggenommen werden können, entfernt. Die Prüfung gilt dann als beendet, wenn der Stein am erhitzten Ende abbricht oder die für starke Temperaturwechselbeanspruchungen typische Absprengung der Ecken und Kanten des Steines eingetreten ist.

Bei der derzeit in Kanada gehandhabten Methode wird dieser Vorgang zehnmal wiederholt. Übersteht ein Stein zehn Abschreckungen, wird sein Aussehen beurteilt und durch Nachsetzen von 1 bis 4 Pluszeichen hinter der Zahl sein Zustand näher charakterisiert. So bedeutet dann ein Stein mit der Temperaturwechselbeständigkeit $10+$ einen solchen, der 10 Abschreckungen ausgehalten hat, aber schon starke Risse aufweist, während durch die Bezeichnung $10++++$ festgehalten wird, daß 10 Abschreckungen ohne nennenswerte Ribbildung oder Absprengungen überstanden wurden.

Die Prüfung wird in einem ölgefeuerten Ofen mit absteigender Flamme durchgeführt. In der Stirnwand dieses Ofens, die eine Stärke von $4\frac{1}{2}$ Zoll (114.3 mm) hat, sind Öffnungen vorgesehen, in die die Steine zur Prüfung eingeschoben werden. In einem Abstand von 2 Zoll (50.8 mm) von der feuerseitigen Oberfläche dieser Wand ist im Inneren des

Ofens eine Wand errichtet, an der die Prüftemperatur von 1100°C eingehalten und gemessen wird. Die zu prüfenden Steine werden derart eingeschoben, daß ihre feuerseitigen Enden einen Abstand von 2 Zoll (50.8 mm) von der im Ofen selbst errichteten Wand haben, also zur Feuerseite der Stirnwand bündig sind.



- ① Ölbrenner
- ② Spalling Wand
- ③ Stirnwand
- ④ Zu prüfende Steine 9" Normalformat

Bezüglich der Wahl der Prüftemperatur wurde folgendes festgestellt: Prüft man z. B. handelsübliche Magnesitsteine, deren geringe Temperaturwechselbeständigkeit eine gegebene Tatsache ist, bei nur 900°C , so können mit der kanadischen Methode bis zu 10 Abschreckungen erreicht werden. Es ist also bei nur 900°C gegenüber Steinen mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit kaum ein Unterschied feststellbar. Wird jedoch die Prüftemperatur auf 1100°C erhöht, überstehen handelsübliche Magnesitsteine nur 1—2 Abschreckungen. Es ist damit bei dieser Prüftemperatur die Möglichkeit gegeben, eindeutige Aussagen über die Temperaturwechselbeständigkeit der Prüfkörper zu machen.

Bei der beschriebenen kanadischen Methode handelt es sich um ein Verfahren, das die Widerstandsfähigkeit eines einzelnen feuerfesten Steins bei einseitiger Erhitzung feststellt. Demgegenüber gibt der

¹⁾ Radex-Rundschau 1951, S. 72.

amerikanische Paneltest die Widerstandsfähigkeit einer Wand bei einseitiger Erhitzung bzw. Abkühlung wieder. Bei der kanadischen Methode ist die Prüftemperatur so festgelegt, daß es bei basischen Steinen zu keiner Änderung der Textur und Struktur kommen kann, während bei der amerikanischen Methode (Prüftemperatur 1600° C) bereits Veränderungen im Stein möglich sind.

Bemerkenswert ist, daß die Beobachtungen, die bezüglich der Art der Ribbildung und Absprengungen bei der kanadischen Prüfmethode gemacht wurden, sich mit theoretischen Betrachtungen von F. H. Norton¹⁾ vollkommen decken. Es kommt bei einseitiger

rascher Erhitzung bzw. rascher Kühlung zur Ausbildung von Rissen, die, je nachdem die Beanspruchungen beim Erhitzen oder Abkühlen vorherrschen, zu Abbrechen der Ecken und Kanten und kappenförmigen Absprengungen oder zu Brüchen führen, die im rechten Winkel zur Oberfläche der Steine verlaufen.

Wir danken der Canadian Refractories Corp., Ltd., Montreal, insbesondere ihrem Technischen Direktor, Herrn J. W. Craig, für die Bewilligung, die Methode an dieser Stelle veröffentlichen zu dürfen, und dem stellvertretenden Direktor, Herrn L. Hodnett, für die Freundlichkeit, uns von dieser Methode eingehende Kenntnis vermittelt zu haben.

¹⁾ F. H. Norton, Refractories, 3. Aufl. 1949, S. 436.

LESERZUSCHRIFT:

Zum Artikel „Das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren“ von A. Pecorari

In dem Aufsatz „Das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren“ von A. Pecorari in Heft 4/5 vom Juni 1954 ist von dem Verfasser eingangs erklärt worden, daß die heute bekannten Roheisen-Gewinnungsverfahren, die auf der Anwendung von Koks-Elektrohoch- oder Niederschachtöfen beruhen, das Vorhandensein von stückigen Erzen und hochwertiger Koks Kohle zur Bedingung haben. Der Verfasser folgert hieraus, daß für die Verarbeitung von staubförmigen und Feinerzen und zweitklassigen Kohlenarten das Lubatti-Elektro-Reduktionsverfahren die richtige Ergänzung bildet.

Diese Tatsache mag unter gewissen Bedingungen zutreffen, wenn Elektroenergie preisgünstig zur Verfügung steht. Es ist aber ebenfalls bekannt, daß die Anwendung elektrischer Energie für Verhüttungsverfahren nur dann wirtschaftlich gestaltet werden kann, wenn sich die Kosten für 6 kWh günstiger als für 1 kg Kohle stellen.

Weiterhin ist bei den bekannten Elektro-Schacht- und Wannen-Öfen die offene Ofengicht oder die offene Ofenwanne gegenüber einem geschlossenen Ofensystem mit entsprechender Gasrückgewinnung oftmals von Nachteil.

Die Entwicklung, die inzwischen das thermische Niederschachtverfahren genommen und es derzeit zu einer gewissen Reife gebracht hat und die dieses Verfahren demnächst für den Großbetrieb einführungsbereit macht, ist daher im Zusammenhang mit den zahlreichen Veröffentlichungen über neuere Verhüttungsverfahren zu erwähnen, um dem technisch geschulten Leser einen vollständigen Überblick über die heute gegebenen Möglichkeiten zu verschaffen.

Das DEMAG - HUMBOLDT Niederschachtverfahren beruht u. a. auf der Verhüttung von staubförmigen und Feinerzen mit nicht verkokbaren Kohlen. Die Einzelkomponenten Erze, Kohlen und Zuschlagmaterialien werden unter Beimischung eines Bindemittels, das bei Verwendung gasreicher Kohlen aus dem Eigenentfall als Kondensationsprodukt in der Gasreinigung zurückgewonnen wird, zu Erz-Kohle-Mischbriketts verformt, die dann dem Niederschachtöfen aufgegeben werden.

Diese Briketts enthalten eine möllergerechte Zusammensetzung und sind wegen der großen Oberflächen einerseits und der innigen Anlagerung von Brennstoffteilchen an Erzteilchen andererseits sowie gleichermaßen auch wegen des im oberen Teil des Schachtes, in der sogenannten Schwelzone, sich bildenden Schwelkokes besonders reaktionsfreudig.

Mehrere Langzeitversuche in einem 15-t-Niederschachtöfen mit in- und ausländischen Erzen und Brennstoffen der unterschiedlichsten Zusammensetzung haben die Eignung des einstufigen Niederschachtöfenverfahrens erwiesen, so daß die Einführung des Verfahrens in den Großbetrieb in nächster Zeit zu erwarten ist.

Nähere Ausführungen über die erzielten Betriebsergebnisse aus Großversuchen von mehrwöchiger Dauer werden voraussichtlich in den nächsten Monaten auch in dieser Zeitschrift erfolgen.

Wir glauben es der Fachwelt schuldig zu sein, schon heute auf die im thermischen Niederschachtöfen gegebenen Verhüttungsmöglichkeiten, die eine Lücke in den bisher bekannten klassischen Verhüttungsverfahren zu schließen vermögen, hinzuweisen.“

H. Reinfeld.